

Kleine Koordinationszahlen
in alkalimetallreichen Übergangsmetallverbindungen:
Synthese und physikalische Eigenschaften

Inaugural-Dissertation
zur Erlangung des Doktorgrades
der Mathematisch-Naturwissenschaftlichen Fakultät
der Universität zu Köln

vorgelegt von

Oliver Fastje
aus Krefeld

Köln 2009

Berichterstattung: apl. Prof. Dr. Angela Möller
Prof. Dr. Gerd Meyer

Tag der mündlichen Prüfung: 26. Juni 2009

Die experimentellen Untersuchungen zur vorliegenden Arbeit wurden im Zeitraum von August 2006 bis Januar 2009 am Institut für Anorganische Chemie der Universität zu Köln unter Anleitung von apl. Prof. Dr. Angela Möller durchgeführt.

Meiner Doktormutter Prof. Dr. Angela Möller danke ich für die Unterstützung bei dieser Arbeit.

*„Ein Gelehrter in seinem Laboratorium ist nicht nur ein Techniker;
er steht auch vor den Naturgesetzen wie ein Kind vor der Märchenwelt.“*

Marie Curie

Kurzzusammenfassung

Aus den binären Oxiden konnte durch eine typische Festkörperreaktion $\text{Na}_{10}[\text{MnO}_3][\text{Mn}_3\text{O}_6]$ erstmals röntgenographisch phasenrein erhalten werden. Interessant ist diese Verbindung in Hinblick auf ihre Struktur motive und der magnetischen Eigenschaften. Mangan weist eine formale Oxidationsstufe von +2 auf. Es liegt für Mn^{II} eine ungewöhnlich kleine Koordinationszahl von C.N. 3 vor, die als $[\text{MnO}_3]^{4-}$ -Einheit wiedergegeben wird. Durch den geringen Abstand der Manganatome von zwei der aplanaren $[\text{MnO}_3]^{4-}$ -Einheiten wird ein $[\text{MnO}_3]_2$ -Dimer gebildet. Im zweiten Strukturmerkmal liegt eine Kondensation von drei $[\text{MnO}_4]$ -Tetraedern über eine gemeinsame Ecke zu Trimeren und Verknüpfung über Kanten der Zusammensetzung $\infty^2[\text{Mn}_3\text{O}_6]^{6-}$ vor. Durch Messung der magnetischen Suszeptibilität und der Magnetisierung konnten erste magnetische Wechselwirkungen innerhalb der Motive aufgeklärt werden.

Im Rahmen dieser Arbeit gelang es über eine Redoxreaktion die isotypen Verbindungen $\text{Na}_5[\text{CoO}_2][\text{CO}_3]$ und $\text{Na}_5[\text{NiO}_2][\text{CO}_3]$ röntgenographisch phasenrein herzustellen. Dies geschah über die Synthesevariante der Cadmiumoxid-Route. Cobalt und Nickel weisen eine formale Oxidationsstufe von +1 auf und besitzen eine Koordinationszahl von C.N. 2. Durch Untersuchungen in Hinblick auf die Abhängigkeit der Reaktivität der Oberfläche des eingesetzten Übergangsmetalls konnten von $\text{Na}_5[\text{CoO}_2][\text{CO}_3]$ Einkristalle in ausreichender Größe für die Röntgenabsorptionsspektroskopie erhalten werden. Die Ergebnisse der XAS untermauern das Vorliegen von Co^{I} . UV-VIS-Spektroskopie und AOM-Rechnungen sind im Einklang mit einem $^3\Pi_g$ -Grundzustand für $[\text{CoO}_2]^{3-}$. Dies konnte durch magnetische Messungen an $\text{Na}_5[\text{CoO}_2][\text{CO}_3]$ belegt werden.

Über eine Redoxreaktion als auch eine „klassische“ Festkörperreaktion konnte eine neue Verbindung, $\text{Na}_5[\text{FeO}_3](\text{OH})$, erhalten werden. Eisen hat eine formale Oxidationsstufe von +2 und weist eine Koordinationszahl der zwei kristallographisch unterscheidbaren Eisenatome von C.N. 3 auf. Es liegen isolierte aplanare $[\text{FeO}_3]$ -Einheiten vor. Mit Hilfe der IR-Spektroskopie konnte aufgeklärt werden, dass aufgrund schwacher Wasserstoffbrückenbindungen ein komplexes $\{[\text{Fe}_2\text{O}_3](\text{OH})_2\}^{6-}$ -Anion gebildet wird.

Durch Untersuchungen im System $\text{In}_2\text{O}_3/\text{M}/\text{O}$ mit $\text{M} = \text{Mn}, \text{Fe}, \text{Co}$ und durch thermodynamische Berechnungen in diesen Systemen konnte belegt werden, dass In_2O_3 in der Lage ist, Mn direkt zu MnO zu oxidieren. In_2O_3 wird zu In reduziert. Die Bildung einer Gasphasenspezies, In_2O , ist für den chemischen Transport verantwortlich und disproportioniert an kälterer Stelle der Reaktionsampulle in In und In_2O_3 (Mechanismus einer

Synproportionierungssublimation). Eine Oxidation der Übergangsmetalle Eisen und Cobalt konnte nicht beobachtet werden.

Bei einer Oxidation von Silber durch V_2O_5 wurde die neue Verbindung, $Cs_5[AgCl_2][CoCl_4]Cl_2$, erhalten. Mit Hilfe von Berechnungen im Rahmen des MAPLE-Konzepts kann die Koordinationszahl von Silber gegenüber Chloridliganden mit einer vergleichsweise, ungewöhnlich kleinen Koordination für Silber von C.N. 2 angegeben werden. Über die Strukturaufklärung hinausgehend wurden spektroskopische Untersuchungen (IR, UV-VIS) zur Charakterisierung der komplexen chromophoren Einheit durchgeführt.

Abstract

Na₁₀[MnO₃][Mn₃O₆] has been obtained via a typical solid state reaction from the binary oxides. This compound is interesting with respect to uncommon structural features and its magnetic behaviour. Manganese has an oxidation state of +2 and in the first structural motif an uncommon coordination number for Mn^{II} of 3. Two neighbouring [MnO₃]-units have short Mn-Mn contacts, which can be attributed to weak interactions being present. Magnetic measurements support the description of a dimeric unit, [Mn₂O₆]⁸⁻. The other structural feature is a layer of interconnected [MnO₄]-tetrahedra, ∞^2 [Mn₃O₆]⁶⁻, with intriguing magnetic properties related to the motif of a starlattice.

In the course of this work **Na₅[CoO₂][CO₃]** and **Na₅[NiO₂][CO₃]** were obtained by the CdO route as single materials according to the powder diffraction measurements. In both compounds the transition metal has the oxidation state +1 and shows a coordination number of 2. Single crystals of Na₅[CoO₂][CO₃] were obtained. These met the required size for x-ray absorption spectroscopy measurements. From the XAS experiment the oxidation state of +1 for cobalt could be confirmed. UV-VIS-spectroscopy and AOM calculations indicate the electronic ground state for Na₅[CoO₂][CO₃] as ³Π_g, which is in agreement of the magnetic susceptibility.

Redox reactions via the CdO route as well as by application of a typical solid state reaction the new compound, **Na₅[FeO₃](OH)**, has been synthesized. The oxidation state of iron is +2. The coordination number of the two crystallographic independent iron atoms is C.N. 3. The complex units are non-planar [FeO₃]⁴⁻-entities. Confirmation of OH⁻ present in this compound have been obtained from IR spectroscopy and further aspects concerning hydrogen bonding are discussed.

We have explored the system **In₂O₃ / M with M = Mn, Fe, Co**. Thermodynamical calculations confirm that In₂O₃ can oxidize Mn directly to MnO. In₂O₃ is reduced to indium metal. At high temperatures In₂O is formed by a synproportion. The mechanism of a chemical vapour transport applies to In₂O which disproportionates into In and In₂O₃ at a cooler part of the reaction ampoule. No oxidation of Fe and Co could be observed.

A new compound **Cs₅[AgCl₂][CoCl₄]Cl₂** with a low coordination number of silver was obtained from a redox reaction of V₂O₅ with Ag in the presence of chloride fluxes. The complex ions, [CoCl₄]²⁻ and [AgCl₂]⁻, have been subject to spectroscopic investigation in the UV-VIS and IR part of the electromagnetic spectrum.

1. Inhalt

1.	Inhalt.....	1
2.	Einleitung	3
3.	Allgemeiner Teil	5
3.1	Arbeiten unter inerten Bedingungen	5
3.2	Röntgenbeugungsmethoden zur Strukturaufklärung.....	7
3.2.1	Röntgenbeugungsmethoden für die Strukturlösung.....	8
3.2.1.1	Direkte Methoden.....	8
3.2.1.2	Differenzfouriersynthese und Parameterverfeinerung	9
3.2.1.3	Intensitätsmessungen an Einkristallen	9
3.2.1.4	Absorptionskorrektur	10
3.2.1.5	Pulverdiffraktometrie	11
3.3	Überprüfung der Kristallstruktur.....	11
3.3.1	Berechnung des Madelung-Anteil der Gitterenergie	12
3.4	Spektroskopische Untersuchungen	15
3.4.1	IR-Spektroskopie.....	15
3.4.2	UV-VIS-Spektrometrie	16
3.4.3	EDX, Röntgenfluoreszenzanalyse.....	18
3.4.4	ESR, Elektronenspinresonanzspektroskopie.....	18
3.4.5	XAS, Röntgenabsorptionsspektroskopie.....	19
3.4.6	Magnetische Messungen	20
3.4	Geräte und Materialien.....	22
4.	Spezieller Teil	25
4.1	$\text{Na}_{10}\text{Mn}_4\text{O}_9 \equiv \text{Na}_{10}[\text{MnO}_3][\text{Mn}_3\text{O}_6]$	27
4.1.1	Synthese von $\text{Na}_{10}\text{Mn}_4\text{O}_9$	28
4.1.2	Beschreibung der Kristallstruktur von $\text{Na}_{10}[\text{MnO}_3][\text{Mn}_3\text{O}_6]$	30
4.1.3	Magnetische Untersuchungen an $\text{Na}_{10}[\text{MnO}_3][\text{Mn}_3\text{O}_6]$	34
4.2	$\text{Na}_5[\text{MO}_2][\text{CO}_3]$ mit $\text{M} = \text{Co}, \text{Ni}$	42
4.2.1	Synthesevarianten zur Darstellung röntgenographisch phasenreiner Proben von $\text{Na}_5[\text{MO}_2][\text{CO}_3]$ mit $\text{M} = \text{Co}, \text{Ni}$ mit einer Bemerkung zur Reaktivität.....	42
4.2.2	Beschreibung der Kristallstruktur von $\text{Na}_5[\text{MO}_2][\text{CO}_3]$ mit $\text{M} = \text{Co}, \text{Ni}$	46
4.2.3	Spektroskopische Eigenschaften von $\text{Na}_5[\text{CoO}_2][\text{CO}_3]$	47
4.2.4	Röntgenabsorptionsspektroskopie (XAS) an $\text{Na}_5[\text{CoO}_2][\text{CO}_3]$	56

4.3	Das ternäre System Na/Fe/O	59
4.3.1	Synthese im System Na/Fe/O.....	60
4.3.2	Allgemeine Synthese.....	62
4.3.3	$\text{Na}_5[\text{FeO}_3](\text{OH})$	63
4.3.4	Synthese von $\text{Na}_5[\text{FeO}_3](\text{OH})$	64
4.3.5	Kristallstruktur von $\text{Na}_5[\text{FeO}_3](\text{OH})$	64
4.3.6	$\beta\text{-Na}_3\text{FeO}_3$	76
4.3.7	Darstellung von $\beta\text{-Na}_3\text{FeO}_3$	76
4.3.8	Kristallstruktur von $\beta\text{-Na}_3\text{FeO}_3$	76
4.3.9	$\text{Na}_4(\text{Si,Fe})\text{O}_4 \equiv \text{Na}_4(\text{Si}_{0,96}\text{Fe}_{0,04})\text{O}_4$	80
4.3.10	Synthese von $\text{Na}_4(\text{Si}_{0,96}\text{Fe}_{0,04})\text{O}_2$	80
4.3.11	Kristallstruktur von $\text{Na}_4(\text{Si}_{0,96}\text{Fe}_{0,04})\text{O}_4$	81
4.4	Indiumoxid als Oxidationsmittel.....	84
4.4.1	Synthese in den Systemen $\text{In}_2\text{O}_3/\text{M}$ mit $\text{M} = \text{Mn, Fe, Co}$	84
4.4.2	Diskussion der Ergebnisse	86
4.4.3	Transportreaktion im System $\text{In}/\text{Mn}/\text{O}$	94
4.4.4	Schlussbemerkung zum System $\text{In}_2\text{O}_3/\text{M}$ mit $\text{M} = \text{Mn, Fe, Co}$	96
4.5	$\text{Cs}_5\text{AgCoCl}_8 \equiv \text{Cs}_5[\text{AgCl}_2][\text{CoCl}_4]\text{Cl}_2$	98
4.5.1	Synthese von $\text{Cs}_5[\text{AgCl}_2][\text{CoCl}_4]\text{Cl}_2$	98
4.5.2	Kristallstruktur von $\text{Cs}_5[\text{AgCl}_2][\text{CoCl}_4]\text{Cl}_2$	99
4.5.3	MAPLE-Berechnungen an $\text{Cs}_5[\text{AgCl}_2][\text{CoCl}_4]\text{Cl}_2$	111
4.5.4	Spektroskopie an $\text{Cs}_5[\text{AgCl}_2][\text{CoCl}_4]\text{Cl}_2$	112
5	Zusammenfassung und Ausblick	115
5.1	$\text{Na}_{10}[\text{MnO}_3][\text{Mn}_3\text{O}_6]$	115
5.2	$\text{Na}_5[\text{MO}_2][\text{CO}_3]$ mit $\text{M} = \text{Co, Ni}$	116
5.3.	$\text{Na}_5[\text{FeO}_3](\text{OH})$	117
5.3	Indiumoxid als Oxidationsmittel.....	118
5.4	$\text{Cs}_5[\text{AgCl}_2][\text{CoCl}_4]\text{Cl}_2$	119
6	Anhang	121
7	Verzeichnisse	123
8	Literatur	127

2. Einleitung

Oxidische Festkörper sind schon immer ein wichtiger Bestandteil von Prozessen in der Alchemie gewesen. Bei der Suche nach dem „Stein der Weisen“ entdeckte Friedrich Böttger (1682-1719) das Porzellan um 1704 n. Chr. wieder. Bestandteile sind u.a. Silicate, die neben anderen Oxiden zur Produktion verwendet werden.

Gläser, die als starre Schmelzen angesehen werden können, sind schon seit Jahrhunderten in Gebrauch und bestehen zum größten Teil aus SiO_2 , und Erreichen unter Zugabe von anderen Oxiden eine mannigfaltige Art. Bei Zugabe von TiO_2 und PbO_2 entsteht z. B. Emaille.

Im heutigen, so genannten elektronischen Zeitalter sind Übergangsmetalloxide nicht mehr wegzudenken und bestimmen somit unseren Alltag. Besonders beliebt sind Oxide in der Elektronik. Dies liegt zum einen an der großen Elektronegativität der Sauerstoffatome und zum anderen an der relativ leichten Synthetisierbarkeit zu ternären wie quarternären Phasen. Metalloxide sind praktikabel in der Handhabung und sie sind belastbar in Hinsicht auf Temperaturänderungen und mechanische Beanspruchung. Andererseits steht ein breites Spektrum von Strukturen der Übergangsmetalloxide zur Verfügung, die zu Ordnungs- und Unordnungsphänomenen und damit zur Anwendbarkeit in der Elektronik führen.

Die Spinordnung innerhalb von Metalloxiden führt zu wichtigen Anwendungen in der Spintronik; so nutzen Leseköpfe von Festplattenlaufwerken den Spin des Elektrons ^{[1], [2], [3]}. Die Prozessoren von Computern basieren auf den Halbleitereigenschaften von Silicium, so wird SiO_2 in Kondensatoren von Recheneinheiten der modernen Computer als Isolator material genutzt. Jedoch lässt uns die begrenzte Leistungsfähigkeit dieses Materials an die Grenzen der Rechenleistungen der immer schneller werdenden CPUs stoßen ^[4].

Die piezoelektrische Eigenschaft von $\text{Pb}(\text{Zr},\text{Ti})\text{O}_3$ ^[5] ist z. B. für die Medizin als Ultraschallsender und -empfänger in Verwendung. Damit lassen sich qualitativ hervorragende Ultraschallbilder von Ungeborenen aufnehmen, s. Abbildung 1.

Eine weitere Eigenschaft ist die Ferroelektrizität. Multiferroische Materialien werden durch oxidische Schichtsysteme gebildet. Ein weiteres Phänomen ist die Hochtemperatursupraleitung, die erstmals in $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-8}$ ^[6] festgestellt wurde. So waren schon 2005 über 4000 supraleitende Systeme in den USA in Betrieb ^[7]. Im SQUID-Magnetometer z. B. werden supraleitende Spulen eingesetzt, um das magnetische Verhalten von Verbindungen zu untersuchen.



Abbildung 1 Ultraschallbild eines Babys im Mutterleib, aufgenommen mit Hilfe von Ultraschallsendern und Empfängern aus $\text{Pb}(\text{Zr,Ti})\text{O}_3$. Digital Bearbeitet. (Quelle: GE Healthcare Technologies und ^[4]).

So ist in den meisten Übergangsmetalloxiden das Metall von vier und sechs Liganden in Form eines Tetraeders bzw. eines Oktaeders umgeben. Schrumpft man nun die Koordinationszahl des Übergangsmetalls gegenüber von Sauerstoffatomen, ergeben sich so möglicherweise neue Zustände. Der Zugang zu solchen Verbindungen bedarf einer speziellen und gezielten Synthese.

Ein weiteres prominentes Beispiel eines wichtigen Metalloxids ist Indiumoxid. In_2O_3 mit einer Dotierung von ungefähr 10% Zinn(IV)oxid (SnO_2) führt zum so genannten ITO (Indiumtinoxide) ^[8]. Dieses wird vor allem in der Herstellung von transparenten Stromleitern bzw. Elektroden in Flüssigkeitskristallbildschirmen oder Touchscreens verwendet; kein Handy oder Flachbildschirm würde ohne funktionieren. Weitere interessante magnetische Eigenschaften können durch einen Eintrag von Eisen und/oder Mangan in In_2O_3 erzielt werden ^[9].

3. Allgemeiner Teil

3.1 Arbeiten unter inerten Bedingungen

Durch die extreme Hydrolyseempfindlichkeit als auch die Oxidationsanfälligkeit der vorwiegend eingesetzten Edukte und Produkte, ist es notwendig, unter inerten Bedingungen zu arbeiten. Die Probenpräparation fand fast ausschließlich in einem Handschuhkasten der Firma M. Braun unter dem Inertgas Argon statt (Abb. 2). Durch stetiges Umwälzen der Argonatmosphäre wird diese mit Hilfe von Filtern ständig gereinigt und von Sauerstoff und Wasser befreit. Im Regelbetrieb sind O_2 und $H_2O < 1$ ppm.

Ausgestattet ist der Handschuhkasten mit einer Präzisionswaage (Sartorius) und einem Auflichtmikroskop, welches auf polarisiertes Durchlicht umschaltbar ist.



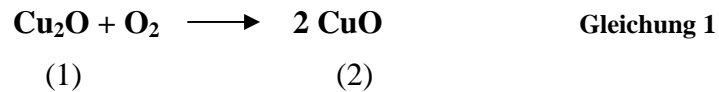
Abbildung 2 Handschuhkasten der Firma MBraun, Laborausstattung.

Die Umsetzungen der Edukte erfolgen nach innigem Verreiben in einer Achatreibschale in einem verschließbaren Silbertiegel (Eigenbau) oder in Glas oder Kieselglasampullen. Zum Schutz vor Hydrolyse und Oxidation werden die Silbertiegel zusätzlich an einer Schutzgasapparatur in Duran- oder Kieselglas unter Vakuum oder Argon, je nach Reaktionstemperatur, eingeschmolzen, (Abbildung 3).



Abbildung 3 links Silbertiegel, rechts Kieselglasampulle mit eingeschweißtem Tiegel.

Vorgetrocknet wird das Schutzgas über mehrere Trockentürme die mit Silicagel, Kaliumhydroxid, Molekularsieb und Phosphorpentoxid auf Bimsstein befüllt sind. Mögliche Verunreinigungen durch Sauerstoff im Argon werden durch einen BTMS-Turm gereinigt. Dieser besteht aus Cu_2O und wird bei Temperaturen um $T = 493 \text{ K}$ betrieben. Nach:



wird Argon von Sauerstoff befreit. Als sichtbarer Indikator fungiert Kupferoxid selbst, (1) ist schwarz, (2) grün (vgl. Abb.4).

Die Ummantelung der Silberampullen geschieht nach mehrmaligem Ausheizen, Evakuieren und Spülen mit Argon der Glasrohre an der Vakuumlinie mit Hilfe eines „Quickfits“. Das „Quickfit“ besteht aus einem Verbindungsschliff mit Hahn (1q), einem Dichtungsring (2q) und Gewinding (3q). Durch (2q) und (3q) wird das Glasrohr im „Quickfit“ fixiert und kann so unter Inertgas oder Vakuum verjüngt und abgeschmolzen werden, vgl. Abb 4.

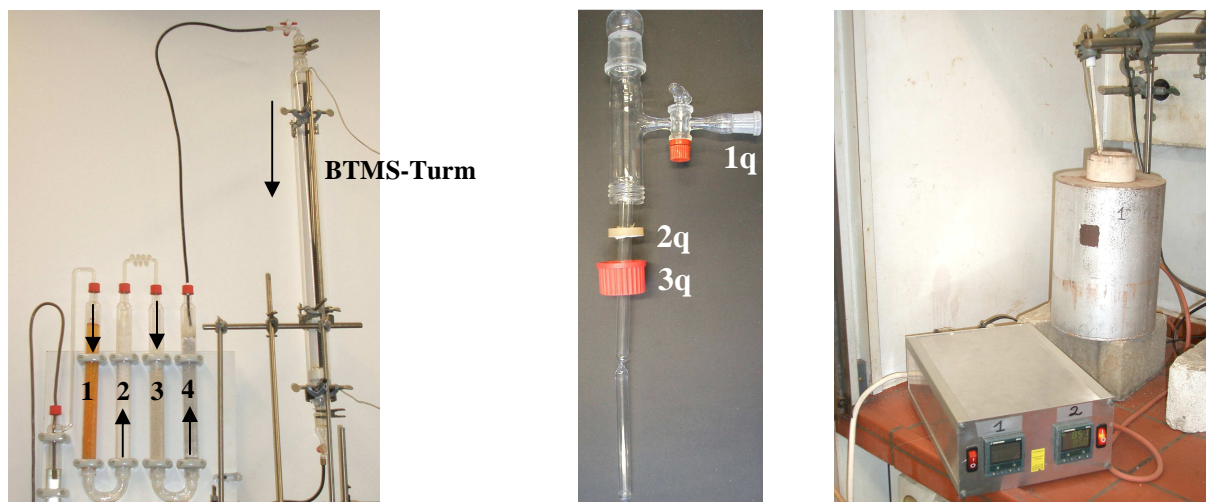


Abbildung 4 Links: Trockenkolonnen: 1 Silicagel, 2 KOH, 3 Molsieb, 4 P_2O_5 auf Bimsstein. Pfeile kennzeichnen den Lauf von Argon. **Mitte:** „Quickfit“. **Rechts:** Ofen mit Regler.

Die eigentliche Reaktion findet meist in einem stehenden Röhrenofen (Eigenbau) statt. Dieser fasst bis zu sechs Reaktionsampullen und wird üblicherweise in einem Schritt von Raumtemperatur auf 523 K geheizt, danach individuell auf eine festgelegte Reaktionstemperatur gebracht, und mit einer ebenso individuell eingestellten Kühlrate wieder auf 523 K gebracht und dann der Ofen ausgeschaltet.

Nach dem entfernen der Glasummantelung wird der Reaktionscontainer in der Handschuhbox geöffnet und unter dem Mikroskop gesichtet. Die weitere Präparation für analytische Untersuchungen erfolgt ebenfalls im Handschuhkasten.

3.2 Röntgenbeugungsmethoden zur Strukturaufklärung

Kristalline Festkörper bestehen aus Atomen, die sich durch Translationssymmetrie dreidimensional periodisch im Raum anordnen. Eine Beschreibung im reziproken Raum lässt so ein Atomgitter entstehen. An den sich dadurch bildenden Netzebenenscharen mit dem Abstand d , können Beugung und Interferenz durch auftreffende Strahlung auftreten, deren Wellenlänge im Bereich der interatomaren Abstände der Atome dieses Gitters liegt. Die Beugungsintensität ist maximal, wenn die Bragg'sche-Gleichung erfüllt ist:

$$n\lambda = 2d_{hkl} \sin \theta$$

mit n = Beugungsordnung, λ = eingestrahlte Wellenlänge, d_{hkl} = Netzebenenabstand, θ = Bragg'scher Beugungswinkel.

Grundlage hierfür ist der von Laue und Bragg beschriebene Zusammenhang zwischen Anordnung von Streuzentren (Atomen) und der Intensität der an ihnen gebeugten Strahlung. Gegeben ist dies durch:

$$I_0(hkl) \propto |F_0(hkl)|^2$$

Die Intensität der gebeugten Strahlung ist proportional der Anzahl der Elektronen, also der Elektronendichte des Atoms. Beschrieben wird dieser Zusammenhang durch den Atomformfaktor f_i , für jedes Atom i . In Phase ist die gebeugte Strahlung, wenn sie auf Atome mit äquivalenten Positionen trifft, während bei anderen Positionen Phasenverschiebung auftritt. Die Phasenverschiebung ist abhängig von den Koordinaten x_i, y_i, z_i des Atoms. Die Summe aus den Phasenverschiebungen ist durch

$$F'(hkl) = \sum_i f_i \exp\{2\pi i(hx_i + ky_i + lz_i)\}$$

gegeben, mit x_i, y_i, z_i = Koordinaten des Atoms i sowie h, k, l = Miller'sche Indizes, f_i = Atomformfaktor des Atoms i und $F'(hkl)$ = Strukturfaktor ohne thermische Auslenkung.

Da sich die Atome in ständiger thermischer Bewegung befinden, muss die Schwingung im Strukturfaktor berücksichtigt werden. Damit ergibt sich für die mittlere isotrope Auslenkung:

$$F(hkl) = \sum_i f_i \exp\{2\pi i(hx_i + ky_i + lz_i)\} \exp\left(-8\pi^2 U_{iso,i} \frac{\sin^2 \theta}{\lambda^2}\right)$$

Betrachtet man die Auslenkung anisotrop folgt:

$$F(hkl) = \sum_i f_i \exp\{2\pi i(hx_i + ky_i + lz_i)\} \exp\left(-B_j \frac{\sin^2 \theta}{\lambda^2}\right) = \sum |F(hkl)| \cdot \exp(i\phi)$$

mit B_j = Debye-Waller-Temperaturfaktor des Atoms i , θ = Bragg'scher Beugungswinkel und $|F(hkl)|$ = Strukturamplitude. Hier ist der koordinatenabhängige Teil zur „Phase“ zusammengefasst.

Rückschlüsse auf das vorhandene Kristallsystem und die Symmetrieelemente kann man durch die systematischen Auslöschungsbedingungen ziehen.

Bei der Umrechnung der gemessenen Intensitäten der Amplituden kann nur deren Betrag ermittelt werden, wodurch die Phaseninformation und der direkte Zugang zu den Ortsparametern verloren geht. Eine Möglichkeit zur Strukturlösung stellen die „Direkten Methoden“ dar.

3.2.1 Röntgenbeugungsmethoden für die Strukturlösung

3.2.1.1 Direkte Methoden

Aufgrund der beobachteten Reflexintensitäten kann mit Hilfe der Fourierdarstellung ein Vorschlag über Phasenwinkel und Vorzeichen der Strukturamplituden getroffen werden. Es wird dafür auf statistische Gesetzmäßigkeiten zwischen Millerschen Indizes zurückgegriffen. Vorschläge für Lageparameter werden mit Hilfe von SHELXS-97 ^[10] erarbeitet. So entsteht ein Lösungsansatz in der Regel für die Anordnung der schwersten Atome.

3.2.1.2 Differenzfouriersynthese und Parameterverfeinerung

Da jetzt die Ortskoordinaten der schwersten Atome durch direkte Methoden angenommen sind, werden nun die Lagen weiterer Atome durch die Differenz-Fouriersynthese festgelegt. Verfeinert werden die Atomlagen und die Temperaturfaktoren durch das Programm SHELXL-97 ^[11] nach der Methode der kleinsten Fehlerquadrate. Die Qualität eines Strukturmodells wird aufgrund der Gütefaktoren ermittelt, der „R-Wert“ (Residual-Wert) ist definiert durch:

$$R = \frac{\sum \| |F(hkl)_{ber.}| - |F(hkl)_{beob.}| \|}{\sum |F(hkl)_{beob.}|}$$

Der Wichtungsfaktor w berücksichtigt die Fehler der experimentellen Messung durch:

$$w = \frac{k}{\sigma^2 [F(hkl)]}$$

Daraus ergibt sich als gewichteter R-Wert R_w :

$$wR2 = \frac{\sqrt{\sum w (F(hkl)_{ber.}^2 - F(hkl)_{beob.}^2)^2}}{\sqrt{\sum w (F(hkl)_{beob.}^2)^2}}$$

Der „Goodness-of-Fit“-Parameter sollte möglichst nahe bei 1 liegen und ist definiert durch:

$$Goof = \sqrt{\frac{\sum w (F_{beob.}^2 - F_{ber.}^2)^2}{m - n}}$$

mit m = Zahl der Reflexe und n = Zahl der Parameter.

3.2.1.3 Intensitätsmessungen an Einkristallen

Im Argon-Handschuhkasten werden zur Aufnahme von Intensitätsdatensätzen unter dem Polarisationsmikroskop geeignete Einkristalle ausgewählt und in eine Glaskapillare

gebracht. Diese wird mit Wachs verschlossen und außerhalb des Handschuhkastens mit einem Mikrobrenner zugeschmolzen. Zur Qualitätsprüfung wird eine stehende Laueaufnahme angefertigt.

Mit Hilfe eines *Imaging Plate Diffraction Systems (IPDS)*, Firma STOE & Cie.) werden röntgenographische Aufnahmen eines Einkristalls angefertigt. Das Gerät besitzt eine Bildplatte, deren röntgensensitive Komponente aus einer Schicht Bariumfluorid, dotiert mit zweiwertigem Europium besteht (BaBrF/Eu^{2+}). Die am Einkristall gebeugten Strahlen treffen auf diese Schicht, werden durch angeregte Eu^{2+} -Ionen „gespeichert“ und anschließend von einem Helium/Neon-Laser zur Photonenemission angeregt und somit ausgelesen. Die Intensitätswerte können dann digital verarbeitet werden.

Gemessen wurde für diese Arbeit meist an einem IPDS-I-Diffraktometer. Hier dreht sich der Kristall um eine Längsachse mit $\varphi = 0^\circ$ und $\omega \approx 0 - 250^\circ$.

3.2.1.4 Absorptionskorrektur

Durch Absorption der Röntgenstrahlung innerhalb des Kristalls durch Schweratome wird die Intensität des Strahls abgeschwächt. Diese Effekte wachsen ungefähr mit der vierten Potenz der Ordnungszahl der absorbierenden Atome und der 3. Potenz der Wellenlänge der Röntgenstrahlung an. Kristallgröße und -habitus sind entscheidend bei der Frage, ob eine Korrektur nötig ist. Bei nahezu kugelförmigen Kristallen kann darauf verzichtet werden.

In Rahmen dieser Arbeit wurde eine numerische Absorptionskorrektur^[12] durchgeführt, und dabei die Gestalt des Kristalls mit dem Programm X-Shape^[13] optimiert. Die Optimierung erfolgt unter Betrachtung von symmetrieäquivalenten Reflexen, die im Datensatz teilweise mehrfachbestimmt sind, sowie der räumlichen Lage des Kristalls auf dem Goniometerkopf. Abweichungen in den jeweiligen Intensitäten können auf diese Weise mit der Kristallgestalt in Beziehung gebracht werden. Anschließend wird das erhaltene Polyeder bezüglich seiner Flächen und deren Abstand zum Kristallmittelpunkt optimiert. Somit können auf Absorptionseffekte zurückzuführende Diskrepanzen der entsprechenden mehrfach indizierten Reflexe und Friedelpaare minimiert werden. Abschließend wird eine Datenreduktion durchgeführt, die zur Anzahl der beobachteten Reflexe führt.

3.2.1.5 Pulverdiffraktometrie

Nach der Sichtung der Probe unter dem Mikroskop wird der komplette Ansatz oder jeweils Teile, wenn mechanisch zu trennen, unter Schutzgas in der Achatreischale innig verrieben, in ein Kapillarenröhrchen mit dem Durchmesser von $d = 0,3 \text{ mm}$ überführt und dieses außerhalb der Handschuhbox mit einem Mikrobrenner verschlossen.

Die Grundlage der Pulverdiffraktometrie liegt in der Tatsache begründet, dass in einer Pulverprobe immer genügend Mikrokristallite solch eine statistische Orientierung aufweisen, dass für einige Netzebenenscharen die Bragg'sche Bedingung erfüllt ist. Während der Messung wird ein festgelegter Winkelbereich abgefahren, und ein Detektor registriert die Intensität der gebeugten Strahlung von den zufällig in Reflexionsstellung befindlichen Netzebenenscharen der Kristallite. Als Detektor wird meist eine Bildplatte verwendet, jedoch kann auch ein Scintillationszählrohr Gebrauch finden. Die hier verwendeten Geräte sind von Stoe & Cie (Cu-K_α -Strahlung) und von Huber (Mo-K_α -Strahlung). Ausgewertet werden die Diffraktogramme mit Hilfe des Programms WinXPOW^[14], mit dem ein Datenbankenvergleich, Gitterkonstantenverfeinerung und Simulationen von theoretischen Diffraktogrammen aus Einkristalldaten möglich ist.

3.3 Überprüfung der Kristallstruktur

Ist der Güte-Wert (R1) einer Struktur kleiner als 10%, so kann der Strukturvorschlag als sinnvoll angenommen werden. Der interne R-Wert ist ein Kriterium für die „richtige“ Wahl der Raumgruppe jedoch muss der Strukturvorschlag noch mit weiteren Methoden und Berechnungen untermauert werden. Dazu gehört für die Strukturchemie:

- Überprüfung interatomarer Abstände und Winkel
- Übereinstimmung des Volumens der Elementarzelle mit dem Volumen, welches aus den „Biltz'schen Volumeninkrementen“ bestimmt werden kann
- Vergleich der gemessenen Pulverdaten mit einem aus Einkristalldaten simulierten Diffraktogramm
- Berechnung des Madelunganteils der Gitterenergie, Vergleich mit ähnlichen Verbindungen, insbesondere den binären Komponenten

Und für weitere Analytik von Verbindungen, nicht unbedingt die Struktur betreffend:

- Infrarot- und Raman-Spektren
- UV-VIS- Spektren

Diese gehören zu lokalen spektroskopischen Methoden, und die Punktlagen können überprüft werden.

3.3.1 Berechnung des Madelung-Anteil der Gitterenergie

Aus der Nullpunktenergie E_0 , die sich aus der Quantentheorie ergibt, der anziehenden Dispersionskraft (Londonsche Kraft) E_D , der Abstoßungskraft (Bornsche Abstoßungsenergie) E_A und der elektrischen Coulombenergie E_C , setzt sich die Gitterenergie eines Festkörpers zusammen:

$$\begin{aligned}
 E &= -N_A \sum (E_0 + E_A + E_D + E_C) \\
 &= -N_A \sum \left(\frac{9}{8} h\nu_{\max} \right) + (-C_{ij} r_{ij}^{-6}) + (B_{ij} \exp(-\alpha_{ij} r_{ij})) + \left(\frac{q_i q_j e^2}{4\pi\epsilon_0 r_{ij}} \right)
 \end{aligned}$$

In ionischen Verbindungen wird der Hauptanteil der Gitterenergie aufgrund der starken elektrostatischen Wechselwirkungen von der Coulombenergie bestimmt. Eine entscheidende Rolle spielt hierbei die Koordination des einzelnen Ions in der Verbindung, und geht als **Madelung-Faktor (MF)** ein, der zur Berechnung der Coulombenergie verwendet wird:

$$E = -N_A \sum \left(E_0 + E_A + E_D + E_C + \frac{MF \cdot f(z_i) \cdot e^2}{R_{KA} \cdot 4\pi\epsilon_0} \right)$$

mit	MF	Madelung-Faktor
	$f(z_i)$	Funktion der Ladung der Ionen
	N_A	Avogadrozahl
	e	Elementarladung
	ϵ_0	Dielektrizitätskonstante
	R_{KA}	kürzester Abstand zwischen einem Kation und einem Anion

Der Madelung-Faktor kann als Summe von Teilbeträgen (**partielle Madelung Faktoren, PMF**), die den verschiedenen Ionen in der Elementarzelle zugeordnet werden, betrachtet werden. Es gilt dann für die Verbindungen des Typs A_mB_n :

$$MF(A_mB_n) = \sum_{j=1}^{j=j} m_j \cdot PMF(A_j) + \sum_{k=1}^{k=k} n_k \cdot PMF(B_k)$$

mit $m_j = z_j/Z$

$n_k = z_k/Z$ $Z =$ Anzahl der Formeleinheiten pro Elementarzelle

A_j Atomsorte A auf der Lage mit der Zähligkeit z_j

B_k Atomsorte B auf der Lage mit der Zähligkeit z_k

Die Summe aller vorherrschenden Wechselwirkungen eines einzelnen Ions mit allen anderen Ionen ergibt den Madelunganteil der Gitterenergie. Summiert man die Madelunganteile aller Ionen, die in der Struktur vorhanden sind, so erhält man den Coulomb-Anteil der Gitterenergie.

Die Berechnung des Madelunganteils der Gitterenergie (**Madelung Part of Lattice Energy, MAPLE**) wird mit Hilfe des Programms MAPLE v.4.0^[15] ausgeführt. Dazu wird ein von Hoppe entwickeltes Konzept^[16] als Grundlage zur Berechnung der Coulomb-Wechselwirkung der einzelnen, in einer Struktur vorhandenen Ionen genommen. Als Erstes wird ein fiktiver Ionenradius (**Fictive Ionic Radii, FIR**) berechnet^[17].

Der FIR ergibt sich aus:

$$FIR = (h \rightarrow i)_j = d(h \rightarrow i)_j \frac{R(h)}{R(h) + R(i)}$$

wobei hier $d(h \rightarrow i)$ der Abstand zwischen einem Atom der Sorte h und einem der Sorte i ist. $R(h$ bzw. $i)$ sind die Ionenradien der Atome nach Shannon^[100], bezogen auf $r(O^{2-}) = 140$ pm bei 6-facher Koordination.

Bezieht man die atomaren Abstände auf ein willkürlich festgelegtes Ion h , so lassen sich die größer werdenden Abstände durchnummerieren. Mit $n(h \rightarrow i)_j =$ Häufigkeit des jeweiligen Abstandes, lässt sich ein gewichteter **Mean Effective Ionic Radius (MEFIR)** definieren^[17]:

$$MEFIR(h) = \frac{\sum_i \sum_{j=1}^{\infty} FIR(h \rightarrow i)_j \cdot n(h \rightarrow i) \cdot \exp \left[1 - \left(\frac{FIR(h \rightarrow i)_j}{FIR(h \rightarrow i)_1} \right)^6 \right]}{\sum_i \sum_{j=1}^{\infty} FIR(h \rightarrow i)_j \cdot \exp \left[1 - \left(\frac{FIR(h \rightarrow i)_j}{FIR(h \rightarrow i)_1} \right)^6 \right]}$$

Selbst in einfachen Verbindungen wie TiO_2 , in dem kurze O-O-Abstände vorliegen, zeigt sich, dass obenstehende Rechnung fehlerhaft ist. Eine Korrektur erfolgt z. B. so, dass zunächst 1MEFIR für den kürzesten Abstand berechnet und eine Konvergenzreihe angeschlossen wird. Auf ähnlichem Weg lässt sich eine effektive Koordinationszahl (**Effective Coordination Number, ECoN**) bestimmen ^[16]:

$${}^1ECoN(h \rightarrow i) = \sum_i \sum_{j=1}^{\infty} n(h \rightarrow i)_j \cdot \exp \left[1 - \left(\frac{FIR(h \rightarrow i)_j}{{}^1MEFIR(h \rightarrow i)_1} \right)^6 \right]$$

$${}^nECoN(h \rightarrow i) = \sum_i \sum_{j=1}^{\infty} n(h \rightarrow i)_j \cdot \exp \left[1 - \left(\frac{FIR(h \rightarrow i)_j}{{}^nMEFIR(h \rightarrow i)_1} \right)^6 \right]$$

Die Summe der ECoN-Werte ergibt somit die effektive Koordinationszahl. Diese kann nach dieser Methode auch gebrochene Werte annehmen.

Eine Überprüfung der Kristallstruktur geschieht durch Vergleich des ermittelten Coulomb-Anteils der Gitterenergie mit demjenigen Anteil, der sich durch Summation aus den binären Komponenten einer Verbindung ergibt ^[18]. Abgeleitet ist dies vom Born-Haber-Kreisprozess für die Berechnung thermodynamischer Größen. Bei weitgehend ionischen Verbindungen wie den Oxiden, liegen die Abweichungen um 1-2 %. Vernachlässigt werden können in solchen Verbindungen die zusätzlichen Beiträge zur Gitterenergie.

3.4 Spektroskopische Untersuchungen

3.4.1 IR-Spektroskopie

Bei der IR-Spektroskopie werden Schwingungen einer Baugruppe eines z. B. Oxids angeregt, deren Energie im infraroten Wellenlängenbereich des Spektrums liegt. Es können Baugruppen von Festkörpern nachgewiesen werden, die jedoch den Auswahlregeln für die IR-Spektroskopie, die quantenmechanisch begründet sind, also der Dipolmomentänderung bei Anregung, gehorchen müssen.

Für das IR-Spektrum wird die Absorption der Probe gemessen, während bei der Raman-Spektroskopie die Streustrahlung detektiert wird. Aktiv für die Raman-Spektroskopie sind Baugruppen und Moleküle, die in der Lage sind, ihre Polarisierbarkeit zu ändern. Es wird in reziproken Zentimetern aufgetragen, im MIR-Bereich von $\nu = 4000$ bis 400 cm^{-1} , der FIR-Bereich liegt $< 400 \text{ cm}^{-1}$.

Der mathematische Formalismus der Gruppentheorie macht es möglich bei bekannter Symmetrie, die Anzahl der möglichen Schwingungen eines Moleküls zu ermitteln. Wird anstelle eines isolierten Moleküls eine ganze Baueinheit betrachtet, so verwendet man statt der Auswahlregeln für das freie Molekül die der Punktlagensymmetrie (site symmetry), die aus Korrelationstabellen hervorgeht ^[35]. Es ist dennoch nicht möglich, das Auftreten von Banden vollständig vorherzusagen, denn die Intensitäten sind von Übergangswahrscheinlichkeiten bestimmt, und zusätzlich treten Überlagerungen auf. Aus diesem Grund werden die gemessenen Spektren mit Spektren bekannter Verbindungen verglichen.

Zur Probenaufbereitung für die IR-Messung werden ca. 2 mg der Probensubstanz mit drei Spatelspitzen getrocknetem Kaliumbromid bzw. Polyethylen in einer Achatreibschale innig verrieben und in ein Presswerkzeug eingefüllt, dies geschieht für diese Arbeit vor allem in der Argonhandschuhbox. Aus dem Gemenge wird mit einem Druck von 10 bzw. 5 Tonnen in einer hydraulischen Presse innerhalb von zehn Minuten ein Pressling erzeugt. Aufgenommen wird das Spektrum in einer evakuierten ($p < 10^{-3}$ mbar) Probenkammer im oben angegebenen MIR-Wellenlängenbereich bei Raumtemperatur.

Für die Aufnahme von Raman-Spektren werden ca. 10 mg der Probe im Handschuhkasten in ein einseitig abgeschmolzenes Glasröhrchen der Länge $l = 3\text{-}6 \text{ cm}$ und dem Innendurchmesser von $d_{in} = 1,5 \text{ mm}$ gebracht und außerhalb des Handschuhkastens unter Argon abgeschmolzen.

3.4.2 UV-VIS-Spektrometrie

Trifft Strahlung mit geeigneter Frequenz auf ein Molekül oder eine Baugruppe im Festkörper in dessen Grundzustand, kann diese Strahlung absorbiert werden, und das Molekül oder die Baugruppe wird in einen angeregten elektronischen Zustand versetzt. Dieser Vorgang ist von quantenmechanisch bestimmten Übergangswahrscheinlichkeiten geprägt. Der mathematische Formalismus der Gruppentheorie ermöglicht eine Zuordnung von Banden zu elektronischen Übergängen aufgrund der Symmetrie eines Moleküls oder einer Baugruppe. Die Symmetrie einer Baugruppe bestimmt ihre Ligandenfeldaufspaltung. Ein Beispiel hierfür sind trigonal-planare Baugruppen. Ausgehend von einer trigonal-planaren Einheit mit D_{3h} -Symmetrie können verschiedene Verzerrungen zu einer Erniedrigung der Symmetrie dieser Baueinheit führen, die jeweils mit einer Änderung der Ligandenfeldaufspaltung einhergehen. Eine Verlängerung bzw. Verkürzung der Bindungen und eine Vergrößerung bzw. Verkleinerung der Winkel führt zu C_{2v} -Symmetrie. Eine Auslenkung des Zentralatoms aus der durch die Liganden aufgespannten Ebene führt zu C_{3v} -Symmetrie. So können Aussagen über die relative Stabilität von gleichartigen Baugruppen aus unterschiedlichen Atomen gemacht werden.

Zusätzlich lassen sich Rückschlüsse auf die elektronischen Übergänge verzeichnen. So kann ein Elektron eines Orbitals in ein energetisch höher liegendes Orbital des gleichen Atoms übergehen. Hierzu zählen:

- $d-d$ - und $f-f$ -Übergänge. Aufgrund des Laporte-Verbots sind diese Übergänge durch eine geringe Intensität ausgezeichnet.
- Anregungen von Elektronen aus einem lokalisierten Zustand eines Atoms in einen energetisch höher liegenden Zustand eines benachbarten Atoms. Diese Übergänge werden als *charge-transfer*-Übergänge bezeichnet. Sie weisen meist eine hohe Intensität auf, da sie durch die Auswahlregeln erlaubt sind.
- Anregungen von Elektronen aus einem lokalisierten Zustand eines Atoms in das Leitungsband eines Festkörpers. Dabei handelt es sich aufgrund des Charakters der Zielzustände meist um breite Banden.
- Anregungen von Elektronen aus dem Valenzband in das Leitungsband eines Halbleiters.

Zur Aufnahme von Absorptionsspektren im Wellenlängenbereich von 25000 bis 4000 cm^{-1} werden im Handschuhkasten etwa 5 mg der Probensubstanz mit 3 Spatelspitzen getrocknetem Kaliumbromid in einer Achatreischale innig verrieben und in das Presswerkzeug eingefüllt. Für Messungen an Einkristallen werden geeignete Exemplare ausgewählt und in KBr eingebettet. Mit einem Druck von 10 Tonnen wird mit einer hydraulischen Presse innerhalb von 15 Minuten ein Pressling hergestellt, der in den Strahlengang des Spektrometers gebracht wird.

AOM-Berechnungen

Zur Berechnung der relativen Energien von d -Orbitalen in Übergangsmetallkomplexen hat sich das semiempirische **Angular Overlap Model (AOM)** bewährt^{[104],[105]}. Dabei handelt es sich um einen ligandenfeldtheoretischen Ansatz, bei welchem die einzelnen Metall-Ligand-Wechselwirkungen (σ , π , δ) durch eine geeignete Wahl des Koordinatensystems von dem winkelabhängigen Teil separiert werden:

$$H_{ij}^{AOM} = \sum_{\lambda} \sum_k F_{\lambda i}(\Phi_k, \Theta_k, \Psi_k) F_{\lambda j}(\Phi_k, \Theta_k, \Psi_k) \times \left(\underbrace{\left\langle \phi M_{\lambda} \left| V_{L_k}^{eff} \right| \phi M_{\lambda} \right\rangle + \frac{\left\langle \phi M_{\lambda} \left| V_{L_k}^{eff} \right| \phi L_{k,\lambda} \right\rangle \left\langle \phi L_{k,\lambda} \left| V_{L_k}^{eff} \right| \phi M_{k,\lambda} \right\rangle}{\mathcal{E}_M - \mathcal{E}_{L_k}}}_{=e_{\lambda}} \right)$$

Im Gegensatz zur klassischen Ligandenfeldtheorie sind die AOM-Matrixelemente H_{ij}^{AOM} für jeden Liganden k und für jeden Bindungstyp λ additiv zerlegt in einen Winkelfaktor $F(\Phi, \Theta, \Psi)$ und ein Standard-Matrixelement e_{λ} , das von der Orientierung des Liganden unabhängig ist, aber noch vom Metall-Ligand-Abstand abhängt. Die Wechselwirkungsenergien werden mit e_{σ} , e_{π} und e_{δ} abgekürzt, für ihre Stärke gilt $e_{\sigma} > e_{\pi} > e_{\delta}$. Wegen ihrer Additivität und ihrer Unabhängigkeit von der Winkelgeometrie sind die AOM-Parameter übertragbar, solange der Metall-Ligand-Abstand sich nicht zu stark ändert. Die Abhängigkeit der Wechselwirkung e_{σ} vom interatomaren Abstand wird meist nach $e_{\sigma} \sim r^{-5}$ modelliert, wie aus UV/Vis Hochdruckexperimenten und theoretischen Arbeiten begründet wird^[19,20].

3.4.3 EDX, Röntgenfluoreszenzanalyse

Bei der Röntgenfluoreszenz, (Energy Dispersive X-ray Analysis, EDX) wird die Technik der Fluoreszenzspektroskopie angewendet. Mit Röntgenstrahlung oder gebündelter Elektronenstrahlung in Kombination mit einem Rasterelektronenmikroskop wird die Probe angeregt. Es werden Elektronen aus den inneren Schalen der Atome herausgeschlagen. Weiter außen sitzende Elektronen fallen dann auf die leeren Plätze und geben die gewonnene Energie in Form von elementspezifischer, charakteristischer Strahlung (Fluoreszenz) ab. Diese Fluoreszenzstrahlung wird von einem Detektor gemessen und kann ausgewertet werden.

Die Röntgenfluoreszenzanalyse ermöglicht eine Identifizierung und oberflächensensitive Konzentrationsbestimmung aller Elemente ab Ordnungszahl $Z = 9$ (Fluor) in den unterschiedlichsten Zusammensetzungen. Die Verhältnisse der Intensitäten ermöglichen es, eine Aussage über die nach Kalibrierung elementspezifische, quantitative Zusammensetzung der in der Probe vorhandenen Elemente zu treffen.

3.4.4 ESR, Elektronenspinresonanzspektroskopie

Wie bei der Kernresonanz ermittelt man bei der Elektronenspinresonanz (ESR) das angelegte Feld, bei dem resonante Absorption einer eingestrahlten monochromatischen Strahlung auftritt. Die Energieniveaus eines Elektronenspins in einem äußeren Magnetfeld B sind

$$E = g_e \mu_B m_s B$$

mit $g = g$ -Wert des Elektrons, $\mu_B =$ Bohrsches Magneton und $m_s = \pm 1/2$. Bei angelegtem Magnetfeld tritt gemäß des Zeeman-Effekts eine Aufhebung der Entartung der beiden Orientierungen des Spins ein. Ist die Resonanzbedingung

$$h\nu = g_e \mu_B B$$

erfüllt, tritt resonante Absorption ein. Bei Magnetfeldern von ca. 0,3 T erfolgt die Resonanz für ein Radikal ($S = 1/2$) bei einer Frequenz des elektromagnetischen Feldes von ca. 9,5 GHz.

Das ESR-Spektrometer besteht aus einer Mikrowellenquelle, einer Probenkammer, in die die Probe in einem Kieselglasbehälter eingebracht wird, einem Detektor für Mikrowellen und einem Elektromagneten, dessen Feld sich leicht variieren lässt. Es wird die Absorption der Mikrowellenstrahlung detektiert, während die Magnetfeldstärke variiert wird. Aufgezeichnet wird üblicherweise die erste Ableitung der Absorption. Es können nur solche Moleküle untersucht werden, die ungepaarte Elektronen besitzen, wie z. B. Radikale.

3.4.5 XAS, Röntgenabsorptionsspektroskopie

Bei der Röntgenabsorptionsspektroskopie handelt es sich um eine Methode, mit der es möglich ist, die Nahordnung um ein Atom elementspezifisch zu untersuchen. Dabei kann man zum Beispiel interatomare Abstände, Art und Anzahl der Nachbaratome bestimmen, sowie Aussagen zur statischen und thermischen Unordnung machen. Weiterhin lassen sich Informationen über die elektronischen Zustände gewinnen. Hier spielen vor allem die Wertigkeit, die Art der Bindung und die Besetzung von Energiezuständen eine wesentliche Rolle.

Prinzipiell lässt sich der Unterschied der Intensitäten einer eingestrahnten Wellenlänge von und nach der Probe durch das Lambert-Beer'sche Gesetz beschreiben, jedoch ist die gemessene Röntgenabsorption hier energieabhängig, daraus resultiert:

$$\mu(E)d = \ln\left(\frac{I_1}{I_2}\right)$$

Hier ist μ der energieabhängige Absorptionskoeffizient, d die Probendicke, I_1 die Intensität vor und I_2 die Intensität hinter der Probe.

Im Energiebereich von $E = 30-50$ eV werden Elektronen durch monochromatische Strahlung angeregt und so von der K- in die L-Schale promoviert. Beim Zurückfallen wird die Energiedifferenz in Form von Strahlung abgegeben. Zusätzlich kann noch ein so genanntes Auger-Elektron weitere Elektronen anregen. In Abbildung 5 ist anhand des Bohrschen Atommodells skizzenhaft gezeigt, wie der Prozess vonstatten geht.

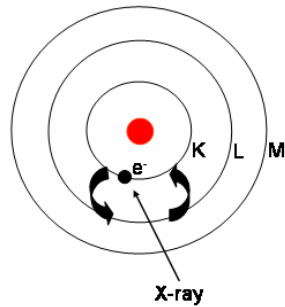


Abbildung 5 Bohrsches Atommodell.

Für diese Arbeit wurde an der Dragon-Beamline-08 am National Synchrotron Radiation Research Center in Taiwan, nach später beschriebener Probenaufbereitung, ein Röntgenabsorptionsspektrum aufgenommen. In Abbildung 6 ist eine Photographie der Dragon-Beamline-08 mit beschrifteten Bauteilen zu sehen.

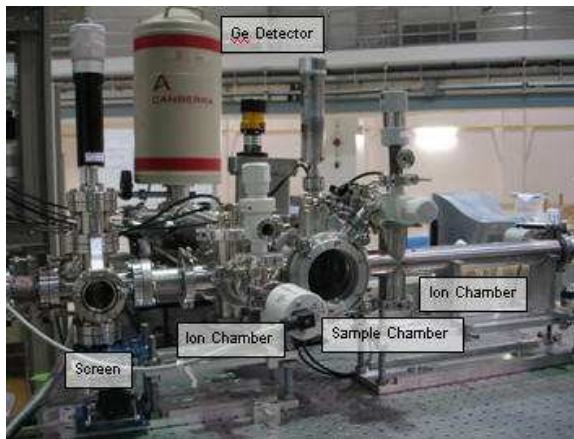


Abbildung 6 Dragon Beamline 08 am NSRRC Taiwan (National Synchrotron Radiation Research Center). Quelle: NSRRC.

3.4.6 Magnetische Messungen

Magnetische Eigenschaften lassen sich in zwei Kategorien einteilen. Zum einen in den Paramagnetismus, bei dem ein permanentes magnetisches Moment auf atomarer Ebene vorhanden ist, zum anderen in den Diamagnetismus, der einen Stoff beschreibt, der in einem äußeren Magnetfeld zur Stelle niedrigster magnetischer Flussdichte hin ausweicht. Paramagnetische Stoffe können kooperative Effekte aufweisen, die durch Wechselwirkungen paramagnetischer Zentren verursacht werden.

Die Ordnungsphänomene, die sich dadurch ergeben, sind der Ferromagnetismus, bei dem sich die magnetischen Momente alle parallel zum äußeren Feld anordnen und der Antiferromagnetismus; so werden Stoffe bezeichnet, bei denen sich benachbarte

paramagnetische Zentren entgegengesetzt zueinander anordnen. Hieraus resultiert im Feld ein reduzierter Magnetismus.

Das magnetische Moment einer Probe hängt mit dem angelegten Feld durch folgende Beziehung zusammen

$$M = \chi H$$

mit M = molares magnetisches Moment, χ = magnetische Suszeptibilität und H = homogenes Magnetfeld. Für kleine magnetische Felder ist χ nahezu feldunabhängig und ergibt als Curie-Gesetz für einen Paramagneten die Gleichung

$$\chi = \frac{Ng^2\mu_B^2}{3kT} S(S+1)$$

mit N = Avogadrozahl, μ_B = elektronisches Bohr-Magneton, g = g-Faktor des Elektrons, S = Spin des Elektrons, k = Boltzmannkonstante.

Trägt man χT gegen T auf, so erhält man für einen Curie-Paramagneten eine horizontale Gerade mit dem Wert der sogenannten Curie-Konstante.

Das PPMS von Quantum Design

Das Gerät besteht aus einem Geräterack, einem Kryostaten (gekühlt mit flüssigem Helium), einem supraleitenden Magneten und dem Messeinsatz.

Hier wurde am PPMS mit VSM-Einsatz gemessen. Das Prinzip basiert im Wesentlichen auf dem Induktionsprinzip: Eine magnetisierte Probe vibriert im Zentrum eines gekoppelten Spulenpaares und induziert eine zum magnetischen Moment der Probe proportionale Spannung.

Für die erzeugte Induktionsspannung gilt

$$U = 2\pi\nu AZC \sin(2\pi\nu t)$$

mit der Vibrationsfrequenz ν und ihrer Amplitude A . Das gesuchte magnetische Moment der Probe ist Z . C ist eine Kopplungskonstante, die von der Bauart der Spule abhängt.

Das „VSM motor module“ überwacht und korrigiert das Zentrum und die Amplitude der Oszillation, während das „VSM detection module“ die induzierte Spannung in den Spulen ermittelt und an einen Computer zur Auswertung weiter gibt.

Ca. 3 mg der Probe werden im Argonhandschuhkasten leicht verrieben und in ein einseitig verschlossenes Glasrohr aus Suprasil gebracht. Das Glasrohr wird in einem Shuttle-Gefäß an der Argon-Vakuumlínie evakuiert und wieder mit Argon geflutet und zugeschmolzen.

Die Messungen wurden von N. Hollmann und O. Heyer in Kooperation mit dem SFB 608 im II. Physikalischen Institut der Universität zu Köln durchgeführt.

3.4 Geräte und Materialien

Die für diese Arbeit benutzten Geräte, Programme und Materialien werden in diesem Kapitel tabellarisch aufgeführt.

Tabelle 1 Benutzte Geräte

<i>Gerät</i>	<i>Modell und Hersteller</i>
Argonhandschuhkasten	MB 200B, Fa. Braun, Garching, D
Pulverdiffraktometer	STADI P, Fa. Stoe & Cie., Darmstadt, D; Huber G670, Fa. Huber, Rimsting, D
Einkristalldiffraktometer	IPDS I, S/N 48029, Fa. Stoe & Cie., Darmstadt, D; IPDS II, S/N 49007, Fa. Stoe & Cie., Darmstadt, D
IR-/ Raman-Spektrometer	IFS 66v/S, Fa. Bruker, Rheinstetten, D / FRA/06
PPMS VSM	Fa. Cryogenic, San Diego, USA
Präzessionskameras	I) Fa. Rich-Seifert & Co. Ahrensburg, D, S/N 201 127 220 V II) Fa. Huber, Rimsting, D; S/N 201 126 220 V

Tabelle 1 Weiterführung benutzte Geräte

<i>Gerät</i>	<i>Modell und Hersteller</i>
EDX	I)EDAX ECON IV PV9900-26 EDAX-International INC II)Neon 40 Fa. Zeiss, electron microscope system operating at 15.00 KV, INCA DryCool analyser
ESR	Standard X-band EMX-Spektrometer, Fa. Bruker

Tabelle 2 Verwendete Substanzen

<i>Substanz</i>	<i>Bezugsquelle</i>
Fe-Stab	Good Fellow, Cambridge, UK
Ag-Stab	Degussa, Hanau, D
Mn-Pulver	Aldrich, Milwaukee, WI, USA
Fe-Pulver	Good Fellow, Cambridge, UK
Co-Pulver	Merck, Darmstadt, D
Co-Plättchen	Good Fellow, Cambridge, UK
Ni-Pulver/ Ni-Plättchen	Good Fellow, Cambridge, UK
CdO 99,99+%	Aldrich, Milwaukee, WI, USA
NaOH	Merck, Darmstadt, D
Na ₂ CO ₃	Merck, Darmstadt, D
Na ₂ O	Aldrich, Milwaukee, WI, USA
KBr	Aldrich, Milwaukee, WI, USA
SiO ₂	Merck, Darmstadt, D
Argon	Linde, Hannover, D
V ₂ O ₅	Merck, Darmstadt, D
MnO 99,99+%	Aldrich, Milwaukee, WI, USA
In ₂ O ₃ 99,99%	ChemPur Feinchemikalien GmbH
Kieselglasrohr unterschiedliche Größen	VWR International GmbH

Tabelle 3 Benutzte Computersoftware

<i>Programm</i>	<i>Verwendung</i>
SHELXS-97 ^[10]	Kristallstrukturbestimmung, Strukturvorschlag durch „Direkte Methoden“
SHELXL-97 ^[11]	Kristallstrukturverfeinerung, Basis: F^2 -Werte, Methode der kleinsten Fehlerquadrate
STOE WinXPOW 1.07 ^[14]	Auswertung von Pulverdiffraktogrammen (Datenbankvergleich, Indizierung, Verfeinerung von Gitterparametern, Simulation von theoretischen Diffraktogrammen)
MAPLE 4.0 ^[15]	Berechnung des Madelunganteils der Gitterenergie, ECoN-, MEFIR- und MAPLE-Werte aus Strukturparametern
X-SHAPE ^[13]	Kristallgestaltoptimierung, Absorptionskorrektur
X-RED ^[12]	Datenreduktion der Einkristalldiffraktometerdaten
PLATON ^[21]	Darstellung von Differenzfourierkarten
Diamond 3.1 ^[22]	Bildliche Darstellung von Kristallstrukturen
CAMMAG ^[104]	AOM-Rechnungen

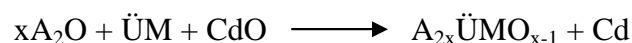
4. Spezieller Teil

Im speziellen Teil dieser Arbeit wird neben dem Syntheseverfahren zur Darstellung von neuen wie bekannten Verbindungen auch über deren physikalische Eigenschaften berichtet. Ein Aspekt befasst sich mit der Darstellung alkalimetallreicher später 3d-Übergangsmetallverbindungen. Die Übergangsmetalloxide sollen in niedrigen Oxidationsstufen mit kleinen Koordinationszahlen über Redoxreaktionen und klassische Festkörperreaktionen erhalten werden.

Im Hinblick auf die Reaktivität von Festkörpern gelten typische Diffusionsprozesse als mechanistische Reaktionsverläufe. Zum Beispiel verläuft die Bildung von Spinell der Zusammensetzung MgAl_2O_4 , durch eine Diffusion der Kationen in oxidischer Matrix aus MgO und Al_2O_3 ^[23].

Gut ausgeprägte Einkristalle können zum einen erhalten werden, wenn die Oberfläche eingesetzter Reaktanden klein ist, oder zum anderen die Reaktion in Schmelzen erfolgt. Also lässt sich die Reaktivität, die auch abhängig ist von der Temperatur und der Reaktionszeit, steigern, wenn man eine große Oberfläche zum Angriff anbietet.

Eine weitere Variante zur Synthese stellen Redoxreaktionen dar. Bei der Cadmiumoxid-Route wird CdO als Pulver in die Reaktion mit eingebracht und bildet bis zu Temperaturen von $T = 673 \text{ K}$ in Gegenwart von Alkalimetalloxiden, hier überwiegend Na_2O , die Intermediate $\text{Na}_{14}\text{Cd}_2\text{O}_9$ und Na_2CdO_2 . Bei Erhöhung der Reaktionstemperatur sind diese „Zwischenstufen“ im Stande, späte 3d-Übergangsmetalle, unter Reduktion von CdO zu elementarem Cd , zu oxidieren. Als Summe von Teilreaktionen kann folgende Gesamtreaktionsgleichung für die CdO -Route aufgestellt werden:



Über die CdO -Route gelingt es z. B. Zugang zu einwertigem Nickel und Cobalt, mit kleiner Koordinationszahl, zu erhalten. Cadmiumoxid kann aus diesem Grund als mildes Oxidationsmittel angesehen werden. Das Übergangsmetall (Cd) bildet durch Agglomeration kleine Kügelchen und kann somit nach der Reaktion mechanisch gut aus dem Ansatz entfernt werden. Es besteht auch die Möglichkeit, dass Cd mit der Wand des Silberreaktionstiegels eine Legierung bildet und zusätzlich das Gleichgewicht der Reaktion auf die Seite der Produkte verschiebt. Eine alternative Redoxreaktion kann über andere Oxide wie Ag_2O und

CuO erfolgen. Auch diese beiden Verbindungen können als moderates Oxidationsmittel eingesetzt werden, jedoch ist es sehr schwierig, das - nach Reduktion - elementare Übergangsmetall aus dem Ansatz zu entfernen, da kleine Nadeln aus Kupfer und schwammartige Gebilde aus Silber geformt werden.

Diese Arbeit befasst sich weiterhin mit der Untersuchung und Suche nach neuen „milden“ Oxidationsmitteln. In_2O_3 könnte als direktes Oxidationsmittel fungieren und so einen Zugang zu neuen Verbindungen ermöglichen. Indium weist einen wesentlich geringeren Schmelzpunkt als Cadmium auf und könnte so nach der Reaktion auch leicht aus dem Ansatz zu entfernen sein.

Ein weiteres Oxidationsmittel, das das Vermögen aufweist Übergangsmetalle zu oxidieren ist V_2O_5 . Über eine Redoxreaktion von V_2O_5 in Gegenwart von Ag ist es Müller-Buschbaum gelungen AgCdVO_4 ^[24] zu erhalten.

Des Weiteren werden Verbindungen mit interessanten Strukturmotiven bezüglich ihrer physikalischen Eigenschaften untersucht. So liegt es unter anderem im Blickpunkt, reine Verbindungen zu synthetisieren. Für die sehr empfindlichen Analysemethoden, wie der Messung der magnetischen Suszeptibilität, sind Verunreinigungen durch magnetisch aktive Zentren von großem Nachteil.

Interessant sind vor allem auch Verbindungen in denen niedrigdimensionale Spinsysteme auftreten. So kann z. B. eine Austausch-Wechselwirkung über (Metall-Sauerstoff-Metall)-Pfade, über einen Superaustausch vorliegen. Es kann aber auch eine direkte Wechselwirkungen zwischen paramagnetischen Zentren vorliegen.

Einige der hier vorgestellten Ergebnisse, die die physikalischen Eigenschaften betreffen, sind in Kooperation mit verschiedenen Arbeitsgruppen innerhalb des Sonderforschungsbereichs 608 angefertigt worden. Der SFB 608 widmet sich dem Thema „Komplexe Übergangsmetallverbindungen mit Spin- und Ladungsfreiheitsgraden und Unordnung“ (Complex transition metal compounds with spin and charge degrees of freedom and disorder). Vertreten sind im Sonderforschungsbereich die Kristallographie, die Festkörperphysik und die Festkörperchemie. Durch enge Zusammenarbeit der Institute sind viele interessante Aspekte im Bereich der komplexen Übergangsmetallverbindungen zusammengetragen worden

4.1 $\text{Na}_{10}\text{Mn}_4\text{O}_9 \equiv \text{Na}_{10}[\text{MnO}_3][\text{Mn}_3\text{O}_6]$

Allgemein sind viele Alkalimetalloxomanganate in verschiedenen Wertigkeiten strukturell untersucht. Mangan weist typische Oxidationsstufen von Mn^{n+} mit $n = 2$ bis 7 auf. So überwiegt in ternären Systemen die Stabilisierung des Oxomanganats vor allem durch Lithium als Alkalimetall. In Li_2MnO_3 [25] sowie in $\text{Na}_2\text{Mn}_3\text{O}_7$ [26] weist das Übergangsmetall eine Wertigkeit von +4 auf und ist oktaedrisch von Sauerstoffatomen koordiniert. In Na_2MnO_4 [27] liegt Mangan(VI) vor und ist von vier Oxidliganden tetraedrisch umgeben. Ein gemischtvalentes Oxomanganat mit Mangan(II, III) ist mit $\text{Na}_{26}\text{Mn}_{39}\text{O}_{55}$ [28] realisiert worden. Das dominierende Strukturmotiv wird hier mit einem T5-Supertetraeder beschrieben. Jedes Mangankation ist tetraedrisch von Sauerstoffanionen koordiniert und bildet durch Eckenverknüpfung einen Supertetraeder.

In Abbildung 4.1 sind die bisher einkristallin beschriebenen Natriumoxomanganate aufgeführt.

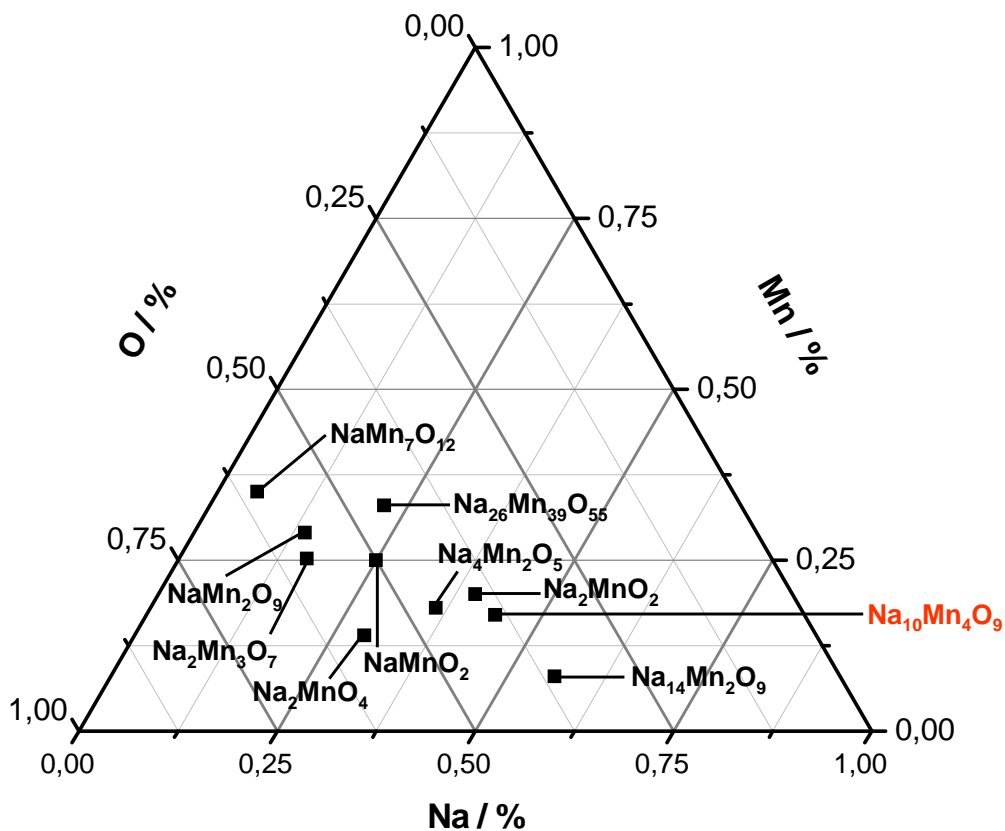


Abbildung 4.1 Strukturell bekannte ternäre Natriumoxomanganate im Phasendiagramm des Systems Na/Mn/O.

Bisher sind drei Natriumoxomanganate(II) strukturchemisch beschrieben worden. So wurde von Hoppe und Brachtel 1978 $\text{Na}_{14}\text{Mn}_2\text{O}_9$ ^[29] charakterisiert. Diese Verbindung enthält isolierte $[\text{MnO}_4]$ -Einheiten. In dem kürzlich von Jansen synthetisierten Na_2MnO_2 ^[30] liegt das Übergangsmetallkation in der formalen Oxidationsstufe +2 vor und weist eine Koordinationszahl von vier gegenüber Sauerstoffatomen auf. Diese $[\text{MnO}_4]$ -Tetraeder sind über Ecken verknüpft und bilden durch die zwei kristallographisch unterscheidbaren Manganatome ein dreidimensionales Netzwerk.

In einem weiteren Natriumoxomanganat(II), $\text{Na}_{10}\text{Mn}_4\text{O}_9$ ^[31], hat Mangan die Koordinationszahl C.N. 3 und C.N. 4 gegenüber Sauerstoffatomen. In der Struktur liegen neben isolierten trigonal aplanaren $[\text{MnO}_3]$ -Einheiten kanten- wie eckenverknüpfte Tetraeder aus $[\text{MnO}_4]$ -Einheiten vor.

4.1.1 Synthese von $\text{Na}_{10}\text{Mn}_4\text{O}_9$

Die obige Verbindung wurde zuerst von B. Sobotka einkristallin durch Oxidation von metallischem Mangan in Anwesenheit von Na_2O durch CdO mit einem Mineralisator, Na_2S , in einer kieselglasummantelten Silberampulle bei 923 K erhalten.

Aufgrund der interessanten Struktur motive erscheint es lohnenswert diese Verbindung näher zu untersuchen. Daher musste die Synthese optimiert werden, um ein phasereines Pulver von $\text{Na}_{10}\text{Mn}_4\text{O}_9$ zu erhalten. Erstmals konnten im Rahmen dieser Arbeit röntgenographisch phasenreine Proben erhalten werden. Dazu wurden Gemenge aus Na_2O und MnO unter Schutzgasatmosphäre in einer Argonhandschuhbox im Verhältnis 5,5 : 4 in einer Achatreibschale innig verrieben, in einen Silbercontainer überführt und an der Vakuumlinie in Kieselglas unter Vakuum eingeschmolzen. Die eigentliche Reaktion findet nach typischem Aufheizen mit 50 K pro Tag bei $T = 723 \text{ K}$ für 34 Tage statt. Mit einer Rate von 50 K/d wird bis zur Endtemperatur von 523 K abgekühlt. Dabei erhielt man rote extrem feuchtigkeitsempfindliche Pulverproben. Zur Identifizierung wurden die Pulverproben anhand von Diffraktometerdaten unter Verwendung von Mo-K_α -Strahlung charakterisiert. Ein aus Einkristalldaten simuliertes Pulverdiffraktogramm ist dem gemessenen gegenübergestellt worden. Das Diffraktogramm ist in Abbildung 4.1.1-1 zu sehen. Die Edukte MnO und Na_2O sowie mögliche Verunreinigungen durch z. B. $\text{Na}_{14}\text{Mn}_2\text{O}_9$ liegen unter der Nachweisgrenze für Reaktionsverläufe mit der Kühlrate von 50 K/d.

Wurde über längere Zeit mit ca. 15 K am Tag gekühlt, erhielt man rote Kristalle der Verbindung. Bei diesen längeren Abkühlzeiten bildet sich jedoch zunehmend bekanntes

$\text{Na}_{14}\text{Mn}_2\text{O}_9$ als Nebenbestandteil. Die Bildung dieser natriumreichen Verbindung begründet sich dadurch, dass Na_2O im 10%-igen Überschuss in die Reaktion eingebracht wird. Durch den Natriumoxidüberschuss wird vermieden, dass nicht abreagiertes MnO im Ansatz verbleibt. Für magnetische Messungen wäre dies durch antiferromagnetische Interaktionen ein großer Nachteil. In Abbildung 4.1.1-2 ist ein Diffraktogramm gezeigt, in dem neben dem erwünschten Produkt $\text{Na}_{10}\text{Mn}_4\text{O}_9$ eine Nebenphase aus $\text{Na}_{14}\text{Mn}_2\text{O}_9$ identifiziert werden kann (Abkühlrate: 15 K/d). Bei Variationen in der Aufheizzeit konnte kein Unterschied in der Produktbildung erkannt werden.

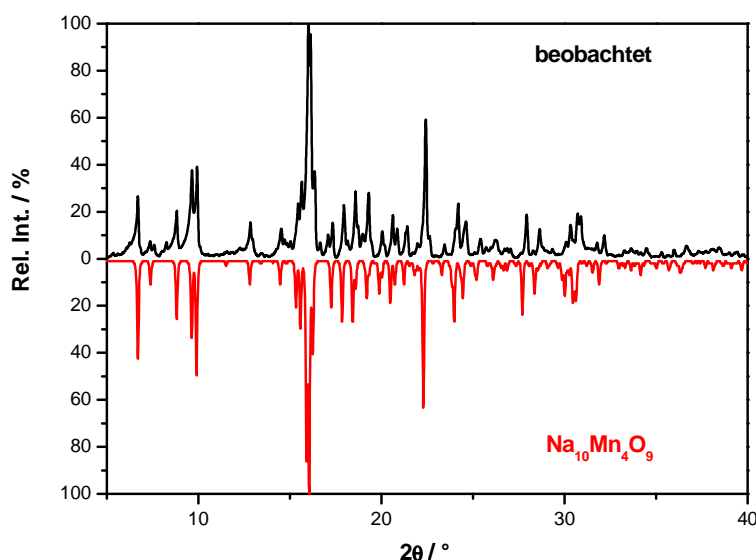


Abbildung 4.1.1-1 Pulverdiffraktogramm von $\text{Na}_{10}[\text{MnO}_3][\text{Mn}_3\text{O}_6]$, beobachtet und berechnet. Abkühlrate 50 K/d.

In Abbildung 4.1.1-2 ist beispielhaft ein Diffraktogramm eines Ansatzes gezeigt, in dem die Edukte nach Tempern mit einer Kühlrate von 15 K/d auf $T = 523$ K gebracht worden sind. Deutlich erkennbar sind Nebenbestandteile Na_2O und $\text{Na}_{14}\text{Mn}_2\text{O}_9$, wie der Vergleich mit aus Einkristalldaten simuliertem Diffraktogramm zeigt.

Für Messungen der magnetischen Suszeptibilität und der Magnetisierung von $\text{Na}_{10}\text{Mn}_4\text{O}_9$ sind die Pulverproben der Verbindung in ausreichender Menge und röntgenographisch phasenrein dargestellt worden.

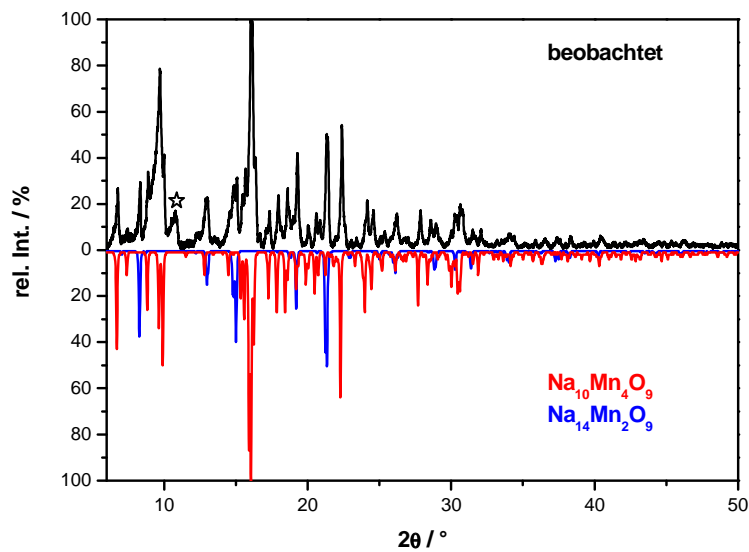


Abbildung 4.1.1-2 Pulverdiffraktogramm eines Ansatzes mit längerer Abkühlzeit (15 K/d), entstanden ist $\text{Na}_{10}\text{Mn}_4\text{O}_9$ und als Nebenbestandteil $\text{Na}_{14}\text{Mn}_2\text{O}_9$ (50%). ☆ : Na_2O .

4.1.2 Beschreibung der Kristallstruktur von $\text{Na}_{10}[\text{MnO}_3][\text{Mn}_3\text{O}_6]$

$\text{Na}_{10}\text{Mn}_4\text{O}_9$ kristallisiert in der trigonalen Raumgruppe $R\bar{3}m$ mit den Gitterkonstanten $a = 1010,0$ pm und $c = 1912,4$ pm. Die Summenformel von $\text{Na}_{10}\text{Mn}_4\text{O}_9$ lässt sich durch eine Annäherung an die vorherrschenden Struktur motive besser schreiben als $\text{Na}_{10}[\text{MnO}_3][\text{Mn}_3\text{O}_6]$. Dies geschieht in Analogie zu den isotypen Verbindungen $\text{Na}_{10}\text{Zn}_4\text{O}_9$ [32] und $\text{Na}_{10}\text{Fe}_4\text{O}_9$ [33]. In Abbildung 4.1.2-1 ist eine Projektion der Kristallstruktur mit eingezeichneter Elementarzelle zu sehen. Auf die abgebildeten Natriumatome wird in der Beschreibung der Struktur dieser Verbindung nicht näher eingegangen, siehe diesbezüglich [34].

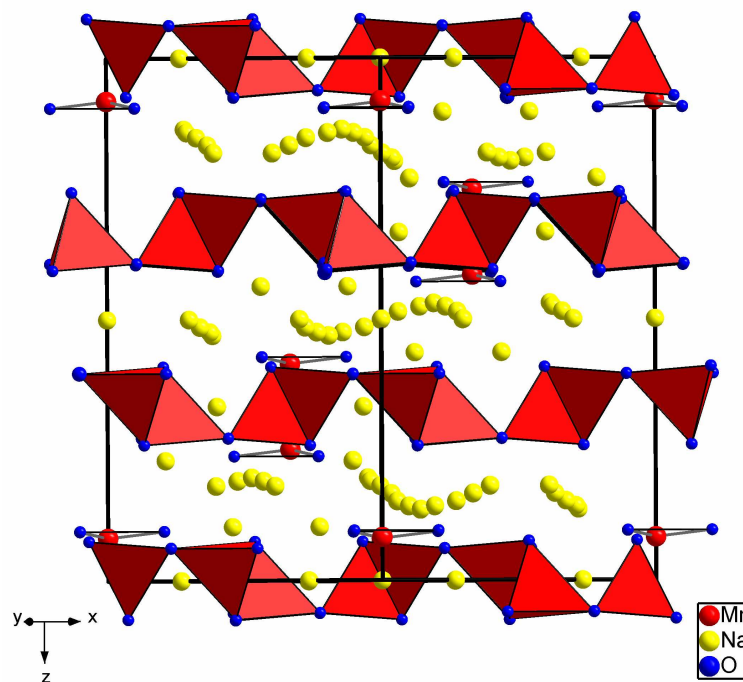


Abbildung 4.1.2-1 Projektion der Kristallstruktur von $\text{Na}_{10}[\text{MnO}_3][\text{Mn}_3\text{O}_6]$ mit eingezeichneter Elementarzelle.

In der Kristallstruktur liegen als erstes markantes Strukturmerkmal isolierte aplanare $[\text{MnO}_3]$ -Einheiten vor. Die interatomaren Abstände zwischen Mangan und Sauerstoff betragen 197,4 pm. Sauerstoff bildet hier eine Dreiecksebene. Die $[\text{O-Mn-O}]$ -Winkel weichen mit $118,5^\circ$ von den idealisierten Winkeln in einer planaren Anordnung (120°) ab. Mangan ist um 24 pm aus der durch drei Sauerstoffatome aufgespannten Ebene ausgelenkt. Bei $\text{Na}_{10}\text{Fe}_4\text{O}_9$ beträgt der Abstand des Übergangsmetalls aus der Sauerstoffebene 13 pm. Damit ist für die $[\text{MnO}_3]$ -Einheit eine signifikante Auslenkung vorhanden. Bemerkenswert ist, dass jeweils zwei dieser Einheiten so zueinander orientiert sind, dass die beiden Mangankationen nur einen Abstand von $d \sim 299$ pm aufweisen. In $\text{Na}_{10}\text{Fe}_4\text{O}_9$ liegen typische Kationenabstände zwischen zwei isolierten $[\text{FeO}_3]$ -Einheiten von $d(\text{Fe-Fe}) = 324$ pm vor. Auch innerhalb des isotypen Zinkats ($\text{Na}_{10}\text{Zn}_4\text{O}_9$) liegen typische interatomare Abstände für Kationen, hier mit $d(\text{Zn-Zn}) = 319$ pm, vor. Die elektronische Struktur einer dimeren Einheit sowie deren vereinfachte orbitale Aufspaltung und die dadurch resultierende Elektronenverteilung ist in Abbildung 4.1.2-2 aufgeführt. Die energetische Reihenfolge der Orbitalaufspaltung entspricht $d_z^2 < d_{xz}, d_{yz} < d_{xy}, d_{x^2-y^2}$ für idealisierte C_{3v} Symmetrie. In der beschriebenen Verbindung weist Mangan(II) eine d^5 -Konfiguration auf, im Gegensatz zu $\text{Na}_{10}\text{Fe}_4\text{O}_9$, in dem Eisen(II) d^6 konfiguriert ist.

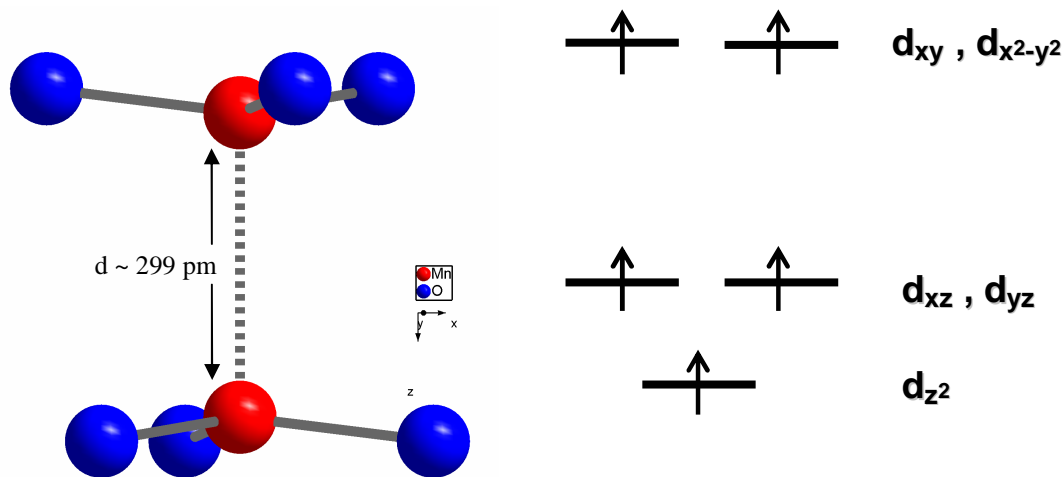


Abbildung 4.1.2-2 Links: Ansicht einer $[\text{MnO}_3]_2$ -Einheit (Dimer); die gestrichelte Linie stellt die Wechselwirkung J_{Dimer} dar. **Rechts:** vereinfachte orbitale Aufspaltung für eine der nebenstehenden $[\text{MnO}_3]$ -Einheiten mit einer d^5 -Elektronenkonfiguration (Mn^{II})^[75] mit idealisierter C_{3v} -Symmetrie.

Mit einem halbbesetzten d_{z^2} -Orbital lässt sich nun die Frage stellen, ob die aufeinander zugerückten Manganatome attraktive Wechselwirkungen aufeinander ausüben, oder ob sogar eine Bindungsordnung < 1 definiert werden kann.

Zur Fragestellung, ob eine attraktive Wechselwirkung im Mangan-Dimer, $[\text{Mn}_2\text{O}_6]^{8-}$, vorhanden ist, wurde ein Ramanspektrum mit Nd-YAG-Anregungsquelle aufgenommen. Für eine Metall-Metall-Einfachbindung wäre eine Raman-aktive Schwingung mit A_{1g} -Symmetrie mit einer totalsymmetrischen Bande zu erwarten. Diese wird bei ca. $\nu \sim 160 \text{ cm}^{-1}$ erwartet^[35]. In $\text{Mn}(\text{CO})_{10}$ ^[36] liegt die Bande bei $\nu \sim 160 \text{ cm}^{-1}$ ^[35] mit $d(\text{Mn-Mn}) = 292 \text{ pm}$. Obwohl H-verbrückend, liegt in $\text{H}_3\text{Mn}_3(\text{CO})_{12}$ ^[37] die aktive Schwingung der Mn-Mn-Einfachbindung bei $\nu \sim 146 \text{ cm}^{-1}$. In dem zu erwartenden Bereich konnte keine zweifelsfreie Identifizierung und Zuordnung zu einer intensitätsstarken Bande erbracht werden.

Das zweite Strukturmerkmal sind $[\text{MnO}_4]$ -Tetraeder, die über Ecken verknüpft so genannte trimere Einheiten bilden. Eine Eckenverknüpfung der Tetraeder findet über O_E mit einem Winkel $\angle(\text{Mn-O}_E\text{-Mn}) = 108^\circ$ statt. Über Kanten, die aus Sauerstoffatomen der Sorte O_K gebildet werden, findet eine Verknüpfung der $[\text{MnO}_4]$ -Einheiten mit dem Winkel $\angle(\text{Mn-O}_K\text{-Mn}) = 86^\circ$ statt. Sechs Trimere bilden so hexagonale Ringe. Die Kantenverknüpfung führt dazu, dass das Übergangsmetall hin zur gegenüberliegenden Seite der Kante ausgelenkt und der Winkel innerhalb des Tetraeders auf 94° reduziert ist. In Abbildung 4.1.2-3 ist das beschriebene Strukturmerkmal zu sehen. Die gestrichelte Linie stellt die magnetische Wechselwirkung innerhalb des Mangantrimers als J_{Trimer} dar. Der Winkel zwischen den

Manganatomen ist mit $\angle(\text{Mn-Mn-Mn}) = 60^\circ$ beobachtet, daraus resultiert ein Dreieck aus Manganatomen auf den Ecken.

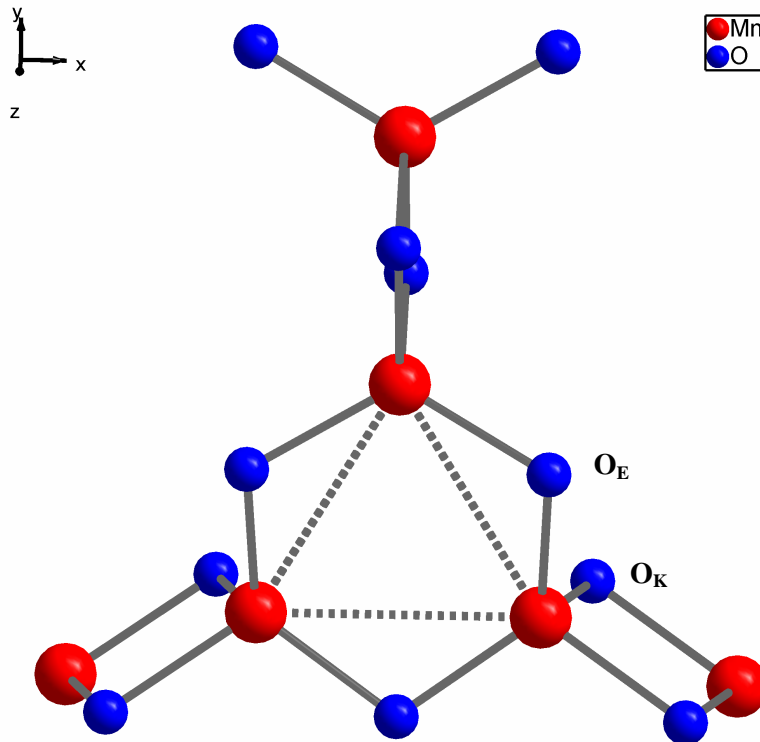


Abbildung 4.1.2-3 Ansicht einer $[\text{Mn}_3\text{O}_6]$ -Einheit (Trimer); gestrichelte Linie hebt das Mangan-Trimer mit der Wechselwirkung J_{Trimer} hervor.

Aus den Verknüpfungen über O_E und O_K ergibt sich eine zweidimensionale Struktur, die als so genanntes „*Starlattice*“ zu beschreiben ist. Dies entspricht einer komplexen anionischen ${}^\infty_2[\text{Mn}_3\text{O}_6]^{6-}$ -Zusammenstellung. Die ringförmigen Hohlräume werden innerhalb einer Schicht durch zwölf $[\text{MnO}_4]$ -Einheiten begrenzt, der Durchmesser dieser Ringe kann mit $d \sim 898$ pm angegeben werden. Darunter und darüber liegen die von ihresgleichen getrennten $[\text{MnO}_3]$ -Einheiten. In Abbildung 4.1.2-4 ist eine Projektion der Kristallstruktur ohne Natriumatome zu sehen. Dieses *Starlattice* zeigt die für dieses Kapitel interessanten magnetisch aktiven Baueinheiten, die aus der Mangan-Sauerstoff-Teilstruktur resultieren.

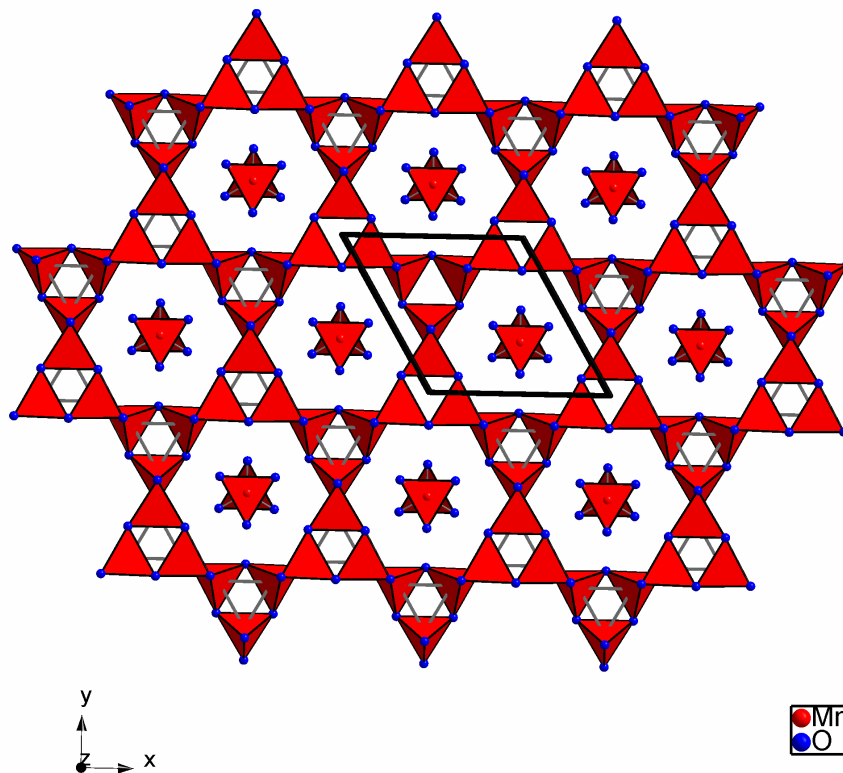


Abbildung 4.1.2-4 MnO-Teilstruktur (*Starlattice*) von $\text{Na}_{10}[\text{MnO}_3][\text{Mn}_3\text{O}_6]$ mit eingezeichneter Elementarzelle. Hervorgehoben sind hier die für die Beschreibung der magnetischen Eigenschaften wichtigen Strukturmerkmale wie die trimeren $[\text{Mn}_3\text{O}_6]$ -Einheiten (graue Linien) und die $[\text{MnO}_3]$ -Einheiten, die oberhalb und unterhalb des *Starlattice* angeordnet sind.

4.1.3 Magnetische Untersuchungen an $\text{Na}_{10}[\text{MnO}_3][\text{Mn}_3\text{O}_6]$

Zur weiteren Charakterisierung wurden magnetische Messungen an $\text{Na}_{10}[\text{MnO}_3][\text{Mn}_3\text{O}_6]$ durchgeführt. Diese erfolgten an einem PPMS (Quantum Design). Die Verbindung musste in ausreichender Menge sowie Reinheit (vgl. Kap. 4.1.1) dargestellt werden. Für die Messungen wurden wenige mg der Substanz in der Achatreibschale unter Schutzgas leicht verrieben und in Kieselglas- bzw. Suprasil-Kapillaren überführt. Die Proben wurden unter Argonschutzatmosphäre abgeschmolzen. Die Messungen erfolgten an verschiedenen Proben aus unterschiedlichen Ansätzen, die röntgenographisch auf Phasenreinheit überprüft worden sind. Es waren reproduzierbare Messergebnisse zu erhalten.

Um bei den magnetischen Effekten keine Überlagerung durch antiferromagnetische Beiträge von MnO als Nebenbestandteil zu erhalten, wurde wie erwähnt, Na_2O im zehnpromzentigen Überschuss eingesetzt. MnO weist eine Néeltemperatur von $T_N = 116$ K auf.

Vergleiche auch Kapitel 4.1.1, die Nebenproduktbildung bei veränderten Abkühlraten. In Abbildung 4.1.1-1 ist zu erkennen, dass sich für die hier untersuchten Proben mögliches gebildetes $\text{Na}_{14}\text{Mn}_2\text{O}_9$ unterhalb der röntgenographischen Nachweisgrenze hält. Da $\text{Na}_{14}\text{Mn}_2\text{O}_9$ isolierte $[\text{MnO}_4]$ -Tetraeder beinhaltet, ist von kooperativen Effekten nach Curie-Weiss-Gesetz erst bei sehr tiefen Temperaturen auszugehen. Für hohe Temperaturen erwartet man nahezu den „*spin-only*“ Wert, der als paramagnetische Korrektur (Curie-Paramagnet) einfach berücksichtigt werden kann und mit in die Rechnung einbezogen wird.

Die magnetischen Motive der Verbindung, ein Mangan-Dimer, welches sich aus zwei $[\text{MnO}_3]^{4-}$ -Einheiten zu $[\text{MnO}_3]_2^{8-}$ zusammensetzt, und ein Mangan-Trimer, bestehend aus drei eckenverknüpften $[\text{MnO}_4]$ -Tetraedern, sind in Kapitel 4.1.2 näher beschrieben. In diesem Teil der Arbeit werden die gegebenenfalls magnetisch interagierenden Strukturelemente auf ein mögliches Vorhandensein attraktiver Wechselwirkungen untersucht. Diese ergeben sich in erstem Motiv aus direktem Austausch der Manganatome untereinander, weil diese aufeinander zugerückt sind und einen Abstand untereinander von $d(\text{Mn-Mn}) = 299 \text{ pm}$ aufweisen.

Bei zweitem Motiv ergeben sich die Eigenschaften durch indirekten Austausch über die verbrückenden Sauerstoffatome als Superaustausch. Dabei ist zu beachten, dass nach Goodenough-Kanamori-Anderson^[38] für eine Anordnung der aktiven Zentren mit dem Winkel von 180° , mit halbgefüllten d_{z^2} -Orbitalen, ein antiferromagnetischer Austausch stattfindet.

Die auf diamagnetische Beiträge korrigierten Daten für 1 T und 3 T (field-cooled, **fc**) sind in Abbildung 4.1.3-1 aufgeführt. In der Abbildung ist die gemessene Suszeptibilität in Abhängigkeit zu der Temperatur aufgetragen. Als Vergleich wurde das Curie-Verhalten eines $S = 5/2$ Spins für ein Mangan(II) mit eingezeichnet. Der Offset gegenüber den Messpunkten ist signifikant, diese sind für vier Mangan(II) (eine Formeleinheit) aufgetragen. Also kann man annehmen, dass starke antiferromagnetische Wechselwirkungen vorliegen. Eine Néelordnung wird ebenfalls nicht beobachtet (Abbildung 4.1.3-1). Mit einem hypothetischen $\Theta_{\text{C.W.}} = -1150 \text{ K}$ ist von starken niedrigdimensionalen Korrelationen in dem System auszugehen. Zwischen den Temperaturen von 20 – 300 K beobachtet man nahezu vollständige Unabhängigkeit der magnetischen Suszeptibilität bei verschieden angelegten Feldern, vgl. Abbildung 4.1.3-2.

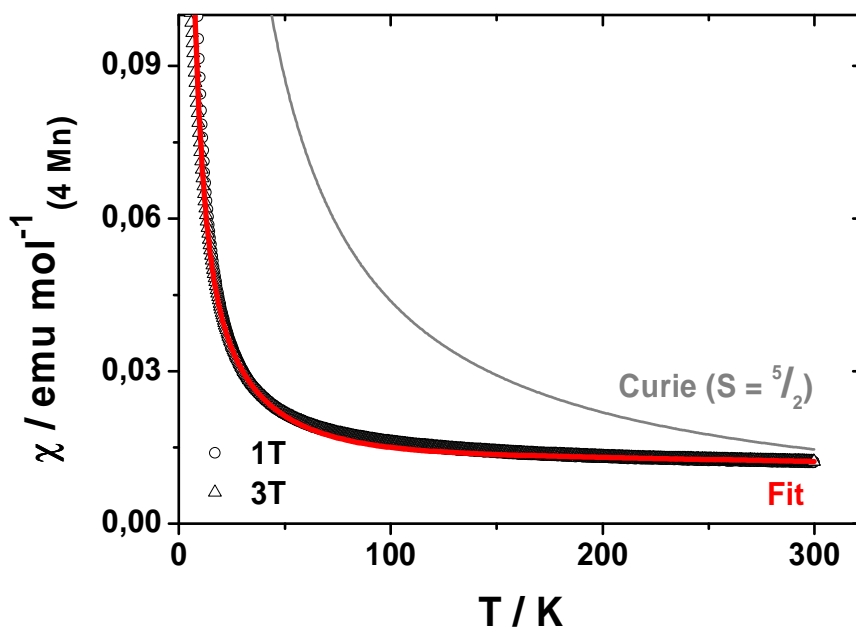


Abbildung 4.1.3-1 Experimentell bestimmte magnetische Suszeptibilität in Abhängigkeit von der Temperatur bei verschiedenen Feldern (1T, 3T) von $\text{Na}_{10}[\text{MnO}_3][\text{Mn}_3\text{O}_6]$. Messung: N. Hollmann, II. Physikalisches Institut der Universität zu Köln (Kooperation im Rahmen des SFB 608).

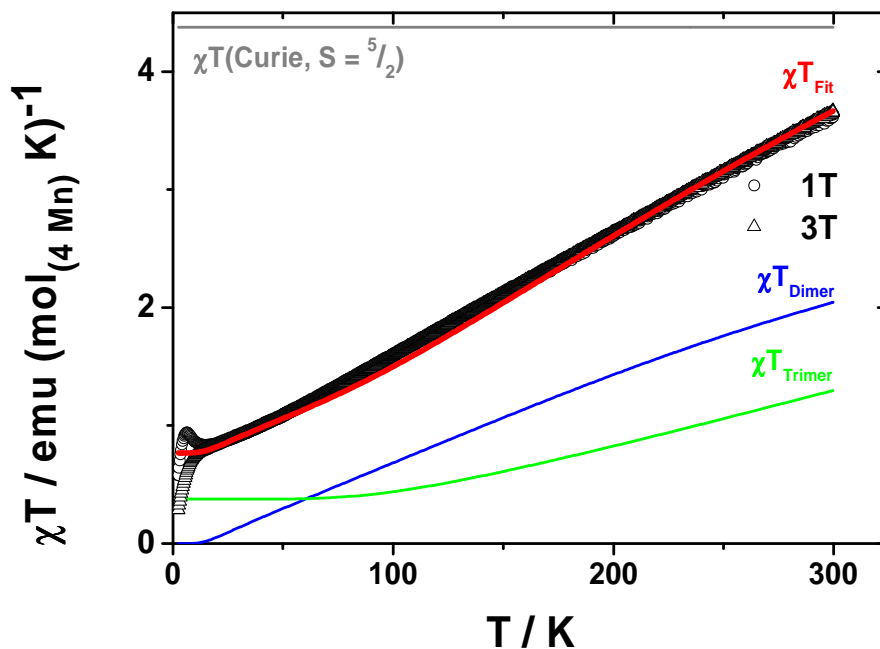


Abbildung 4.1.3-2 Magnetische Suszeptibilität χT in Abhängigkeit von der Temperatur bei verschiedenen Feldern (1T, 3T) von $\text{Na}_{10}[\text{MnO}_3][\text{Mn}_3\text{O}_6]$; eingefügt sind die magnetischen Anteile einer dimeren Einheit $[\text{MnO}_3]_2$ (blau) und die einer trimeren Einheit $[\text{Mn}_3\text{O}_6]$ (grün).

Weiterhin ist aufzuführen, dass χT nicht unabhängig von der Temperatur ist. Dies lässt auf starke Interaktionen auch für das Mangandimer der $[\text{Mn}_2\text{O}_6]$ -Einheit schließen.

Für $\text{Na}_{10}[\text{MnO}_3][\text{Mn}_3\text{O}_6]$ ergeben sich zwei separat zu betrachtende magnetische Wechselwirkungen durch die beschriebenen Einheiten (vgl. Abbildung 4.1.2-4), die mit Hilfe des Heisenberg-Operators ^[39] beschrieben werden können:

$$\hat{H} = -2J \sum \hat{S}_i \hat{S}_j \quad \text{Formel 2}$$

Das erste strukturell charakteristische Element ist in Abbildung 4.1.2-2 zu sehen. Zwei korrelierte $[\text{MnO}_3]$ -Einheiten sind entlang $[001]$ über einen direkten symmetrischen Austausch zu Dimeren verknüpft. Hierzu wird der Heisenberg-Dirac-van-Vleck-Ansatz (HDvV) mit folgender Formel verwendet.

$$\chi_{Dimer} = \frac{N_A g^2 \mu_B^2 (e^{2x} + 5e^{6x} + 14e^{12x} + 30e^{20x} + 55e^{30x})}{k_B T (1 + 3e^{2x} + 5e^{6x} + 7e^{12x} + 9e^{20x} + 11e^{30x})} \quad \text{Formel 3}$$

$$\text{mit } x = J_{Dimer}/T$$

χ_{Dimer} (pro Mn(II)) ergibt sich aus μ_B , dem Bohrschen Magneton, N_A der Avogardokonstante, k_B der Boltzmannkonstante, $g = 2,01$ (aus experimentell ermittelten Werten durch ESR-Spektroskopie bei 298 K, siehe Abbildung 4.1.3-3) und J_{Dimer} als Austauschparameter in Kelvin. Angedeutet wird J_{Dimer} anhand der gestrichelten Linie in Abbildung 4.1.2-2.

Betrachtet man die Eigenwerte für $E(S') = -J \cdot S'(S'+1)$, so ergeben sich diese mit $S_1 = S_2 = 5/2$ und $S' = 5, 4, 3, 2, 1$. Der Grundzustand für ein Dimer ist bei antiferromagnetischer Wechselwirkung ein Singulett ($S' = 0$) und damit unmagnetisch. Es ergibt sich für das Dimer kein Superaustausch über Sauerstoffatome, sondern ein „*direct exchange*“ der beiden Manganatome untereinander. J_{Dimer} ist mit -30 K anzugeben.

Für die Aufnahme des ESR-Spektrums wurde die Substanz unter Schutzgas (Ar) im Quarzglasröhrchen eingeschmolzen und vermessen. Der Wert, der sich aus der Messung ergibt, $g_{eff.} = 2,01$, ist für Mangan(II) als guter Quantenspin zu erwarten.

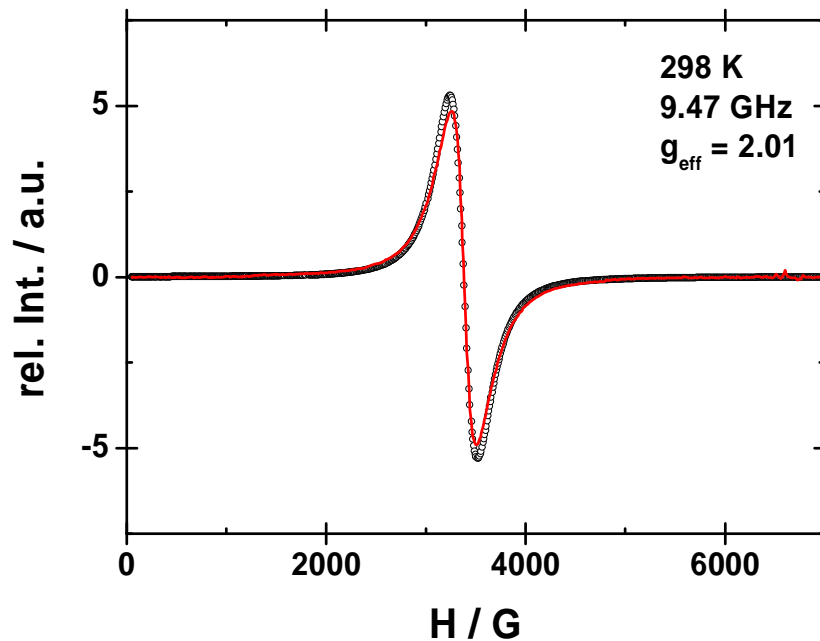


Abbildung 4.1.3-3 ESR-Spektrum von $\text{Na}_{10}[\text{MnO}_3][\text{Mn}_3\text{O}_6]$, aufgenommen bei 9,47 GHz und Raumtemperatur.

Das zweite Strukturmerkmal ist in Abbildung 4.1.2-3 zu sehen. Für die über Ecken (O_E) und Kanten (O_K) verknüpften tetraedrischen $[\text{MnO}_4]$ -Einheiten die zu $\infty^2[\text{Mn}_3\text{O}_6]$ -Schichten kondensiert sind, erwartet man einen Superaustausch als dominierende magnetische Wechselwirkung. Die Stärke dieser Austauschwechselwirkung kann in Abhängigkeit vom verknüpfenden (Mn-O-Mn)-Winkel abgeschätzt werden. In aller Regel findet man für Winkel größer 90° antiferromagnetische Austauschwechselwirkungen, hier: $\angle(\text{Mn-O}_E\text{-Mn}) = 108^\circ$ ($|J|$ nimmt mit Aufweitung des Winkels zu). Für schwach ferromagnetische Interaktionen um 90° , hier: $\angle(\text{Mn-O}_K\text{-Mn}) = 86^\circ$, erfolgt eine Änderung des Vorzeichens von J . Aufgrund des vorliegenden reduzierten Moments ist eine ferromagnetische Wechselwirkung über die Kanten (O_K) in erster Näherung zu vernachlässigen. So ist eine Vereinfachung in Hinblick auf die dominierende Interaktion der kleinsten magnetischen Einheit, der des $[\text{Mn}_3\text{O}_6]$ -Trimers, diesem zuzuschreiben; folglich also über eine Kondensation über die Ecken (O_E) (vgl. Abbildung 4.1.2-3). Nach Kambe ^[40] ergibt sich für χ_{Trimer} (pro 3 Mn(II), d^5) für den isotropen symmetrischen Fall folgender Ausdruck aus einer Reihenentwicklung:

$$\chi_{\text{Trimer}} = \frac{N_A g^2 \mu_B^2 (3 + 48e^{3x} + 315e^{8x} + 630e^{15x} + 990e^{24x} + 1287e^{35x} + 1365e^{48x} + 1020e^{63x})}{3k_B T (4 + 16e^{3x} + 36e^{8x} + 40e^{15x} + 40e^{24x} + 36e^{35x} + 28e^{48x} + 16e^{63x})}$$

Formel 4

mit $x = J_{\text{Trimer}}/T$

Mit $S_1 = S_2 = S_3 = 5/2 = S$ und $S' = 15/2, 13/2, 11/2, \dots, 3/2, 1/2$ ergeben sich die Eigenwerte $E(S') = -J[S'(S+1) - 3S(S+1)]$. Für antiferromagnetische Austauschwechselwirkung entspricht der Grundzustand eines Trimers mit $J_{12} = J_{23} = J_{31} = J_{Trimer}$ einem Dublett ($S' = 1/2$). Daher ist bei tiefen Temperaturen ohne intermolekulare Wechselwirkung ein Curie-ähnliches Verhalten analog zu einem $S = 1/2$ -System zu erwarten. Wie aus Abbildung 4.1.3-2 zu sehen ist, verläuft χT_{Trimer} unterhalb $T \sim 75$ K temperaturunabhängig in ein Plateau mit dem Wert 0,375 emu/mol. Dieser konstante Wert spiegelt den Curie Wert eines $S = 1/2$ -Systems wieder, vgl. Abbildung 4.1.3-2. Die Interaktion der trimeren Einheit kann mit $J_{Trimer} = -150$ K angegeben werden. In einem Trimer kann keine Kompensation der Spins stattfinden, also liegt eine Frustration vor.

Für die Anpassung (Fit (rot)) an die experimentellen Daten oberhalb von 20 K wurden die Interaktionen J_{Dimer} and J_{Trimer} als Variablen gewählt. Zusätzlich wurden 2% paramagnetische Verunreinigungen die durch mögliches $Na_{14}Mn_2O_9$ durch oben beschriebene Synthese bestehen können, als Korrektur der Werte mit einberechnet. Im Rahmen dieses vereinfachten Modells ergibt sich eine gute Übereinstimmung für $\chi_{(Fit)} = (1 - p)(\chi_{Trimer} + \chi_{Dimer}) + p \chi_{Para}$.

Die Messergebnisse lassen klar erkennen, dass eine direkte Austauschwechselwirkung für ein $[MnO_3]_2$ -Dimer kleiner als über einen Supersaustausch innerhalb der trimeren Einheit $[Mn_3O_6]^{6-}$ ist. Daraus folgt, dass das magnetische Verhalten nicht durch unkorrelierte, isolierte $[MnO_3]^{4-}$ -Einheiten zu beschreiben ist. Vielmehr existieren tatsächlich Wechselwirkungen und somit ist eine Formulierung als $[Mn_2O_6]^{8-}$ zu wählen. Das temperaturabhängige Verhalten von χT pro Formeleinheit (4 Mn) weicht wesentlich von χT_{Curie} für ein Mn(II) mit $S = 5/2$ ab. Daher überwiegen die antiferromagnetischen Interaktionen.

Unterhalb von 30 K setzen zusätzlich intermolekulare Wechselwirkungen ein. Diese können möglicherweise sowohl durch die Korrelationen über die Kantenverknüpfung (J_{inter}) der Trimere untereinander, als auch zwischen den Schichten der $[Mn_3O_6]^{8-}$ -Einheiten und/oder zu der dimeren Einheit geprägt sein. Eine Abhängigkeit gegenüber dem Feld bei tiefen Temperaturen ist unterhalb von 30 K zu sehen.

In Abbildung 4.1.3-4 ist die Magnetisierung $M(H)$ von $\text{Na}_{10}[\text{MnO}_3][\text{Mn}_3\text{O}_6]$ dargestellt. Zu sehen ist, dass die Brillouin-Funktion für $S = 3/2$ und $S = 1/2$, wie sie für ein Trimer mit höher liegenden Energieniveaus zu erwarten ist, bei $T = 50 \text{ K}$ qualitativ für einen effektiven Spin von $S = 3/2$ und bei $T = 20 \text{ K}$ für einen Spin von $S = 1/2$ verläuft. Hier ist zusätzlich zu beobachten, dass die Verbindung ein sehr geringes magnetisches Moment pro Formeleinheit aufweist. Unterhalb von $T = 20 \text{ K}$ zeigt die Magnetisierung $M(H)$, ebenso wie $\chi T(T)$, ein merkwürdiges Verhalten, das auf eine Feldabhängigkeit hinweist. Die gezeigten „Stufen“ in der Messkurve sind noch nicht in ihrer physikalischen Bedeutung verstanden und bedürfen noch weiterer Untersuchungen. Da keine „*long-range-order*“ überhalb $T = 5 \text{ K}$ (s. spez. Wärme, Abbildung 4.1.3-5) zu erkennen ist, liegt ein so genanntes niedrig-dimensionales magnetisches System vor.

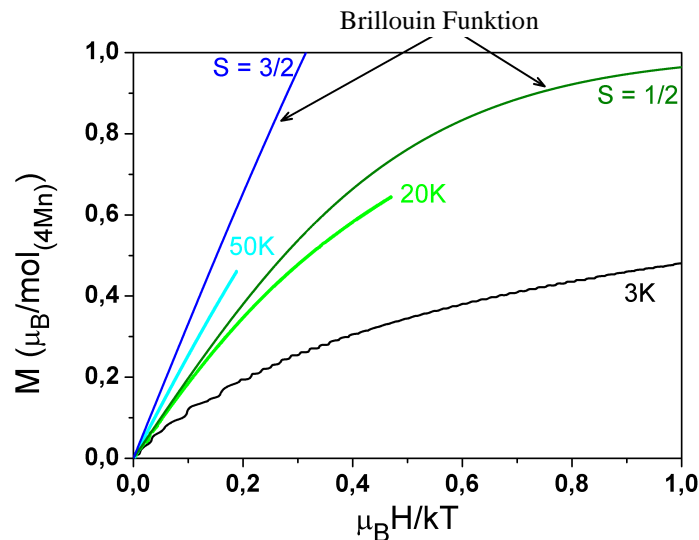


Abbildung 4.1.3-4 Magnetisierung bei verschiedenen Feldern von $\text{Na}_{10}[\text{MnO}_3][\text{Mn}_3\text{O}_6]$; eingezeichnet ist die Brillouinfunktion für einen effektiven Spin von $1/2$ und $3/2$.

Die aufgenommene spezifische Wärme zeigt im gemessenen Temperaturbereich keine Anomalien wie z. B. der λ -Anomalie (Abbildung 4.1.3-5). Das lässt darauf schließen, dass keine langreichweitige magnetische Ordnung zu verzeichnen ist. Insbesondere werden hier magnetische Effekte deutlich. Die spezifische Wärme ist wie auch die magnetische Suszeptibilität und die Magnetisierung, feldunabhängig oberhalb $T = 20 \text{ K}$. Jedoch zeigen sich bereits bei angelegten Feldern von 1 T und 3 T signifikante Änderungen für c_p/T .

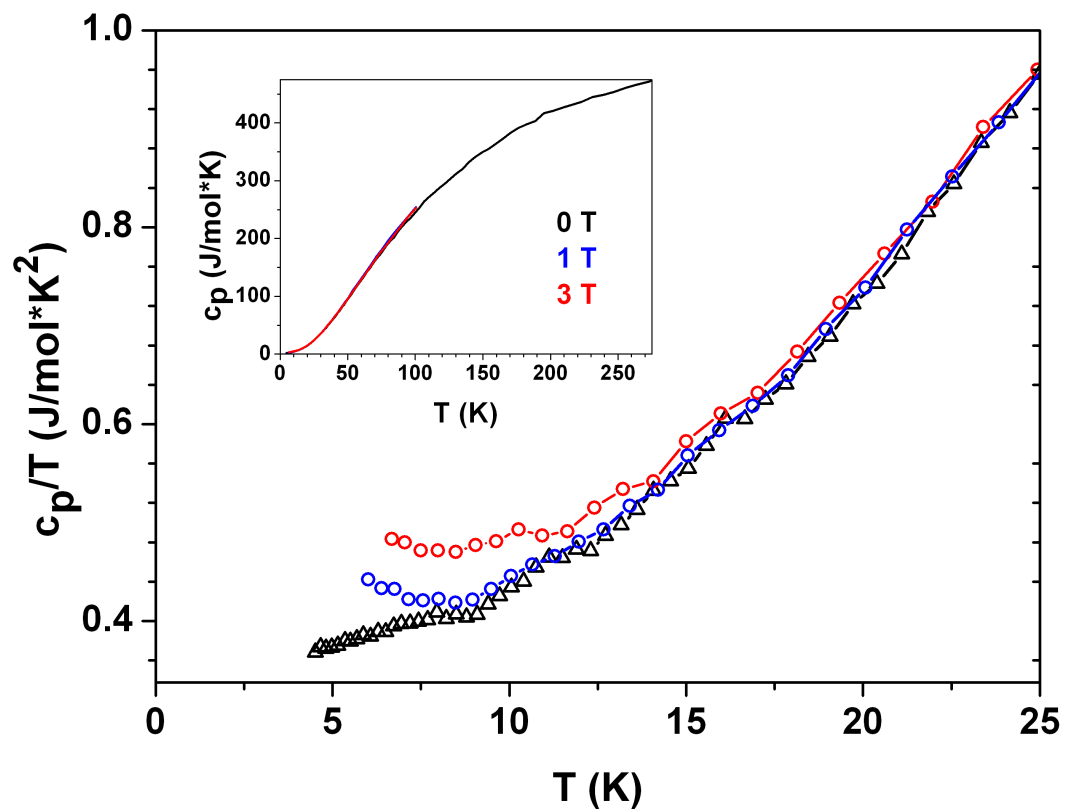


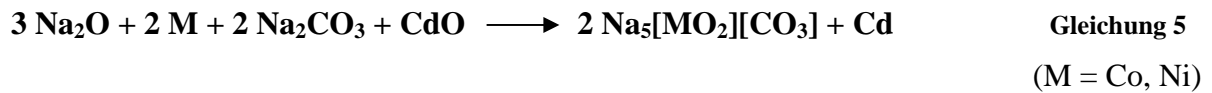
Abbildung 4.1.3-5 Berechnete spezifische Wärme / T in Abhängigkeit von der Temperatur $c_p/T(T)$ von $\text{Na}_{10}[\text{MnO}_3][\text{Mn}_3\text{O}_6]$ bei verschiedenen Feldern von 0 T, 1 T und 3 T, im Inset ist die gemessene spezifische Wärme c_p abgebildet. Messung: O. Heyer, II. Physikalisches Institut der Universität zu Köln (Kooperation im Rahmen des SFB 608).

4.2 Na₅[MO₂][CO₃] mit M = Co, Ni

Erste Verbindungen, in denen ein Übergangsmetall eine derart kleine Koordinationzahl von C.N. 2, wie die formale Oxidationsstufe von +1 aufweist, sind z. B. das von Hoppe *et al.* beschriebene NaCuO (allg. AMO) ^[41], eine weitere Verbindung ist auch K₃[FeO₂] ^[42], oder allgemein A₃MO₂ ^[43]. Im Rahmen dieser Arbeit ist es gelungen über die CdO-Routen röntgenographisch phasenreine Pulverproben der beiden Verbindungen Na₅[NiO₂][CO₃] ^[44] und der dazu isotypen Verbindung Na₅[CoO₂][CO₃] ^[45] für Messungen der magnetischen Eigenschaften zu erhalten. Durch gezielte und verfeinerte Methoden gelang es diese sehr feuchtigkeitsempfindlichen Proben zu synthetisieren. Außerdem konnte aufgeklärt werden, wie die Reaktion im Silbercontainer vonstatten geht. Interessant zur Aufklärung des magnetischen Verhaltens sind Verbindungen dieses Typs, weil in diesen Verbindungen das Übergangsmetallkation gegenüber Sauerstoff eine Koordinationszahl von zwei erfährt. Zusätzlich liegt das Übergangsmetall in einer Oxidationsstufe von +1 vor. Die hierin aufgeführten Untersuchungen betreffen das komplexe isolierte Oxometallat(I) in Hinblick auf das tatsächliche Vorliegen der Oxidationsstufe von +1 sowie den elektronischen Grundzustand des Übergangsmetalls und den kooperativen Wechselwirkungen zwischen diesen isoliert von einander vorliegenden [MO₂]³⁻-Einheiten. Die Elektronenkonfiguration für Co^I ist *d*⁸ mit einem resultierenden Spin von S = 1 und die für Ni^I ist *d*⁹ mit S = 1/2.

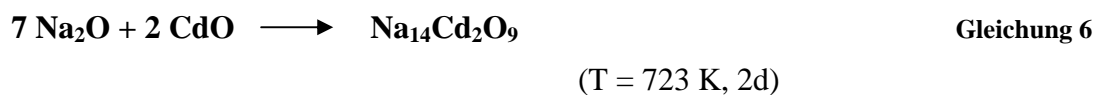
4.2.1 Synthesevarianten zur Darstellung röntgenographisch phasenreiner Proben von Na₅[MO₂][CO₃] mit M = Co, Ni mit einer Bemerkung zur Reaktivität

Es wurde zum einen versucht, röntgenographisch reine Pulverproben von Na₅[MO₂][CO₃] mit M = Co, Ni für magnetische Messungen zu erhalten, und zum anderen wurde versucht, diese Verbindung mit Kristallen in ausreichender Größe für die Röntgenabsorptionsspektroskopie darzustellen. Für XAS-Untersuchungen müssen Kristalle gezüchtet werden, die eine Größe von 0,3-0,4 mm im Durchmesser möglichst nicht unterschreiten. Dazu wurden in Hinblick auf die Reaktivität der Oberflächengröße der eingesetzten Übergangsmetalle, diese in unterschiedlicher Beschaffenheit eingesetzt. Es wurden zusätzlich Variationen in der Temperatur und Temperzeit vorgenommen. Zusammenfassend bildet sich die beschriebene Verbindung nach folgender Reaktionsgleichung:



Die Edukte Na_2O , CdO , Na_2CO_3 und das Übergangsmetall M (M = Co, Ni) werden unter Argonschutzgas abgewogen und in einer Achatreischale innig verrieben. In der Synthese wird Na_2O im 10 %-igen Überschuss eingesetzt, damit CdO vollständig umgesetzt wird. Das Substanzgemenge wird in einen Silbertiegel überführt und unter Vakuum in Kieselglas eingeschweißt. Die Reaktion findet in einem stehenden Röhrenofen bei einer Temperatur von $T = 873 \text{ K}$ statt. Typischerweise wird in einem Schritt auf 523 K und dann mit 50 K/d auf die Zieltemperatur aufgeheizt und diese für fünf Tage gehalten. Die Abkühlrate beträgt 28 K/d , ab 473 K wird der Ofen ausgeschaltet.

Durch eine klassische Festkörperreaktion der binären Edukte, Alkalimetalloxid und Cadmiumoxid, entsteht im ersten Schritt der Reaktion $\text{Na}_{14}\text{Cd}_2\text{O}_9$ ^[46].



Im zweiten Schritt schließt sich eine Redoxreaktion an, in der das elementare Metall oxidiert und Cadmiumoxid reduziert wird. Cadmium liegt nach der Reaktion in elementarer Form vor. Dies ermöglicht die mechanische Abtrennung aus dem Ansatz. Zusätzlich kann Cd in die Silbercontainerwand diffundieren und liegt nicht mehr neben dem Produkt vor. Nach Reaktionsgleichung 5 läuft die Gesamtreaktion ab.

Statt Metallpulver, welches für die Synthese von Pulverproben als Edukt verwendet wurde (magnetische Messungen), wurde das Übergangsmetall in einem Stück, in der Form eines Halbkreises mit dem Durchmesser von $d = 3 \text{ mm}$, für den Erhalt von Kristallen (XAS-Untersuchungen), in die Reaktion eingebracht. Die Oberfläche eines Metallplättchens ist im Gegensatz zu der eines Pulvers wesentlich kleiner. Das hat den Vorteil, dass die Diffusion der Elemente viel langsamer ist und die Keimbildungsrate geringer. Dies führt mit einer längeren Temperzeit zum Erhalt von gut ausgebildeten Einkristallen. Während des Reaktionsverlaufs wurde beobachtet, wie der Unterschied in der Reaktivität zwischen dem Einsatz des Übergangsmetallpulvers und dem eines Übergangsmetallplättchens ist. Dazu wurde nach fünftägigem Tempern der jeweils mit Kieselglas ummantelte Silbercontainer in der Argonhandschuhbox geöffnet und die Reaktionsprodukte bzw. Zwischenprodukte untersucht.

Bei der Reaktion im Ansatz mit Metallpulver wurde eine vollständige Umsetzung der Edukte zu $\text{Na}_5[\text{MO}_2][\text{CO}_3]$ beobachtet (

Abbildung 4.2.1-1 und Abbildung 4.2.1-2). In den Pulverdiffraktogrammen von $\text{Na}_5[\text{MO}_2][\text{CO}_3]$ ist noch wenig Na_2O als Nebenbestandteil identifizierbar. Den beobachteten Reflexen sind aus Einkristalldaten simulierte Diffraktogramme gegenübergestellt. Im Abbildung 4.2.1-3 ist eine Photographie des pulverförmigen Produktes zu sehen.

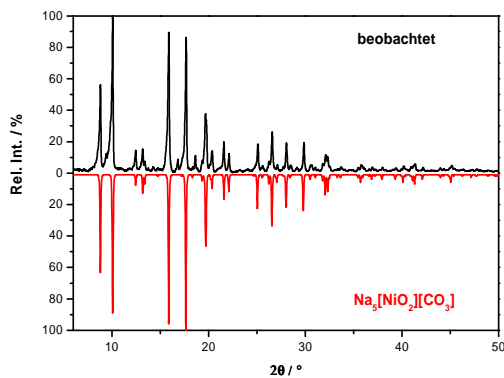


Abbildung 4.2.1-1 Pulverdiffraktogramm von $\text{Na}_5[\text{NiO}_2][\text{CO}_3]$ mit wenig Na_2O -Verunreinigung.

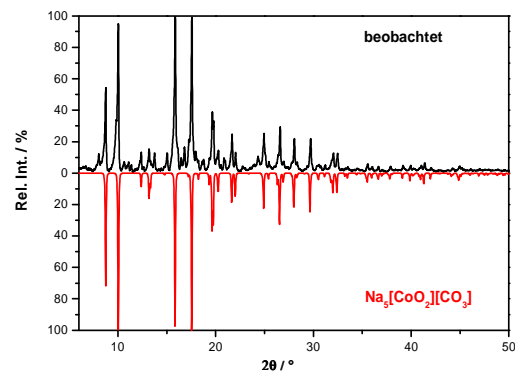


Abbildung 4.2.1-2 Pulverdiffraktogramm von $\text{Na}_5[\text{CoO}_2][\text{CO}_3]$ mit wenig Na_2O -Verunreinigung.

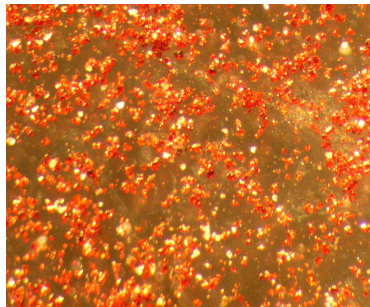


Abbildung 4.2.1-3 Photographie bei 40-facher Vergrößerung; Ansatz: $\text{Na}_5[\text{NiO}_2][\text{CO}_3]$, Pulverprobe mit Nickelpulver synthetisiert.

Die Synthese, bei der ein Übergangsmetallplättchen eingesetzt wurde, lässt erkennen, dass nach fünftägigem Tempern bei gleicher Temperatur von 873 K noch nicht vollständig das gewünschte Produkt entstanden ist. Wie man in Abbildung 4.2.1-4 erkennen kann, liegt ein beigefarbener Schmelzkuchen vor, der das Metallplättchen umhüllt. Der Schmelzkuchen besteht aus $\text{Na}_{14}\text{Cd}_2\text{O}_9$ (gelb-braun) und Na_2CO_3 (farblos), die Analyse erfolgte mit Hilfe der Pulverdiffraktion unter Mo-K_α -Strahlung. Das Metallplättchen hat Aufwachsungen von elementarem Cadmium, - schwarze glänzende Nadeln - sowie darunter liegend, erste rote

Kristalle der Zielverbindung, welche stark mit der Oberfläche des Metallplättchens verwachsen sind. Nach der Sichtung und röntgenographischen Untersuchung der Reaktionszwischenstufen wurde der Schmelzkuchen innig verrieben, um das Metallplättchen gepresst und in einen Silbercontainer überführt und dann weitere 20 Tage bei 873 K im stehenden Röhrenofen zur Reaktion gebracht. Nach dieser Zeit liegen immer noch nicht genügend Einkristalle für weitere Analysen von $\text{Na}_5[\text{MO}_2][\text{CO}_3]$ in ausreichender Größe vor, zusätzlich ist aber noch restliches $\text{Na}_{14}\text{Cd}_2\text{O}_9$ im Gemenge mit Na_2CO_3 vorhanden. Nach weiterem Tempern für 20 Tage verringert sich der Anteil des Zwischenproduktes immer mehr und man kann Einkristalle in ausreichender Größe und Menge erhalten. Die Kristalle, die den geeigneten Durchmesser aufweisen, werden wie später beschrieben präpariert.

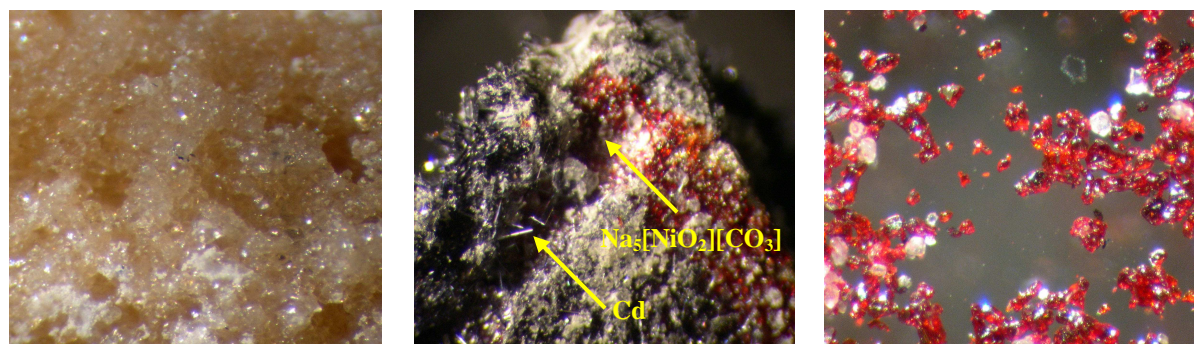
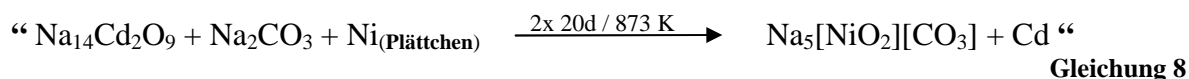
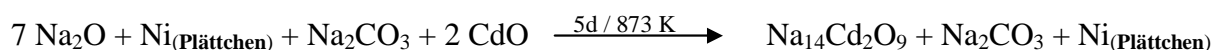
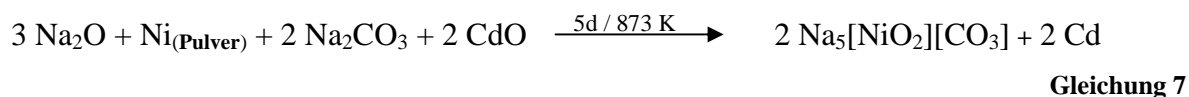


Abbildung 4.2.1-4 Photographien (30-40-fache Vergrößerung) von: a) dem Schmelzkuchen (links) $\text{Na}_{14}\text{Cd}_2\text{O}_9/\text{Na}_2\text{CO}_3$, welcher das b) Metallplättchen (Mitte) umhüllte. Es ist der schichtartige Aufbau zu sehen, schwarze Nadeln ganz oben bestehen aus Cd, darunter befinden sich erste, stark mit dem Ni-Plättchen verwachsene Kristalle aus $\text{Na}_5[\text{NiO}_2][\text{CO}_3]$. Nach mehrmaligem Tempern wurden Kristalle in ausreichender Größe (rechts, rot) erhalten. Transparente Kristalle sind überschüssiges Na_2O .

Prinzipiell lässt sich der Unterschied der Reaktivitäten beider Reaktionen wie folgt zusammenfassen:



Als Beispiel für den Reaktionsverlauf ist in obiger Beschreibung die Synthese von $\text{Na}_5[\text{NiO}_2][\text{CO}_3]$ beschrieben worden (vgl. Abbildung 4.2.1-4). Bei der Synthese, in der das

Übergangsmetall Cobalt als Metallpulver sowie als Metallplättchen eingebracht worden ist, sind die gleichen Ergebnisse erzielt worden.

4.2.2 Beschreibung der Kristallstruktur von $\text{Na}_5[\text{MO}_2][\text{CO}_3]$ mit $\text{M} = \text{Co}, \text{Ni}$

$\text{Na}_5[\text{MO}_2][\text{CO}_3]$ mit $\text{M} = \text{Co}, \text{Ni}$ kristallisiert in der tetragonalen Raumgruppe $P4/mmm$ mit den Gitterparametern $a = 465,2 \text{ pm}$, $c = 826,9 \text{ pm}$ für $\text{M} = \text{Co}$ und $a = 462,4 \text{ pm}$, $c = 830,9 \text{ pm}$ für $\text{M} = \text{Ni}$. In Abbildung 4.2.2-1 ist eine perspektivische Ansicht der Kristallstruktur mit eingezeichneter Elementarzelle am Beispiel von $\text{Na}_5[\text{NiO}_2][\text{CO}_3]$ zu sehen. Wie eingangs erwähnt, sind hier die bedeutenden Strukturmerkmale die voneinander isoliert vorliegenden Sauerstoff-Übergangsmetall-Sauerstoff-Hanteln. Dieses führt zum zweiten Strukturmotiv, einem sogenannten „*squarelattice*“, wobei hierfür die Anordnung des jeweiligen Übergangsmetallkations das Motiv prägt. Bei der Struktur handelt es sich um einen Anti-Perowskit-Typ mit Defekten, diesbezüglich siehe [75].

In Abbildung 4.2.2-1 sind die erwähnten Struktur motive über der vereinfachten orbitalen Aufspaltung mit einhergehender Elektronenverteilung zu sehen. Die Übergangsmetallschichten werden durch Sauerstoffatome sowie durch die fehlgeordnete Carbonateinheit als auch durch Natriumkationen voneinander getrennt. Der Abstand beträgt innerhalb einer Schicht $d(\text{M-M})_{\text{intra}} = 462,7 \text{ pm}$ ($\text{M} = \text{Co}$) bzw. $465,2 \text{ pm}$ ($\text{M} = \text{Ni}$). Die Entfernung der Metallkationen von einer Schicht zur nächsten ist $d(\text{M-M})_{\text{inter}} = 830,5 \text{ pm}$ bzw. $826,9 \text{ pm}$.

Der Metall-Sauerstoff-Abstand beträgt $d(\text{Co-O}) = 176,4 \text{ pm}$ und $d(\text{Ni-O}) = 177,9 \text{ pm}$ mit jeweils einem Winkel von $\angle(\text{O-M-O}) = 180^\circ$. Die Aufweitung des interatomaren Abstands von Metall zu Sauerstoff ist durch AOM-Rechnungen [75] erklärbar. Dies geschieht durch den weiteren Einbau eines Elektrons in ein antibindendes π^* -Orbital (d_{xz}, d_{yz}). Die chromophore Einheit ist in Abbildung 4.2.2-1 durch die graue Umrandung hervorgehoben und die vereinfachte orbitale Aufspaltung mit den Abständen von Metall zu Sauerstoff als $d_{(\text{M-O})}$ angegeben [44].

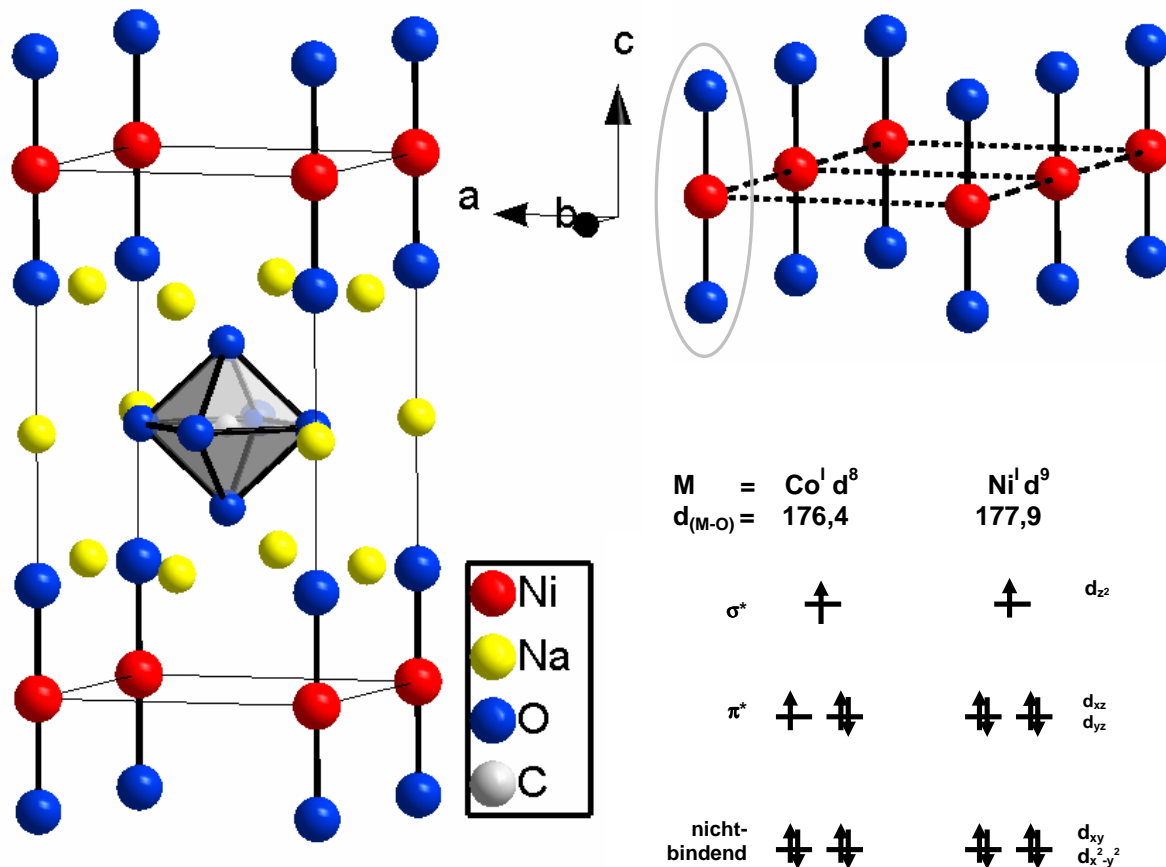


Abbildung 4.2.2-1 Links: Perspektivische Ansicht der Kristallstruktur von $\text{Na}_5[\text{NiO}_2][\text{CO}_3]$ mit eingezeichneter Elementarzelle. In der Mitte der Elementarzelle ist die fehlgeordnete Carbonateinheit als Polyeder dargestellt. Rechts oben: Ausschnitt des *Squarelattice* aus Nickel bzw. Cobalt. Außerdem ist eine $[\text{MO}_2]$ -Hanteln durch graue Umrandung hervorgehoben. Rechts unten ist die vereinfachte Orbitalaufspaltung der chromophoren Einheit $[\text{MO}_2]^{3-}$ für $M = \text{Co}, \text{Ni}$ zu sehen ^[75]. ($d_{(\text{M-O})}$ in pm)

4.2.3 Spektroskopische Eigenschaften von $\text{Na}_5[\text{CoO}_2][\text{CO}_3]$

Spektroskopie im NIR- sowie UV-VIS-Bereich

Um Aussagen zur elektronischen Struktur von $\text{Na}_5[\text{CoO}_2][\text{CO}_3]$ machen zu können, wurde ein UV-VIS- und ein NIR-Spektrum aufgenommen. Vergleiche können mit $\text{K}_2[\text{NiO}_2]$ ^[47] angestellt werden, da zu der chromophoren Einheit $[\text{CoO}_2]^{3-}$ aus $\text{Na}_5[\text{CoO}_2][\text{CO}_3]$ die von K_2NiO_2 isoelektronisch ist. Man erwartet, dass aufgrund der niedrigen Oxidationsstufe eine Rotverschiebung im Spektrum auftaucht.

Um das Experiment durchführen zu können, wurde eine röntgenographisch reine Pulverprobe der Substanz unter Argon mit KBr verrieben und zu Pillen gepresst. Das Spektrum wurde unter Verwendung einer Messzelle mit Argon im Bereich von $3000 - 22500 \text{ cm}^{-1}$ aufgenommen. Die chromophore Einheit ist die lineare $[\text{CoO}_2]^{3-}$ -Hantel mit einer $D_{\infty h}$ -Symmetrie. Zu sehen ist in Abbildung 4.2.3-1 das experimentell ermittelte Spektrum (rote Kurve). Auch abgebildet sind die Berechnungen der Zustände ohne (rote Striche) und mit Bahnbeitrag (blaue Striche), die mit Hilfe des „Angular-Overlap-Model“ unter Verwendung der AOM-Parameter, e_{σ} und e_{π} bzw. e_{ds} wie sie für $\text{Na}_5[\text{NiO}_2][\text{CO}_3]$ bzw. KNa_2NiO_2 und K_3NiO_2 bestimmt werden. Zusätzlich werden Racahparameter $B = 640$, $C = 3200$ sowie $\zeta = 300$ aus dem AOM-Modell unter Einbeziehung von „*d-s-mixing*“ verwendet.

Um $\sim 8500 \text{ cm}^{-1}$ ist im NIR-Bereich eine Bande für die chromophore $[\text{CoO}_2]^{3-}$ -Einheit im elektronisch angeregten ${}^3\Phi_g$ -Zustand zu sehen. Um $\sim 14500 \text{ cm}^{-1}$ wird im VIS-Bereich ein „*d-d*“-Übergang des ${}^3\Pi_g$ -Zustands beobachtet. Im Vergleich mit den spektroskopischen Daten des linearen $[\text{NiO}_2]^{2-}$ -Ions (d^8) aus K_2NiO_2 sind die vorgestellten Daten im Einklang. Es ergibt sich eine Rotverschiebung um ca. 2000 cm^{-1} . Die intensive Bande im VIS-Bereich ist analog zu der des Spektrums von $[\text{NiO}_2]^{2-}$. Die Struktur korrespondiert mit den spinverbotenen Übergängen, die in Abbildung 4.2.3-1 nicht näher beschriftet sind.

Wie zu erkennen ist, erhält man keine Information über die energetisch niedrigen ersten Übergänge.

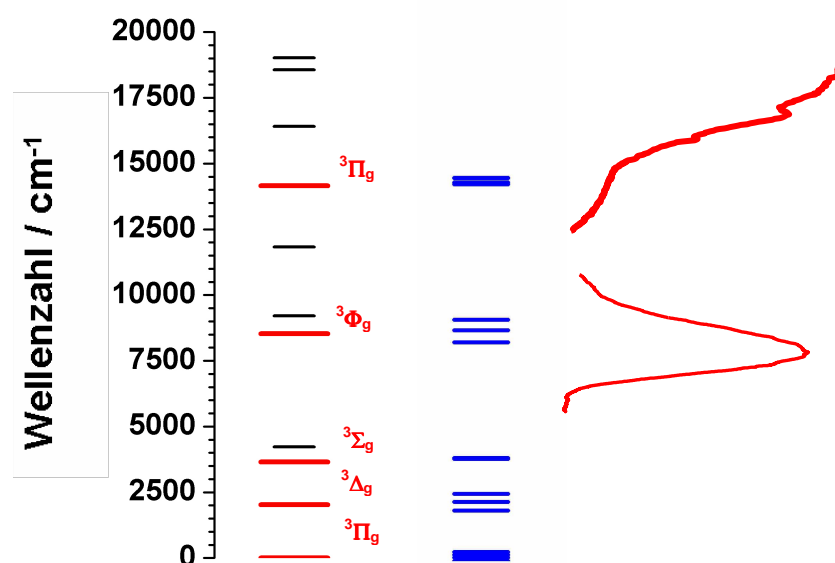


Abbildung 4.2.3-1 Experimentell ermitteltes Spektrum von $\text{Na}_5[\text{CoO}_2][\text{CO}_3]$ (rot) mit aus AOM-Rechnungen ermittelten Übergängen (rote und blaue senkrechte Linien). Kleine Linien stellen spinverbotene Übergänge dar.

Rechnungen im Rahmen des AOM-Modells ^[48] sind im Einklang mit absorptionspektroskopischen Untersuchungen an $\text{Na}_5[\text{CoO}_2][\text{CO}_3]$ im NIR und VIS-Bereich.

Zu prüfen ist jetzt, ob der Grundzustand von Co^{I} tatsächlich $^3\Pi_g$ ist. Dafür wurden magnetische Messungen an $\text{Na}_5[\text{CoO}_2][\text{CO}_3]$ durchgeführt.

Magnetische Eigenschaften von $\text{Na}_5[\text{CoO}_2][\text{CO}_3]$

In Zusammenarbeit mit dem II. Physikalischen Institut der Universität zu Köln konnten im Rahmen des SFB 608 magnetische Messungen vorgenommen werden. Hierbei handelt es sich um reproduzierbare Ergebnisse der magnetischen Suszeptibilität, der Magnetisierung sowie der spezifischen Wärme.

Nach AOM-Rechnungen ergibt sich ein $^3\Pi_g$ -Grundzustand. Um Aussagen darüber machen zu können, wurde als erstes die magnetische Suszeptibilität experimentell ermittelt. Für die Messungen wurden ca. 1-3 mg der Substanz aus unterschiedlichen Ansätzen in Suprasil- bzw. Kieselglas unter Argon als Inertgas eingeschmolzen.

Mit einer Erhöhung des externen Feldes von 1 T zu 3 T nimmt χ ab (vgl. Abbildung 4.2.3-2). Diesen Effekt konnten auch Hoppe *et al.* in $\text{CsK}_2[\text{CoO}_2]$ ^[49] sowie Sofin ^[50] an $\text{Na}_5[\text{CoO}_2][\text{CO}]$ beobachten. Vorgestellt sind in der beschriebenen Abbildung die auf interne Felder unkorrigierten Werte.

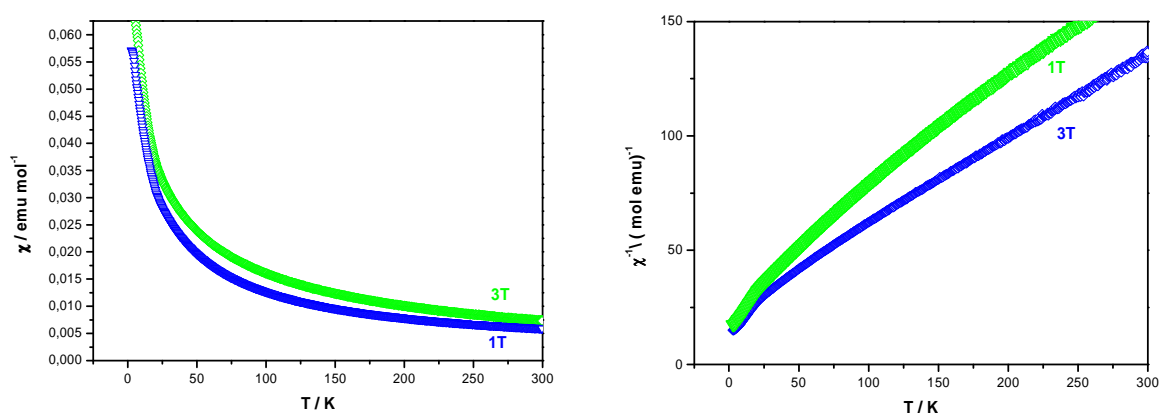


Abbildung 4.2.3-2 Experimentell ermittelte magnetische Suszeptibilität χ und χ^{-1} von $\text{Na}_5[\text{CoO}_2][\text{CO}_3]$ bei externen Feldern von 1 T und 3 T. Messung: N. Hollmann.

In den folgenden Abbildungen sind die Daten für interne Felder mit $M = \chi_p[H + H_{\text{int.}}]$ korrigiert und geben somit die feldunabhängigen paramagnetischen $\chi_p(T)$ Messergebnisse wieder. In Abbildung 4.2.3-3 ist die reziproke magnetische Suszeptibilität unter Einbeziehung der Spinbahnkopplung und unter Berücksichtigung des Zemann-Effekts erster und zweiter Ordnung durch AOM-Rechnungen pro isolierter $[\text{O-Co}^{\text{I}}\text{-O}]^3$ -Einheit aufgezeigt. Die hier präsentierten Ergebnisse stehen im Einklang mit einem $^3\Pi_g$ -Grundzustand. Bei ca. $T = 20$ K sieht man einen „Knick“ in der Messkurve. Dieser resultiert aus der Anisotropie der Beiträge für eine (O-M-O)-Hantel, parallele (χ_{\parallel}) sowie die senkrechte (χ_{\perp}) Suszeptibilität. χ_{\perp}^{-1} wird unterhalb ca. $T = 20$ K temperaturunabhängig und erreicht einen konstanten Wert von ca. 85 mol emu^{-1} , läuft also in ein Plateau. Dahingegen nimmt χ_{\parallel}^{-1} zu kleineren Temperaturen immer weiter ab. Die Spinbahnkopplung ist entscheidend für die Abweichung vom Curie-Weiss-Verhalten. Addiert und mittelt man nun χ_{\parallel} und χ_{\perp} , so erhält man χ_{av}^{-1} (s. Abbildung 4.2.3-3).

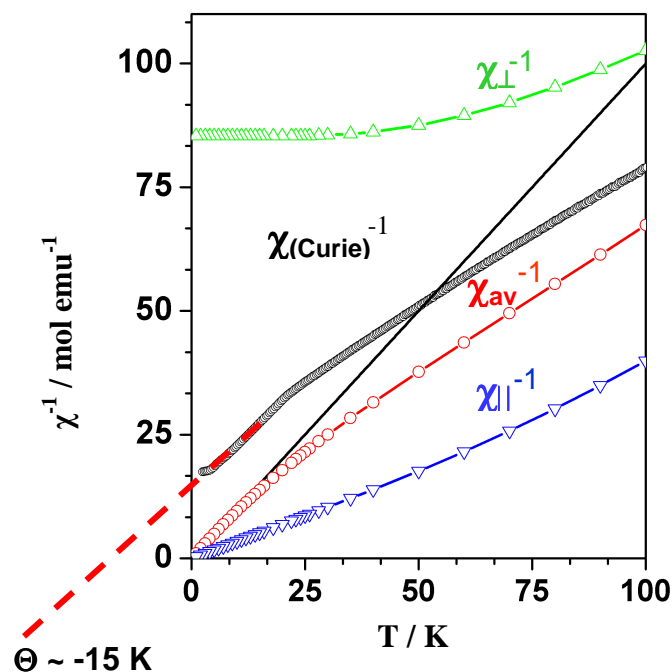


Abbildung 4.2.3-3 Reziproke magnetische Suszeptibilität von $\text{Na}_5[\text{CoO}_2][\text{CO}_3]$ unter Einbeziehung des Zemann-Effekts erster und zweiter Ordnung durch AOM-Rechnungen pro isolierter $[\text{O-Co}^{\text{I}}\text{-O}]^3$ -Einheit. Berechnet, grün: senkrechttes Feld, blau: paralleles Feld, rot: durchschnittliche Werte.

Die mittlere reziproke magnetische Suszeptibilität χ_{av}^{-1} und die gemessene verlaufen parallel. Also sind die Messwerte im Einklang mit den Rechnungen. Nur unterhalb der Temperatur von $T = 20$ K beschreiben die korrigierten Messergebnisse χ^{-1} den Verlauf eines Curie-Weiss-Gesetztes für ein $S = 1$ -System. Extrapoliert man die Kurve der Messpunkte zu kleineren Temperaturen und trägt die so ermittelte Gerade auf einer negativen Temperaturskala ab, erhält man eine Curie-Weiss-Temperatur von $\Theta_{C.W.} = -15$ K. Durch das negative $\Theta_{C.W.}$ lassen sich die antiferromagnetischen Wechselwirkungen als „*long-range-order*“ in $\text{Na}_5[\text{CoO}_2][\text{CO}_3]$ untermauern.

Spezifische Wärme von $\text{Na}_5[\text{CoO}_2][\text{CO}_3]$

Für die Ermittlung der Daten für die spezifische Wärme wurde zum einen ein Reinpressling der Substanz hergestellt. Zum anderen wurde die Substanz mit einer bekannten Menge an Goldpulver vermengt und dann gepresst. Die Probenpräparation für beide Presslinge fand unter Inertgas statt. Der Vorteil an letzter Variante ist, dass der Pressling wesentlich stabiler und leichter zu handhaben ist als ein Pressling aus reiner Substanz. Nachteile ergeben sich hier nicht, da das Verhalten von Gold in Hinsicht auf die Eigenschaften der spezifischen Wärme bekannt und untersucht ist und so mit in die Korrektur mit einbezogen werden kann. An den experimentell ermittelten Daten für die spezifische Wärme von $\text{Na}_5[\text{CoO}_2][\text{CO}_3]$ lässt sich in Abbildung 4.2.3-4 das feldabhängige Verhalten bei kleinen Temperaturen erkennen. Hier laufen die Messergebnisse bei ca. $T = 20$ K für 1T, 3T und Nullfeld auseinander. Oberhalb $T = 20$ K gibt es keine Hinweise, die auf eine Phasenumwandlung der Substanz hindeuten. Die Messergebnisse sind in diesem Bereich auch feldunabhängig. Langreichweitige antiferromagnetische Ordnung, wie aus den magnetischen Messungen abgeschätzt, werden bei ca. $T \sim 10$ K deutlich und können auch durch die Interpretation dieser Messung (c_p/T) vermutet werden.

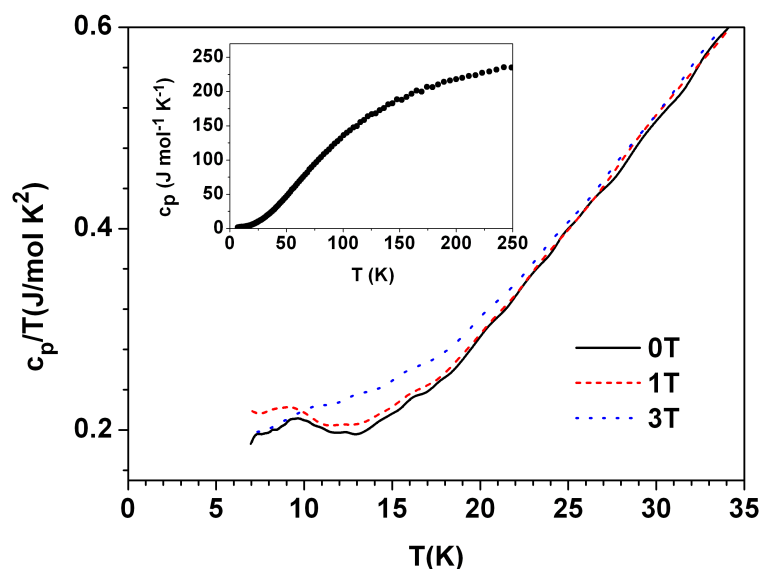


Abbildung 4.2.3-4 Experimentell ermittelte spezifische Wärme von $\text{Na}_5[\text{CoO}_2][\text{CO}_3]$ bei unterschiedlichen externen Feldern.

Elektronenspinresonanzspektroskopie (ESR) von $\text{Na}_5[\text{NiO}_2][\text{CO}_3]$

An $\text{Na}_5[\text{NiO}_2][\text{CO}_3]$ sind erste spektroskopische Daten zur Ermittlung der elektronischen Struktur der chromophoren $[\text{NiO}_2]^{3-}$ -Einheit bereits von Möller, Hitchman und Hoppe^{[51], [44]} veröffentlicht worden.

Die ESR-Messungen wurden von V. Kataev am IFW Dresden (Leibniz-Institut für Festkörper- und Werkstoffforschung Dresden) durchgeführt. Dazu wurden ca. 2-5 mg kristallines leicht verriebenes $\text{Na}_5[\text{NiO}_2][\text{CO}_3]$ mit einem gereinigten Teflonband umhüllt und in eine Suprasilkapillare mit der Länge von ca. $l = 3$ cm überführt. Die durch Teflonband geschützte Probe wurde mit zwei aus Suprasil gefertigten Stempeln im Glasröhrchen zentriert und fixiert. Verschlossen wurde das Messgefäß unter Schutzgas (Ar) mit Zweikomponentenkleber auf jeder Seite. Die Messergebnisse sind in Abbildung 4.2.3-5 zu sehen. Aufgenommen wurde das Elektronenspinresonanzspektrum bei verschiedenen Temperaturen und 9,5 GHz.

Es handelt sich hierbei um ein recht breites Signal von $\Delta(H) \sim 850$ Oe, was qualitativ auf eine magnetische Korrelation hinweist. Die Intensität folgt den unkorrigierten Daten für die magnetische Suszeptibilität. An die Signale lässt sich mit Hilfe der Lorentz-Funktion ein Fit (rote Kurve) anlegen. Die im Vergleich sehr schmalen Signale bei ~ 2000 Oe und bei ~ 5500 Oe kommen durch die Referenzsubstanz Rubin (chromdotiertes Al_2O_3) zustande. Bei

$T = 3,6$ K setzt ein Effekt ein, auf den nicht näher eingegangen wird. Weitere Messungen, wie z. B. ein Hochfeld ESR, stehen noch aus. Der effektive g -Wert lässt sich aus den Daten ermitteln und kann mit $g_{eff.} = 2,0$ angegeben werden. Für ein $S = 1/2$ -System von Ni^{+} mit einem ${}^2\Sigma_g$ -Grundzustand stimmt $g_{eff.}$ gut überein. Rückschlüsse auf eine magnetische Ordnung können durch die ESR-Untersuchungen für $Na_5[NiO_2][CO_3]$ bei $T > 2$ K nicht gezogen werden.

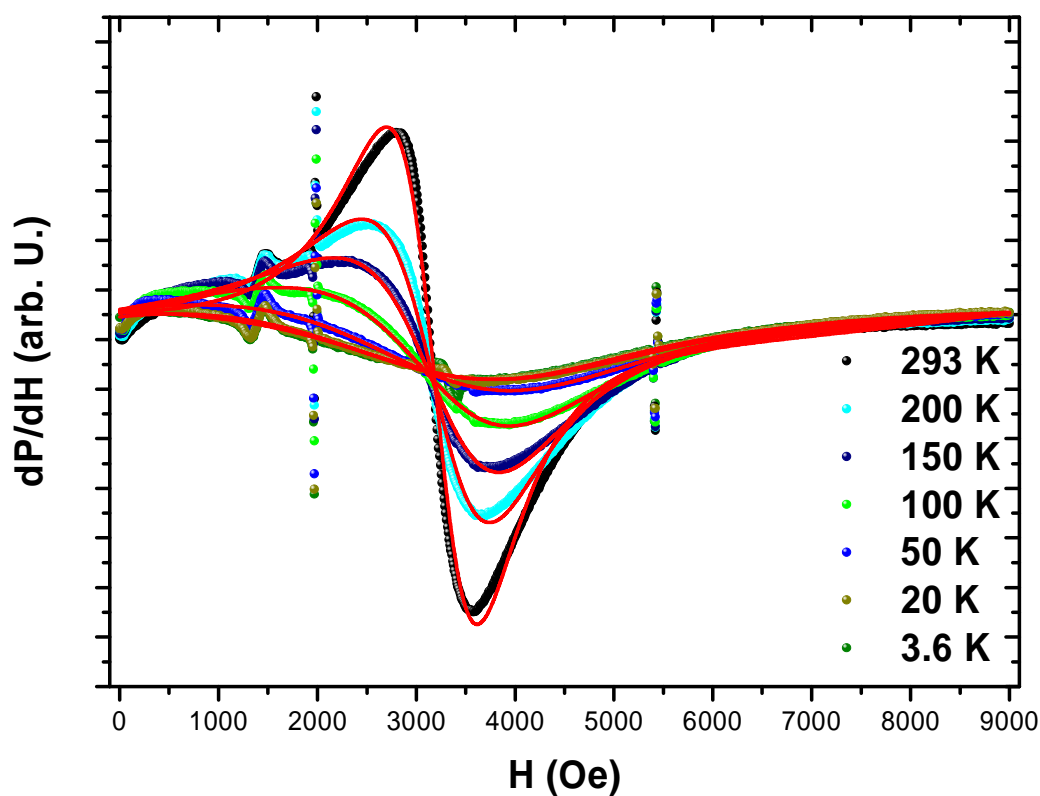


Abbildung 4.2.3-5 ESR von $Na_5[NiO_2][CO_3]$ bei oben angegebenen Temperaturen.

Magnetische Eigenschaften von $\text{Na}_5[\text{NiO}_2][\text{CO}_3]$

Für die Bestimmung der magnetischen Suszeptibilität wurden 1-3 mg von $\text{Na}_5[\text{NiO}_2][\text{CO}_3]$ in Suprasilkapillare unter Argon eingeschmolzen.

Aus Abbildung 4.2.3-2 und Abbildung 4.2.3-6 geht hervor, dass bei hohen Temperaturen für $\text{Na}_5[\text{NiO}_2][\text{CO}_3]$ (d^9) mit einem Spin von $S = 1/2$ eine wesentlich höhere Feldabhängigkeit vorliegt als für die Verbindung $\text{Na}_5[\text{CoO}_2][\text{CO}_3]$ (d^8) mit einem resultierenden elektronischen Spin von $S = 1$. Dies könnte an einer minimalen Verunreinigung durch ferromagnetisch wechselwirkendes Nickel liegen, jedoch wird bei der Synthese, wie erwähnt, das Alkalimetalloxid im Überschuss eingesetzt um mögliche Effekte durch Metallverunreinigung zu vermeiden.

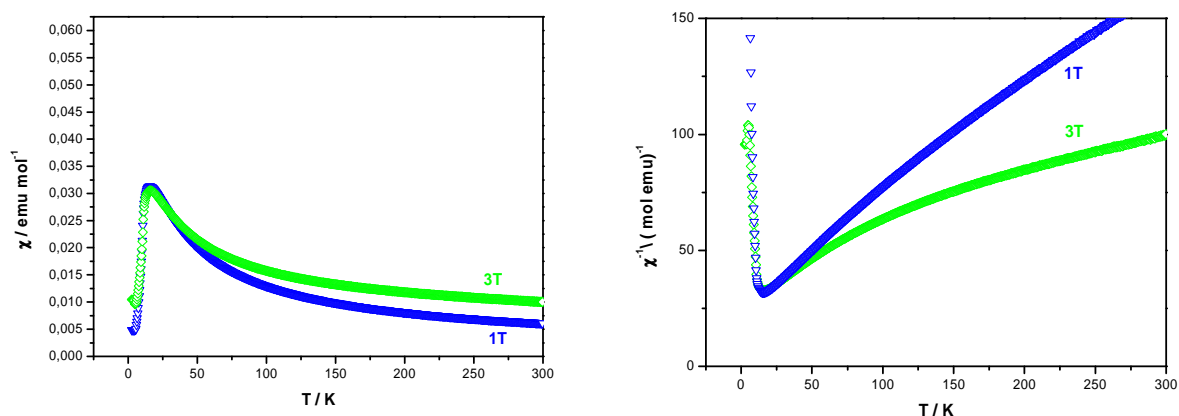


Abbildung 4.2.3-6 Experimentell ermittelte magnetische Suszeptibilität χ und χ^{-1} für $\text{Na}_5[\text{NiO}_2][\text{CO}_3]$ bei externen Feldern von 1 T und 3 T. Messung: N. Hollmann.

Für $\text{Na}_5[\text{NiO}_2][\text{CO}_3]$ sind die Suszeptibilitätswerte (vgl. Abbildung 4.2.3-6) nach $M = \chi_p[H + H_{\text{int.}}]$ für interne Felder korrigiert und somit feldunabhängig in Abbildung 4.2.3-7 als magnetische Suszeptibilität $\chi_p(T)$ -Daten wiedergegeben. Die aus ESR-Daten ermittelte Suszeptibilität (V. Kataev) stimmt mit der statisch gemessenen gut überein.

Die Magnetisierung ist in Abbildung 4.2.3-8 aufgeführt. In den Magnetisierungskurven für $\text{Na}_5[\text{NiO}_2][\text{CO}_3]$ mit $S = 1/2$, sieht man, dass die Magnetisierung bis $T = 15$ K als Steigung verläuft und keine Hysteresekurve beschreibt. Jedoch erkennt man in Abbildung 4.2.3-8, dass ab ca. $T \sim 10$ K die Magnetisierung nach einer Hysteresekurve verläuft. Die korrigierten Magnetisierungs-Daten können mit einem $S = 1/2$ „squarelattice“

Heisenberg Modell mit einer antiferromagnetischen Wechselwirkung von $J_{AFM} = 16$ K beschrieben werden.

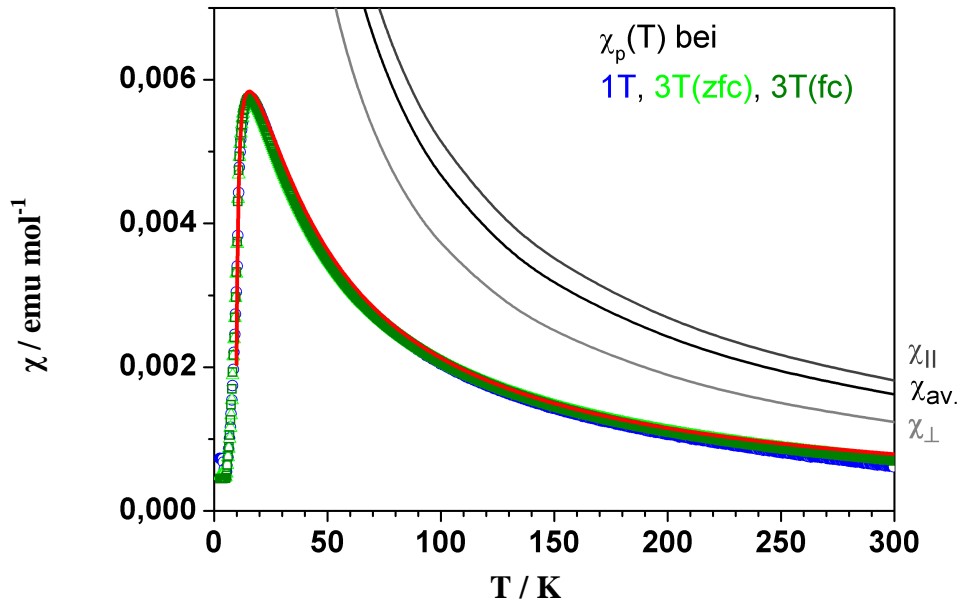


Abbildung 4.2.3-7 $\chi(T)$ von $\text{Na}_5[\text{CoO}_2][\text{CO}_3]$, aufgezeigt sind hier die aus AOM-Rechnungen durch interne Felder korrigierte Daten. Richtungsabhängige Beiträge aus AOM-Rechnungen sind aufgezeigt.

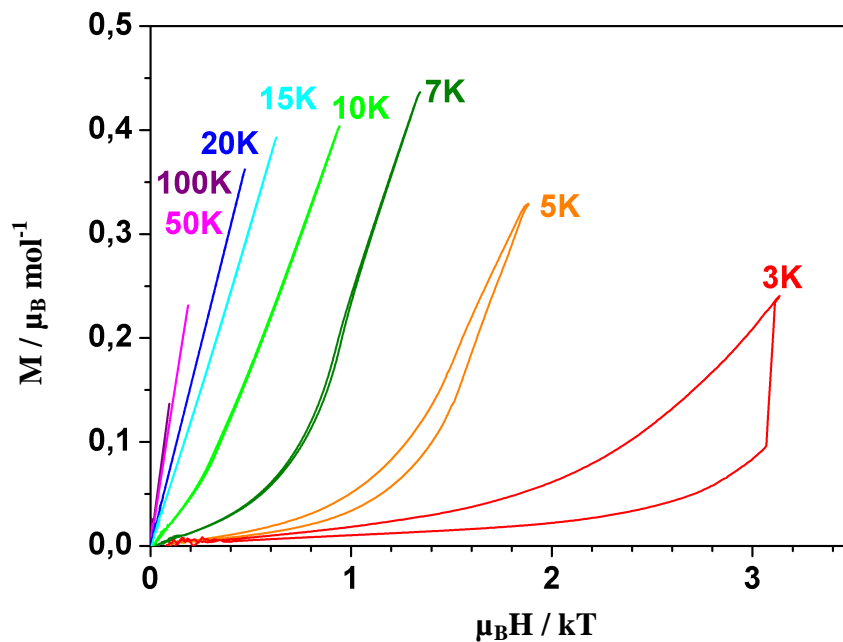


Abbildung 4.2.3-8 Magnetisierung $M(\mu_B H/kT)$ von $\text{Na}_5[\text{NiO}_2][\text{CO}_3]$.

Unterhalb $T = 10$ K im Bereich von 0 bis $0,2 \mu_B H/kT$, könnte der sichtbare stufenförmige Aufbau der Kurve auf einen möglichen „*spinflip*“ hindeuten. Dies bedeutet, dass bei eingestellten Temperaturen wie Feldern die dem System zugeführte Energie ausreicht, die Ausrichtung des Elektronenspins umzukehren. Jedoch ist es hier vonnöten noch weitere Untersuchungen anzustellen und diese mit einer theoretischen Beschreibung zu versehen.

4.2.4 Röntgenabsorptionsspektroskopie (XAS) an $\text{Na}_5[\text{CoO}_2][\text{CO}_3]$

Durch XAS-Untersuchungen kann man Aussagen über die Wertigkeit eines Übergangsmetalls treffen, hier: Co^I in $\text{Na}_5[\text{CoO}_2][\text{CO}_3]$. In Zusammenarbeit mit der Arbeitsgruppe von H. Tjeng (II. Physikalisches Institut der Universität zu Köln) wurden von Nils Hollmann erste röntgenabsorptionsspektroskopische Untersuchungen an $\text{Na}_5[\text{CoO}_2][\text{CO}_3]$ durchgeführt. Die Messungen wurden an der *Dragon Beamline 08* am *NSRRC Taiwan* (National Synchrotron Radiation Research Center) vorgenommen.

Die Probenpräparation erwies sich aufgrund der extrem feuchtigkeitsempfindlichen Substanz als sehr schwierig. Wie im Abschnitt über die Synthese erwähnt, mussten Kristalle in ausreichender Größe gezüchtet werden, um messtechnischen Geräteanforderungen gerecht zu werden. Nach dem Aussuchen der Kristalle unter dem Polarisationsmikroskop wurden diese mit einem Silberleitkleber auf einen elektrisch leitenden Sockel in einem Verband von 4 Kristallen im Quadrat angeordnet und fixiert. Das Anordnen der Einkristalle erfolgte mit Hilfe einer sehr spitzen Nadel und eines Glasfadens. Für die Messung muss die Oberfläche der zu messenden Substanz absolut rein aber nicht eben sein. Um dies zu gewährleisten wurde ein Stempel mit dem Durchmesser $d = 0,4$ mm mit einem extrem haftenden Zweikomponentenkleber senkrecht auf das Kristallkonglomerat geklebt. Damit tatsächlich ein Winkel von Stempel zu Kristall von nahezu 90° vorliegt wurde dieser mit Hilfe des in Abbildung 4.2.4-1 skizzierten Gerätes (Eigenbau) auf die mit Kleber bestrichenen Kristalle aufgebracht. Der Stempel wurde dann kurz vor der Messung mit hoher Geschwindigkeit und Kraft abgeschlagen, so ist die Oberfläche der Kristalle rein und nicht glatt. Um zu verhindern, dass die Kristalle am Stempel kleben bleiben, wurden sie zusätzlich zum Silberleitkleber noch in Harzkleber eingebettet. Die in Abbildung 4.2.4-1 gezeigten Fotos verdeutlichen die Vorgehensweise zur Probenpräparation. Sämtliche Arbeitsschritte fanden unter einem Auflichtmikroskop bis zu einer 40-fachen Vergrößerung in der Argonhandschuhbox statt.

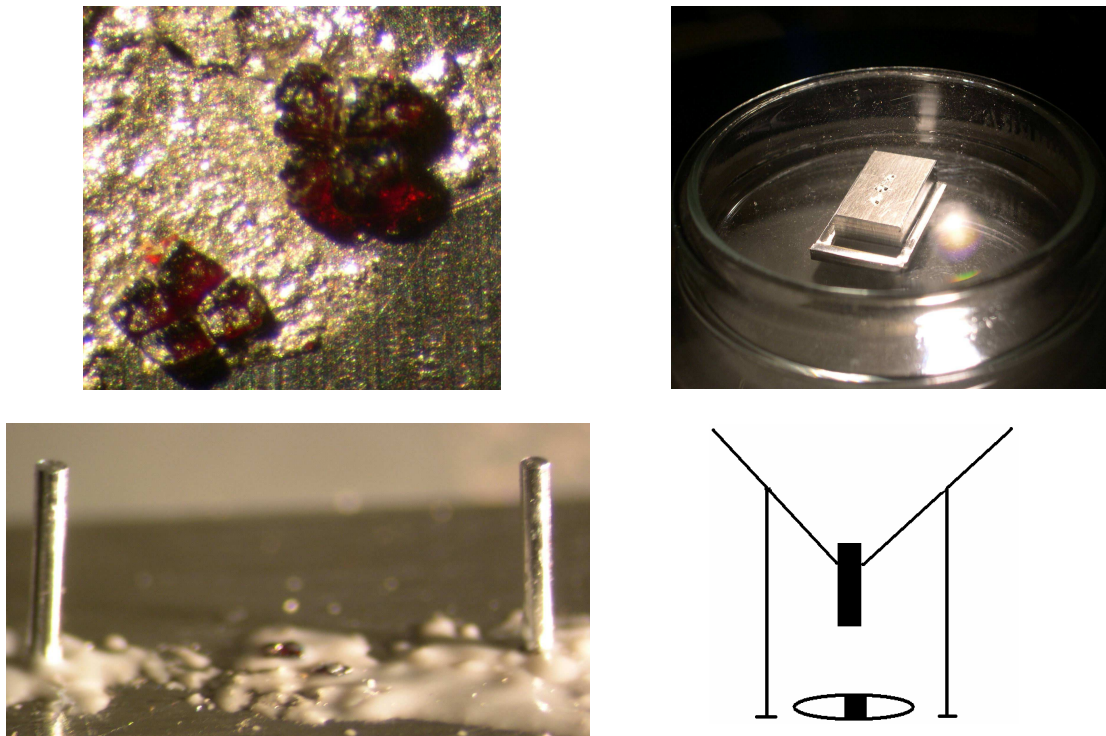


Abbildung 4.2.4-1 Vergrößerte Photographien (40-fach); links oben: ausgesuchte Kristalle (ca. 0,3 mm) von $\text{Na}_5[\text{CoO}_2][\text{CO}_3]$ auf Silberleitkleber fixiert, rechts oben: leitender Träger mit mehreren Kristallkonglomeraten in einer Petrischale, links unten: in Harzkleber eingebettete Kristallinseln mit aufgeklebten Stempeln. Rechts unten: Schematische Darstellung des Hilfsmittels zum Aufbringen der Stempel ($d = 0,4 \text{ mm}$).

In Abbildung 4.2.4-2 ist das XAS-Spektrum von $\text{Na}_5[\text{CoO}_2][\text{CO}_3]$ (d^8) in Bezug auf die Sauerstoff- und die Cobaltkante zu sehen. Die Intensität ist in Abhängigkeit zur Photonenenergie in eV aufgetragen. Zusätzlich sind, um Vergleiche anstellen zu können, die XAS-Spektren von CoO (Co^{2+} , d^7 , *highspin* -HS-), EuCoO_3 (Co^{3+} , d^6 , *highspin* -HS-) und $\text{Sr}_2\text{CoO}_3\text{Cl}$ (Co^{3+} , d^6 , *lowspin* -LS-) mit eingezeichnet. Die schwarzen senkrechten gestrichelten Linien veranschaulichen die Verschiebung der Bande der Cobaltkante von kernnahen Aufenthaltswahrscheinlichkeiten des promovierten Elektrons (vgl. $\text{Sr}_2\text{CoO}_3\text{Cl}$ -LS-) hin zu kernfernen von $\text{Na}_5[\text{CoO}_2][\text{CO}_3]$. Mit Zunahme der Wertigkeit liegt eine hypsochrome Verschiebung der Banden, in diesem Fall bei der Cobaltkante von $\sim 778 \text{ eV}$ zu $\sim 781 \text{ eV}$, vor. Also lässt sich ein Elektron bei geringer geladenen Ionen leichter promovieren als bei höher geladenen.

Im Spektrum der Sauerstoffkante liegt eine bathochrome Verschiebung der Banden hin zu formal höher geladenem Cobalt vor. In $\text{Na}_5[\text{CoO}_2][\text{CO}_3]$ ist also das Ablösen eines Elektrons von Sauerstoffatomen bei niedrig geladenem Cobalt aufgrund der Energien im Ligandenfeld weniger schwierig als bei höher geladenem wie in EuCoO_3 .

In AOM-Rechnungen wurde bereits belegt, dass in $\text{Na}_5[\text{CoO}_2][\text{CO}_3]$ mischende Zustände zwischen $4s$ - und $3d$ -Orbitalen auftreten und mit ca. 25 % anzugeben sind. Dies könnte eine Erklärung für die Auswertung der XAS-Messungen an $\text{Na}_5[\text{CoO}_2][\text{CO}_3]$ sein, die nur mit ungefähr 20 % Co^{2+} zu beschreiben ist. Eine Analyse der XAS-Daten unter Einbeziehung von s -Orbitalen (d - s -mixing) ist äußerst schwierig.

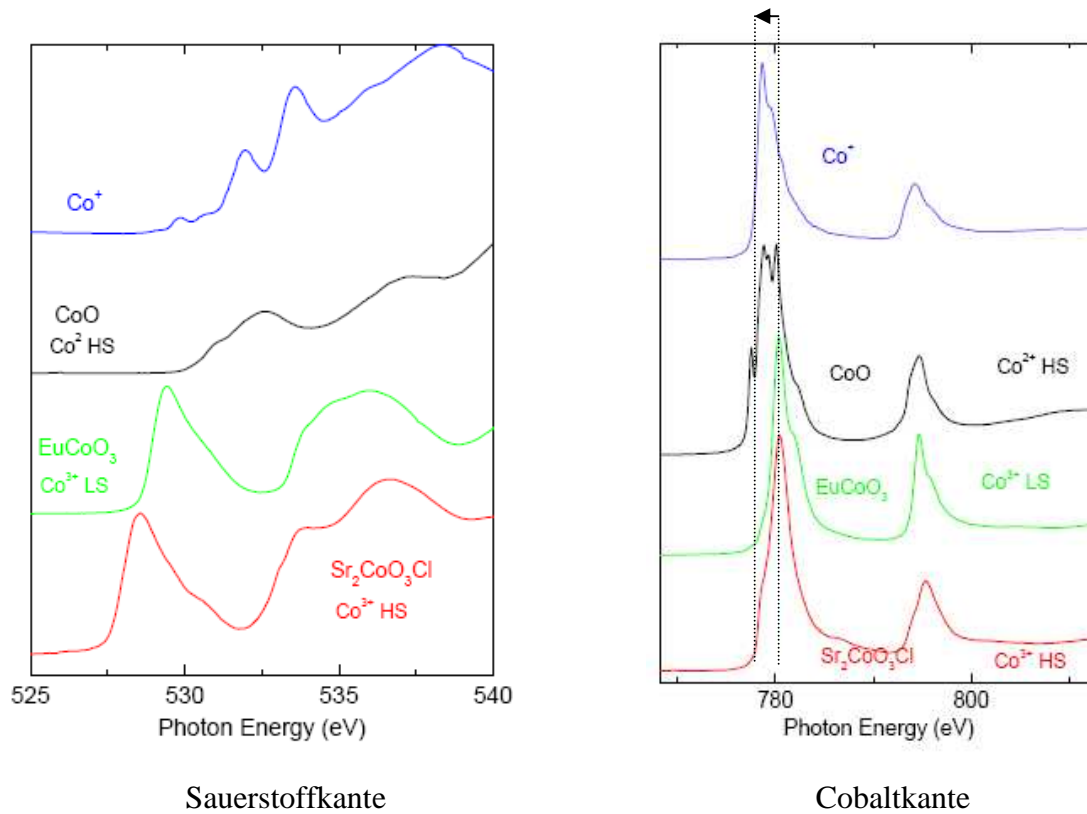


Abbildung 4.2.4-2 Experimentell ermitteltes XAS von $\text{Na}_5[\text{CoO}_2][\text{CO}_3]$, schwarze senkrechte Balken heben die hypsochrome Verschiebung von Co^1 hervor. Messung: N. Hollmann.

4.3 Das ternäre System Na/Fe/O

Durch Hoppe *et al.* konnten viele Phasen im System Na/Fe/O strukturell aufgeklärt werden. So liegt in den meisten Verbindungen dieses Systems Eisen in der Wertigkeit +3 vor und ist meist tetraedrisch von vier Sauerstoffatomen koordiniert. In Na_5FeO_4 ^[52] liegen $[\text{FeO}_4]$ -Einheiten isoliert voneinander vor. In $\text{Na}_8\text{Fe}_2\text{O}_7$ ^[53] sind $[\text{FeO}_4]$ -Tetraeder zu dimeren $[\text{Fe}_2\text{O}_7]$ -Einheiten über eine gemeinsame Ecke kondensiert, zu Bändern verknüpfte Tetraederketten werden für $\text{Na}_{14}\text{Fe}_6\text{O}_{16}$ ^[54] beobachtet.

Wie in den vorangegangenen Kapiteln schon beschrieben, gibt es bei den *3d*-Übergangsmetallen Koordinationszahlen in ternären Oxometallaten gegenüber Sauerstoff, die eher unüblich sind, da die Umgebung des Metalls durch Oxidliganden als „ungesättigt“ beschrieben werden kann. Üblicherweise umgeben sich die *3d*-Übergangsmetalle mit vier und sechs Liganden. Meist weist Eisen auch eine relativ hohe formale Oxidationsstufe von +3 oder höher auf. Erstmals gelang es in K_3FeO_2 ^[42] Eisen(I) darzustellen. Ein zweifach positiv geladenes Eisenkation findet man in $\text{Na}_{10}\text{Fe}_4\text{O}_9$ ^[33] wieder. Fe^{II} ist hier einmal vierfach von Sauerstoff umgeben und einmal trigonal-aplanar. Aufgrund der Struktur motive lässt sich die Summenformel besser schreiben als $\text{Na}_{10}[\text{FeO}_3][\text{Fe}_3\text{O}_6]$, vgl. Kap. 4.1. In $\text{Na}_4[\text{FeO}_3]$ ^[62] ist Fe^{II} auch trigonal-aplanar von Sauerstoff umgeben, diese Verbindung ist isotyp zu $\text{Na}_4[\text{CoO}_3]$ ^[55].

In $\text{Na}_5[\text{CoO}_3](\text{OH})$ ^[56] liegen trigonale Sauerstoffebenen vor und koordinieren Co^{II} aplanar. Hier ist es gelungen die Verbindung $\text{Na}_5[\text{FeO}_3](\text{OH})$, die in [57] erwähnt ist, eingehender zu charakterisieren. Das Metall liegt ausgelenkt im Zentrum einer Dreiecksebene aus Sauerstoffatomen vor.

Als Bindeglied zwischen kleinen C.N. und niedrigen Wertigkeiten kann $\text{Na}_9\text{Fe}_2\text{O}_7$ ^[58] erwähnt werden. Hier liegen neben $[\text{Fe}^{\text{III}}\text{O}_4]$ -Tetraedern isolierte $[\text{Fe}^{\text{II}}\text{O}_3]$ -Einheiten vor, in denen Eisen nur schwach (1,2 pm) aus der Ebene, die von Sauerstoff gebildet wird, ausgelenkt ist.

Zusätzlich wird über den Erhalt von $\beta\text{-Na}_3\text{FeO}_3$ als eine neue Modifikation von $\alpha\text{-Na}_3\text{FeO}_3$ ^[59] berichtet. Beide Verbindungen beinhalten unendliche Stränge von eckenverknüpften Tetraederketten. Eisen weist in den Verbindungen die formale Oxidationsstufe von +3 auf.

Des Weiteren konnte Na_4SiO_4 ^[60] mit ca. 4 % Eisen dotiert werden, $\text{Na}_4(\text{Si}_{0,96}\text{Fe}_{0,04})\text{O}_4$ kristallisiert in blass-türkisen Plättchen.

4.3.1 Synthese im System Na/Fe/O

Bei Versuchen zur Synthese neuer Phasen im System Na/Fe/O wurden nahezu alle im Phasendiagramm eingezeichneten und bekannten Verbindungen erhalten. Während einige Phasen als Einkristall erhalten und untersucht werden konnten, wurden die meisten anderen Phasen mit Hilfe der Pulverdiffraktometrie in einem Phasengemenge identifiziert. Laut Datenbank^[81] sind folgende Phasen bekannt.

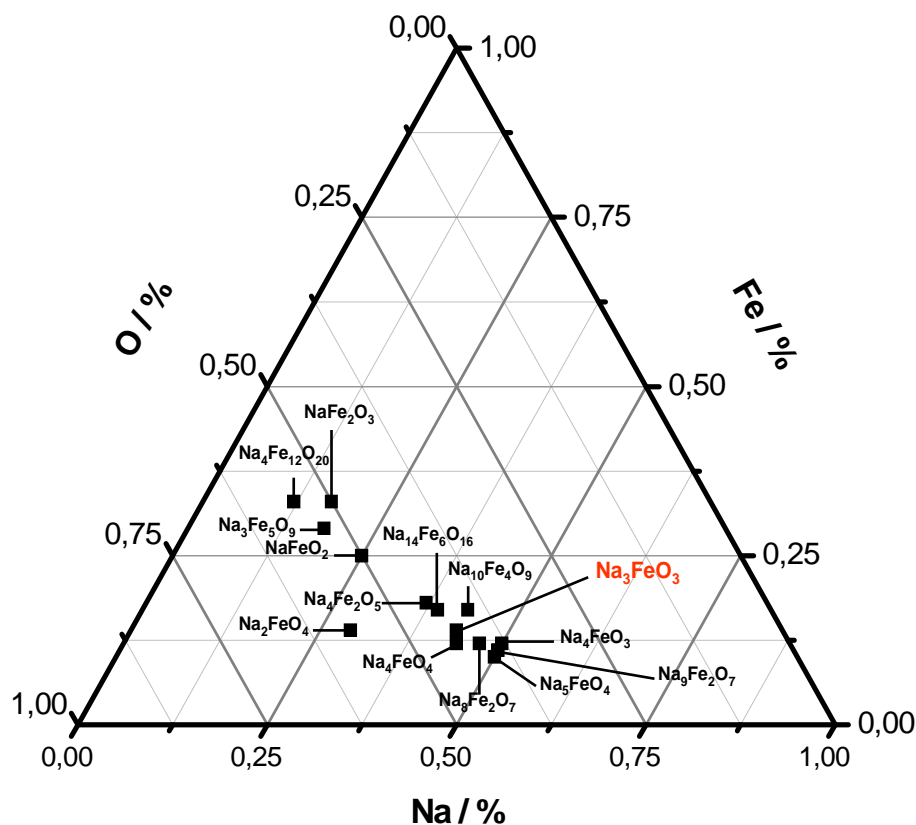


Abbildung 4.3.1-1 Phasendiagramm im System Na/Fe/O der bisher einkristallin beschriebenen Verbindungen; Eisen(II) befindet sich vor allem in natriumreichen Verbindungen.

In Abbildung 4.3.1-1 sind sämtliche bisher einkristallin beschriebenen Phasen im System Na/Fe/O zusammengefasst. Neu hinzugekommen und rot hervorgehoben ist $\beta\text{-Na}_3\text{FeO}_3$. Zeitgleich wurde $\beta\text{-Na}_3\text{FeO}_3$ von M. Jansen^[61] strukturell aufgeklärt, jedoch erhielt er die Verbindung über eine andere Syntheseroute.

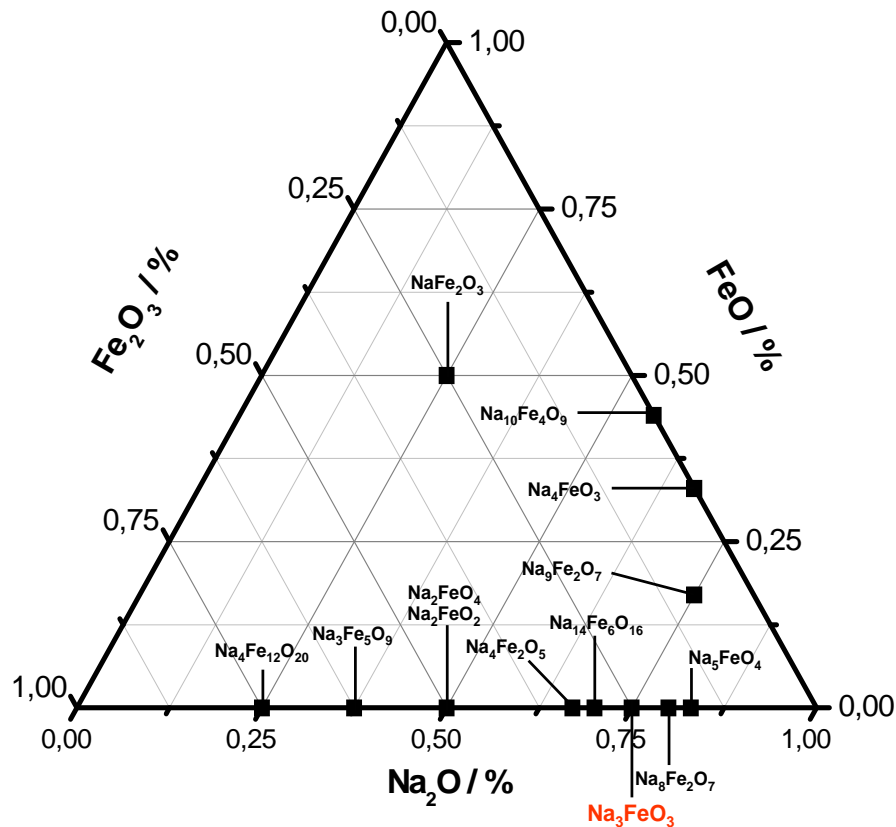


Abbildung 4.3.1-2 Phasendiagramm im System $\text{Na}_2\text{O}/\text{FeO}/\text{Fe}_2\text{O}_3$ (Abhängigkeit der Oxidationsstufen); deutlich zu sehen ist, dass Eisen vor allem in der formalen Oxidationsstufe +3 in den bisher einkristallin beschriebenen Natriumferraten vorliegt.

Die Verbindungen, in denen Eisen(II) vorliegt, wie z.B. $\text{Na}_{10}\text{Fe}_4\text{O}_9$ ^[33] oder $\text{Na}_9\text{Fe}_2\text{O}_7$ ^[58] befinden sich vor allem in dem Teil des Phasendiagramms, der sehr natriumreich ist.

Wie man in Abbildung 4.3.1-2 sehen kann, liegen die meisten bisher beschriebenen Verbindungen im System $\text{Na}_2\text{O}/\text{FeO}/\text{Fe}_2\text{O}_3$ im Bereich von Eisen(III). Fe^{II} macht nur einen geringen Anteil aus. Zu erklären ist dies u.a. an einem sehr kleinen thermodynamischen Fenster, in dem Eisen(II)oxid stabil ist (vgl. Kap 4.4.2 Indiumoxid als Oxidationsmittel, Abbildung 4.4.2-7). Auf der rechten Seite der Abbildung ist eine Spannungsreihe für oxidische Festkörper im System $\text{FeO}/\text{Fe}/\text{Fe}_2\text{O}_3$ ^[83] zu sehen. Deutlich erkennbar ist der große Existenzbereich von Fe^{III} in Bezug auf den Sauerstoffpartialdruck. Bei der Synthese zu natriumreichen Eisen(II)oxid-Verbindungen konnte beobachtet werden, dass sich Verbindungen, in denen die Oxidationsstufe +2 für das Übergangsmetall vorliegt, bei - für die oxidische Festkörperbildung - moderaten Reaktionstemperaturen um die 773 K bilden. Als neue Verbindung, in der Eisen(II) vorliegt, konnte $\text{Na}_5[\text{FeO}_3](\text{OH})$ durch Ausschalten des Ofens nach dem Tempern erhalten werden. Würde man in dieser Verbindung das Verhältnis zwischen Natrium und Eisen betrachten, gehört diese zu den alkalimetallreichen Ferraten.

4.3.2 Allgemeine Synthese

In der Argonhandschuhbox werden die Ausgangsmaterialien in einer Achatreibschale innig verrieben, in einen Silbertiegel überführt und an der Vakuumlinie mit Kieselglas unter Vakuum ummantelt. Die Reaktionen fanden sowohl aus den binären Oxiden statt als auch über die Cadmiumoxid-Route.

$\text{Na}_5[\text{FeO}_3](\text{OH})$ entsteht als rotes zusammenhängendes Kristallkonglomerat neben orangem $\text{Na}_9\text{Fe}_2\text{O}_7$. Dafür wurden Na_2O (durch NaOH verunreinigt), Fe und CdO im Verhältnis 7 : 2 : 2 bei 723 K für 19 Tage getempert. Ein Versuch, $\text{Na}_5[\text{FeO}_3](\text{OH})$ gezielt zu synthetisieren, fand mit Na_2O , FeO , NaOH im Verhältnis 2 : 1 : 1 bei 723 K statt. Wieder erhält man einkristallines $\text{Na}_5[\text{FeO}_3](\text{OH})$ im Verbund mit $\text{Na}_9\text{Fe}_2\text{O}_7$.

Bei Erhöhung der Temperatur auf 923 K und Einsatz der binären Oxide Na_2O und FeO (7 : 2) konnte nach einer Zeit von 8 Tagen und einem Abkühlen von 50 K/d Na_4FeO_3 als Pulver und das gemischtvalente $\text{Na}_9\text{Fe}_2\text{O}_7$ als Nebenphase identifiziert werden. Beide liegen im Phasendiagramm des Systems Na/Fe/O nahezu auf einem Punkt. Die Verbindungen weisen einen hohen Natriumanteil auf.

$\beta\text{-Na}_3\text{FeO}_3$ konnte im Pulvergemenge bei der Synthese von Na_2O , Fe_2O_3 (2 : 1) sowie bei der später beschriebenen Eduktwahl neben $\text{Na}_{14}\text{Fe}_6\text{O}_{16}$ bei 973 K für 5 Tage und einer Abkühlrate von 50 K/d erhalten werden. Auch diese beiden Phasen liegen sehr eng beieinander im Phasendiagramm des Systems Na/Fe/O .

Als immer wiederkehrende Phase im System Na/Fe/O konnte Na_5FeO_4 charakterisiert werden. In Abbildung 4.3.2-1 ist ein Überblick über einige Phasen, die erhalten werden konnten, gegeben. Was auffällt, ist, dass sich bis 873 K und hohem Natriumanteil Na_5FeO_4 immer wieder bildet.

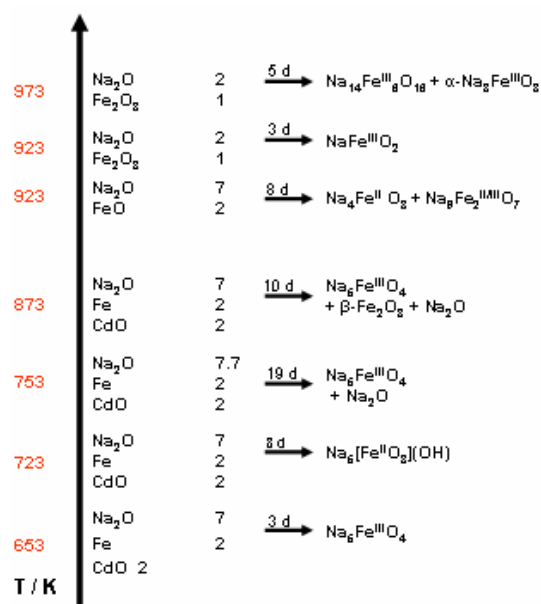


Abbildung 4.3.2-1 Überblick über die Phasen, die bei angegebenen molaren Verhältnissen und Temperaturen entstanden sind. Formale Oxidationszahlen von Eisen sind mit angegeben.

4.3.3 Na₅[FeO₃](OH)

In Na₅[FeO₃](OH) sind die für diese Arbeit genannten Voraussetzungen einer niedrigen Koordinationszahl (hier: C.N. 3) und einer kleinen Wertigkeit (hier: Fe^{II}) erfüllt. Carbonatanaloge Einheiten, [FeO₃]⁴⁻, die isoliert voneinander vorliegen, sind die bedeutenden Strukturmerkmale. In den bekannten Alkalimetalloxoferraten(II), wie dem Na₄[FeO₃]^[62], das erste sehr natriumreiche Oxoferrat(II) mit trigonal-aplanar umgebenen Eisenatomen, liegen isolierte [FeO₃]-Baueinheiten vor. Eisenkationen sind aus einer Ebene herausgerückt, die durch drei Oxidliganden aufgespannt wird.

Isotyp zu Na₅[CoO₃](OH) kristallisiert Na₅[FeO₃](OH). In beiden Verbindungen sind schwache Wasserstoffbrückenbindungen ausschließlich an zwei Oxidliganden der Sorte O1 der [M₂O₃]-Einheit (M = Fe, Co) zu beobachten. In den zwei vorliegenden kristallographisch unterscheidbaren [MO₃]⁴⁻-Einheiten, ist das Übergangsmetall an [M1O₃]⁴⁻ weniger aus der trigonal-planaren Ebene aus Oxidliganden ausgelenkt als an [M₂O₃]⁴⁻.

4.3.4 Synthese von $\text{Na}_5[\text{FeO}_3](\text{OH})$

Rote sehr feuchtigkeitsempfindliche Kristalle von $\text{Na}_5[\text{FeO}_3](\text{OH})$ wurden durch eine Redoxreaktion zwischen Fe und CdO in Gegenwart von Na_2O und NaOH erhalten. Die Edukte wurden im Verhältnis ($\text{Na}_2\text{O} : \text{NaOH} : \text{CdO} : \text{Fe}$) 2 : 1 : 1 : 1 in einer Achatreibschale innig vermengt, in einen Silbercontainer überführt und unter Argon mit Glas ummantelt. In einem Schritt wurde der Ofen auf 523 K geheizt und dann mit einer Rate von 50 K/d auf 693 K gebracht. Für 19 Tage wurde die Temperatur gehalten und dann der Ofen ausgeschaltet. Nach folgender Reaktionsgleichung hat sich das Produkt, welches neben $\text{Na}_9\text{Fe}_2\text{O}_7$ vorlag, gebildet:



Pulverdifraktogramme konnten nur mit einem hohen Untergrundrauschen erhalten werden. Es wurden die relativen Intensitäten betrachtet und dabei die Phasen anteilig mit 10% Na_2O , 60% $\text{Na}_5[\text{FeO}_3](\text{OH})$ und 30% $\text{Na}_9\text{Fe}_2\text{O}_7$ bestimmt.

4.3.5 Kristallstruktur von $\text{Na}_5[\text{FeO}_3](\text{OH})$

Nach der Güteüberprüfung des unter einem Polarisationsmikroskop ausgesuchten Kristalls durch eine stehende Laueaufnahme wurde dieser an einem IPDS I-Diffraktometer vermessen. Die Daten sind in Tabelle 4.3.5-1 aufgeführt. Mit Hilfe der Röntgenstrukturanalyse lässt sich die Verbindung in der Raumgruppe *Pnma* mit den Gitterkonstanten $a = 992,5(1)$ pm, $b = 1018,2(1)$ pm und $c = 1186,6(2)$ pm lösen.

Bei der Lösung der Struktur wurde das Wasserstoffatom mit in die Verfeinerung einbezogen. Da die Differenz-Fourier-Synthese Elektronendichte in direkter Nachbarschaft zu O5 gezeigt hat, wurde dies zur Lokalisierung des Wasserstoffatoms verwendet. Zur Einberechnung der Position des Wasserstoffatoms in die Strukturdaten, wurde der Befehl DFIX benutzt und der Wert des isotropen Temperaturfaktors auf das 1,5-fache des entsprechenden Temperaturkoeffizienten von O5 festgehalten.

Besser an die vorherrschenden Struktur motive angepasst ist die Summenformel der Verbindung als $\text{Na}_{10}[\text{FeO}_3]\{[\text{FeO}_3](\text{OH})_2\}$ zu schreiben. Dies liegt an den ausschließlich an zwei Sauerstoffatome der $[\text{Fe}_2\text{O}_3]^{4-}$ -Einheiten koordinierenden Hydroxide, auf die später

näher eingegangen wird. Abbildung 4.3.5-1 gibt eine perspektivische Ansicht der Struktur mit eingezeichneter Elementarzelle wieder. In

Tabelle 4.3.5-2 sind die Lageparameter und die anisotropen Temperaturfaktoren zusammengefasst. Die Hauptstrukturmerkmale von $\text{Na}_5[\text{FeO}_3](\text{OH})$ sind trigonal-aplanare $[\text{Fe1O}_3]^{4-}$ -Einheiten sowie komplexe $\{[\text{Fe2O}_3](\text{OH})_2\}^{6-}$ -Anionen (s. Abbildung 4.3.5-2).

Es liegen zwei kristallographisch unterscheidbare Eisenatome in der Struktur vor. Das Übergangsmetall ist aus der durch die drei Oxidlaganden aufgespannten Ebene um $d(\text{Fe1-O}_3) = 2,68 \text{ pm}$ und um $d(\text{Fe2-O}_3) = 8,23 \text{ pm}$ ausgelenkt. In $\text{Na}_5[\text{CoO}_3](\text{OH})$ weist Co1 einen Abstand zu der Sauerstoffebene um $2,61 \text{ pm}$ und Co2 einen von $7,04 \text{ pm}$ auf. Auch in $\text{Na}_4[\text{FeO}_3]$ ist Eisen(II) aus der Ebene um $d(\text{Fe-O}_3) = 9,56 \text{ pm}$ ausgelenkt. Die zwei kristallographisch unterscheidbaren Fe^{2+} , in der hier beschriebenen Verbindung, weisen nahezu gleiche Abstandstripel von $\sim 187 \text{ pm}$ zu den bindenden Sauerstoffanionen auf (s. Tabelle 4.3.5-3). Die Abstände von Sauerstoff zu Eisen in $\text{Na}_4[\text{FeO}_3]$ sind nahezu gleich mit $186,1 \text{ pm}$, $187,6 \text{ pm}$ und $189,2 \text{ pm}$. Die Winkel in $\text{Na}_5[\text{FeO}_3](\text{OH})$ betragen $112,6(4)^\circ$ für (O2-Fe1-O2) , $123,6(2)^\circ$ für (O2-Fe1-O4) , $113,3(1)^\circ$ für (O1-Fe2-O1) und $123,0(1)^\circ$ für (O1-Fe2-O3) . Weitere Details sind in Tabelle 4.3.5-3 aufgeführt, hier sind naive Koordinationszahlen neben berechneten effektiven Koordinationszahlen (ECoN) angegeben. Die Winkel in der isotypen Verbindung $\text{Na}_5[\text{CoO}_3](\text{OH})$ liegen zwischen $\sim 109^\circ$ (1x) und $\sim 125^\circ$ (2x), nähere Angaben sind in Tabelle 4.3.5-5 gemacht.

Aufgrund des Abstandes von Hydroxidwasserstoff H zu Sauerstoffatomen der Sorte O1 von $d(\text{H}\cdots\text{O1}) = 264,2(2) \text{ pm}$ liegt eine schwache Wasserstoffbrückenbindung an die $[\text{Fe2O}_3]^{4-}$ -Einheit vor. Die Hydroxidgruppe wird aus O5 und H gebildet, der Abstand beträgt $d(\text{HO}) = 104 \text{ pm}$.

Ausgehend von dieser Wechselwirkung kann man $\{[\text{Fe2O}_3](\text{OH})_2\}^{6-}$ als komplexes Anion betrachten (Abbildung 4.3.5-2).

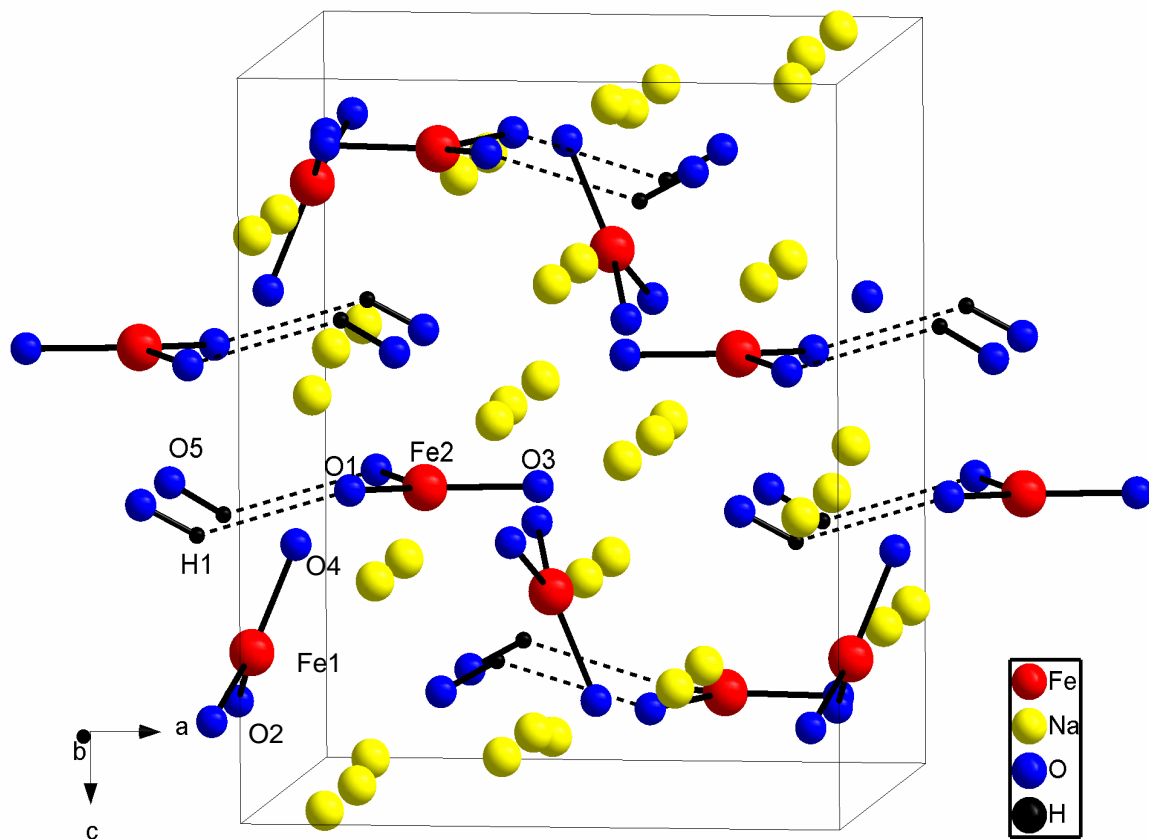


Abbildung 4.3.5-1 Perspektivische Ansicht der Kristallstruktur von $\text{Na}_5[\text{FeO}_3](\text{OH})$ mit eingezeichneter Elementarzelle. Wasserstoffbrückenbindungen sind gestrichelt dargestellt.

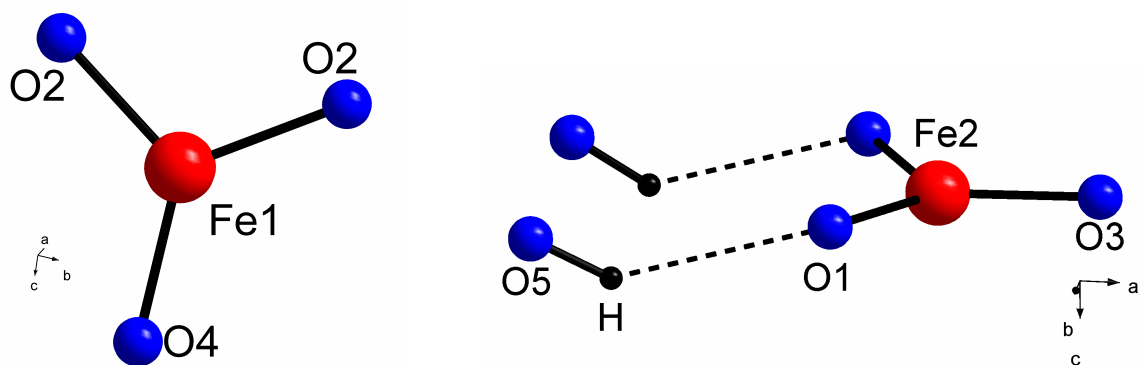


Abbildung 4.3.5-2 Links: Ansicht einer $[\text{Fe1O}_3]$ -Einheit. Rechts: Blick auf ein komplexes $\{[\text{Fe2O}_3](\text{OH})_2\}^{6-}$ -Anion.

Tabelle 4.3.5-1 Kristallographische Daten von Na₅[FeO₃](OH).

Kristallsystem	orthorhombisch
Raumgruppe	<i>Pnma</i> (Nr. 62)
Gitterkonstanten / pm	a = 992,5(1) b = 1018,2(1) c = 1186,6(2)
Zellvolumen / pm ³	V = 1199,2(3)
Formeleinheiten / Elementarzelle	Z = 8
F(000)	912,0
Linearer Absorptionskoeffizient	2,80 mm ⁻¹
Kristallform/-farbe	unregelmäßiges Polyeder/rot-transparent
Diffraktometer	IPDS I (Stoe & Cie)
Messbereich	-13 ≤ h ≤ 13 -14 ≤ k ≤ 14 -16 ≤ l ≤ 16 2θ _{min} = 2,64, 2θ _{max} = 29,62
symmetrieunabhängige Reflexe	1778 von 3405 gemessenen Reflexen
nicht berücksichtigte Reflexe	0
Parameter	104 (1 restraint)
Programme	SHELXS-97, SHELXL-97
Absorptionskorrektur	numerisch, X-Shape, X-Red
Lösungsverfahren	„Direkte Methoden“
Parameterverfeinerung	„full matrix least squares“
R _{int}	0,0611
R1	0,0510 (0,0805 für alle)
wR2	0,1329
GooF	0,944
Restelektronendichte	max 0,713·10 ⁶ e·pm ⁻³ min -0,991·10 ⁶ e·pm ⁻³

Tabelle 4.3.5-2 Lageparameter und Koeffizienten der äquivalenten Temperaturfaktoren in pm² für Na₅[FeO₃](OH).

Atom	Wyckoff	x	y	z	U _{eq}
Fe1	4c	0,51613	¹ / ₄	0,29281	180(2)
Fe2	4c	0,29830	³ / ₄	0,11464	177(2)
Na1	8d	0,51050	0,59231	0,28052	228(5)
Na2	8d	0,57279	0,43262	0,08727	228(5)
Na3	4c	0,58657	³ / ₄	0,05291	260(5)
Na4	8d	0,13142	0,56198	-0,01329	237(5)
Na5	8d	0,28551	0,41922	0,18032	221(7)
Na6	4c	0,60909	¹ / ₄	0,52111	247(4)
O1	8d	0,40146	0,59613	0,10571	155(5)
O2	8d	0,56127	0,09635	0,37206	182(4)
O3	4c	0,10921	³ / ₄	0,11155	195(4)
O4	4c	0,44175	¹ / ₄	0,14751	257(9)
O5	8d	0,25147	0,41791	-0,12699	185(9)
H	8d	0,34300	0,40400	-0,16800	855 ^{a)}

^{a)} U_{iso}: mit dem Faktor 1,5 festgehalten an O5

In [63] wird über eine Bevorzugung einer bestimmten Anordnung der Winkel einer Wasserstoffbrückenbindung zu einer trigonal-planaren Anordnung bei NO_3^- und CO_3^{2-} berichtet. Aus den Strukturdaten werden die Winkel $\angle(\text{H}\cdots\text{O}-(\text{C}, \text{N})) = 115 \pm 12^\circ$ und $\angle(\text{H}\cdots\text{O}-(\text{C}, \text{N})-\text{O}) = 0 \pm 15^\circ$ abgeleitet, dies liegt im Einklang mit den in $[\text{Fe}_2\text{O}_3](\text{OH})_2^{6-}$ gefundenen, die mit $\angle(\text{H}\cdots\text{O}-(\text{Fe})) = 120,6^\circ$ und $\angle(\text{H}\cdots\text{O}-(\text{Fe})-\text{O}) = 18^\circ$ in diesem Bereich liegen. In $\text{Na}_5[\text{CoO}_3](\text{OH})$ werden vergleichbare Größen der Winkel gefunden.

Die weitere Umgebung der Sauerstoffatome der $[\text{FeO}_3]^{4-}$ -Einheiten wird aus Polyedern aus Natrium aufgebaut. Die interatomaren Abstände entsprechen typischen Natrium-Sauerstoff-Abständen in oxidischen Festkörpern von 230 - 250 pm mit C.N. 4-5, wobei die Abstände zu höherer C.N. auch größer werden. In Abbildung 4.3.5-3 ist zu sehen, wie sich die Natriumumgebung der Sauerstoffanionen zusammensetzt, diese ist bezüglich der interatomaren Abstände nahezu gleich. Sauerstoff ist jeweils von fünf Natriumkationen umgeben. Die $[\text{O}_4\text{Na}_5\text{Fe}_1]$ -Polyeder sind jedoch gegenüber den Polyedern aus $[\text{O}_3\text{Na}_5\text{Fe}_2]$ lediglich leicht verkippt. Der Winkel zwischen (Fe1-O4-Na1) beträgt 163° und der Winkel zwischen (Fe2-O3-Na6) beträgt 154° . Es ergibt sich eine Abweichung von $\Delta = -9^\circ$. Weitet man die Sauerstoffkoordinationssphäre, bestehend aus Natriumkationen, auf die zwei kristallographischen Lagen von Fe1 und Fe2 aus, so erhält man jeweils eine verzerrt oktaedrische Umgebung für die die Ebene bildenden Sauerstoffatome. Na6 bzw. Na3 sind verbrückend zu den Sauerstoffatomen O2 bzw. O1 der Sauerstoffdreiecksebene angeordnet. (vgl. Abbildung 4.3.5-3).

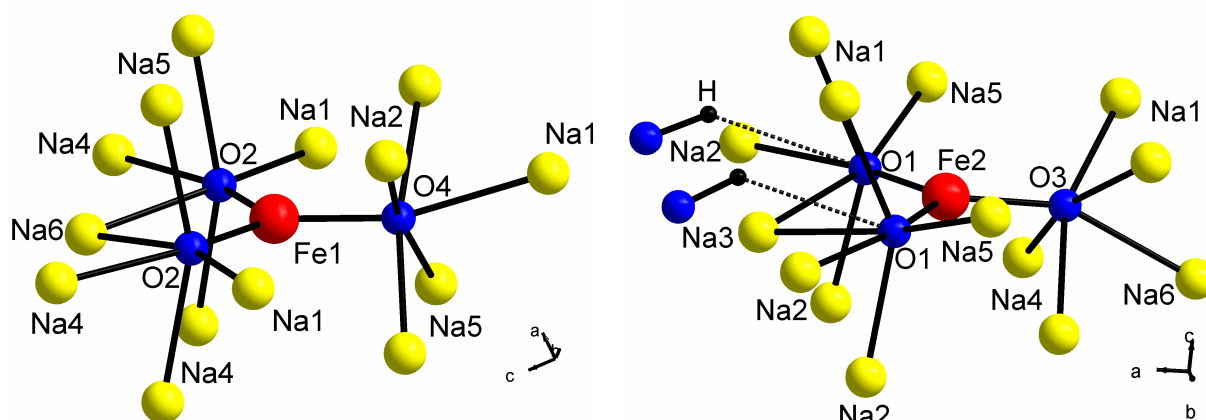


Abbildung 4.3.5-3 Erweiterte Polyeder um die $[\text{FeO}_3]$ -Einheiten. Links: Umgebung von Fe1 (rot). Rechts: Umgebung von Fe2 (rot) mit an Sauerstoffatome der Sorte O1 koordinierenden Hydroxidionen, Wasserstoffbrückenbindungen sind eingezeichnet.

Tabelle 4.3.5-3 Interatomare Abstände in pm, Motive der gegenseitigen Zuordnung (C.N.) und berechnete effektive Koordinationszahlen (ECoN), hier: OH⁻ ≡ O⁻.

Atom	O1	O2	O3	O4	O5(OH)	C.N.	ECoN
Fe1		2x 187,9(2)		1x 187,5(2)		3	2,9
Fe2	2x 187,5(2)		1x 187,7(2)			3	3,0
Na1	1x 234,1(2)	1x 226,4(3)	1x 227,5(2)		1x 282,4(2)	(3+1)	3,3
Na2	1x 232,2(4) 238,9(4)			1x 237,9(4)	1x 236,2(4)	4	3,9
Na3	2x 249,5(4)			1x 239,4(3)	2x 250,6(3)	5	4,9
Na4		1x 237,5(4) 241,7(2)	1x 243,1(2)		1x 222,2(2)	4	4,0
Na5	1x 231,4(3)	1x 231,8(2)		1x 235,0(6)	1x 284,8(5)	(3+1)	3,2
Na6		2x 240,8(4)	1x 241,8(3)		2x 254,9(1)	5	4,9
C.N.	6	6	6	6	6(4+2)		
ECoN	5,6	5,6	5,6	5,1	5,7		

d(Fe1-(O2O2O4)) 2,68 pm; d(Fe2-(O1O1O3)) 8,23 pm

Tabelle 4.3.5-4 Winkel in Grad zwischen Eisen- und Sauerstoffatomen für Na₅[FeO₃](OH).

	Zuordnung	Winkel in °
∠	(O2-Fe1-O2)	112,6(4)
∠	(O1-Fe2-O1)	113,3(1)
∠	(O2-Fe1-O4)	2x 123,6(2)
∠	(O1-Fe2-O3)	2x 123,0(1)

O5 ist verzerrt trigonal-prismatisch von Natriumkationen umgeben; durch die Anwesenheit von H⁺ könnte man die naive Koordinationszahl von O5 von C.N. 6 auf C.N. 7 erhöhen, in Abbildung 4.3.5-4 ist die das betreffende Oxid bildende Umgebung gezeigt. Zusätzlich ist die Wasserstoffbrückenbindung (O5H...O1) mit eingezeichnet. Der Abstand zwischen den Sauerstoffatomen der Hydroxidgruppe beträgt d(O5-O5) = 341,94(5) pm, womit sich ein Abstand der Wasserstoffkationen zum nächsten O5 mit d(O5H...O5) = 343,6(4) pm errechnen lässt. Es ist davon auszugehen, dass aufgrund des

großen Abstandes keine Wasserstoffbrückebindungen zwischen benachbarten [O5H]-Einheiten vorliegen.

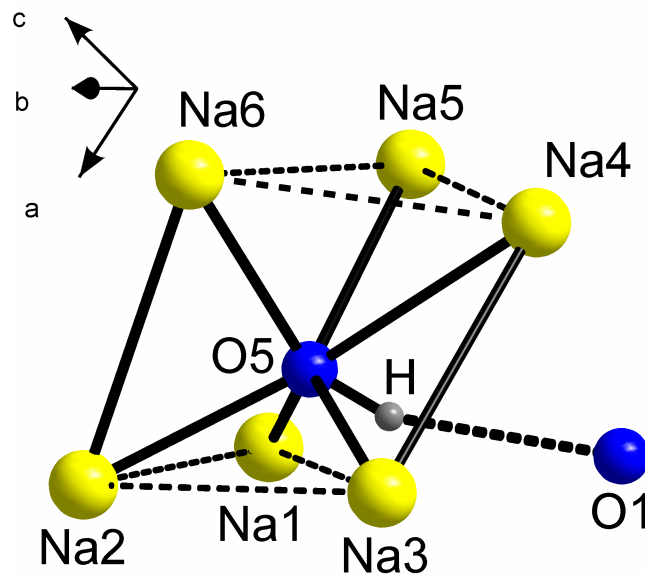


Abbildung 4.3.5-4 Verzerrt prismatische Koordinationssphäre um ein Hydroxid (O5H1) durch sechs Natriumkationen; eingezeichnet ist die Wasserstoffbrückenbindung zu O1.

In $\text{Na}_5[\text{FeO}_3](\text{OH})$ sind sechs Natriumlagen kristallographisch aufzuführen. Die Kationen der Sorte Na1 sind von 4 Sauerstoffanionen verzerrt tetradedrisch umgeben, über eine Eckenverknüpfung durch O3 werden dimere Einheiten aus zwei Na1 gebildet. Ein ähnliches Motiv, Natriumdimere, wird durch Na5 gebildet. Über eine gemeinsame Ecke O4 sind $[\text{Na}_5\text{O}_4]$ -Tetraeder kondensiert, s. Abbildung 4.3.5-5.

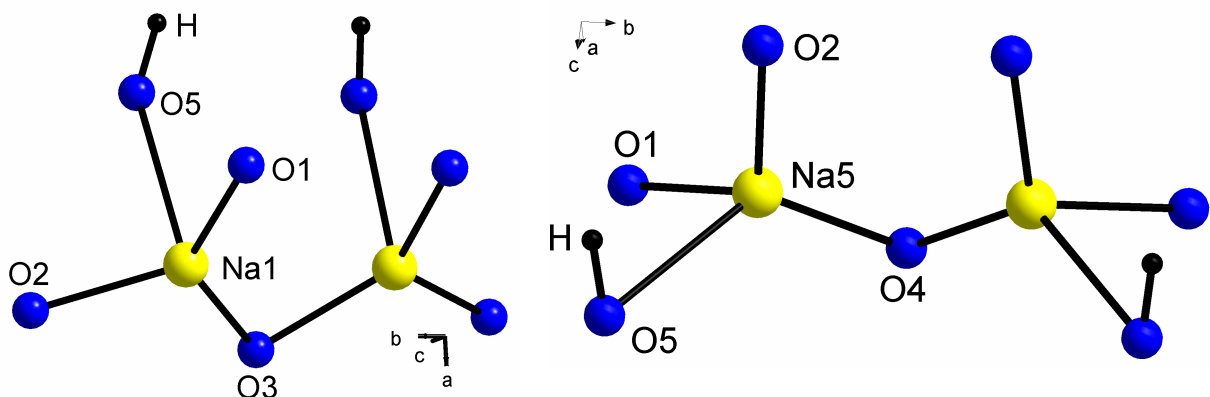


Abbildung 4.3.5-5 Ausschnitt aus der Kristallstruktur von $\text{Na}_5[\text{FeO}_3](\text{OH})$. Gezeigt sind die Umgebung und die Verknüpfung von Na1 sowie Na5.

Dimere Einheiten werden durch eine Kantenverknüpfung von Atomen der Sorte Na2 über 2x O1 gebildet. Über O4 besteht eine gemeinsame Ecke, die zu Strängen der dimeren $[\text{Na}_2\text{O}_4]$ -Einheit führen. Das gleiche Motiv findet man um Kationen der Sorte Na4 wieder. Hier wird über O2 bzw. O3 Kanten- und Eckenverknüpft (vgl. Abbildung 4.3.5-6).

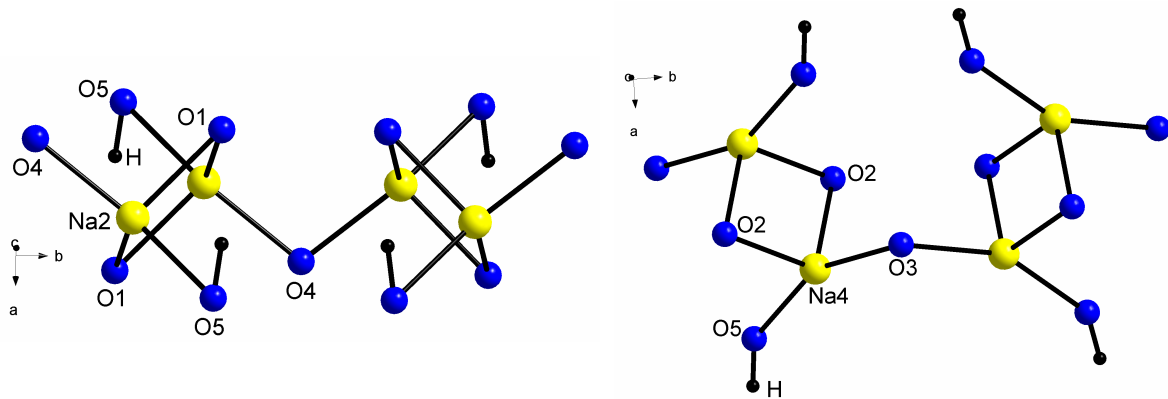


Abbildung 4.3.5-6 Ausschnitt aus der Kristallstruktur von $\text{Na}_5[\text{FeO}_3](\text{OH})$. Zu sehen sind die Umgebung und das Verknüpfungsmuster von Na2 bzw. Na4 mit kristallographisch identischen Natriumatomen.

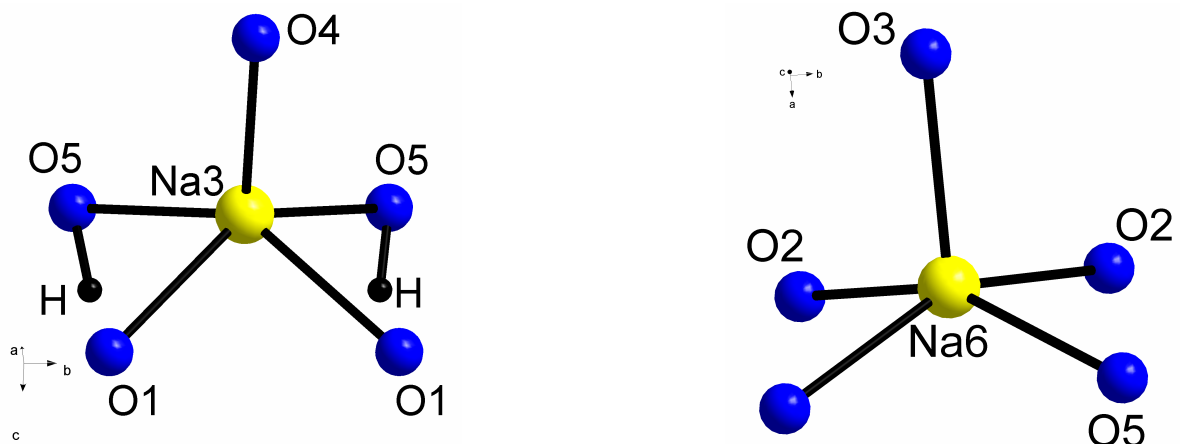


Abbildung 4.3.5-7 Ausschnitt aus der Kristallstruktur von $\text{Na}_5[\text{FeO}_3](\text{OH})$. Na3 und Na6 liegen isoliert vor und sind von 5 Oxidliganden umgeben.

Getrennt von ihresgleichen liegen Natriumkationen der Sorte Na3 und Na6 vor. Die Umgebung beider Atome kann als quadratische Pyramide beschrieben werden, die aus Sauerstoffanionen gebildet wird. Diese Motive sind in Abbildung 4.3.5-7 abgebildet.

Vergleicht man die isotypen Verbindungen $\text{Na}_5[\text{MO}_3](\text{OH})$ mit $M = \text{Fe}, \text{Co}$ so können kleine Verzerrungen der $[\text{MO}_3]^{4-}$ -Einheiten durch sogenannte Packungseffekte erklärt werden. Dennoch ist die Auslenkung der Metallkationen, wie die interatomaren Abstände und Winkel,

unterschiedlich für $[\text{CoO}_3]^{4-}$ und für $[\text{FeO}_3]^{4-}$ sowie für die komplexen $\{[\text{MO}_3](\text{OH})_2\}^{6-}$ -Einheiten mit $M = \text{Co}, \text{Fe}$ im Vergleich.

Das Herausrücken vom Übergangsmetall aus der Sauerstoffdreiecksebene, dass sich bei $M = \text{Co}^{\text{II}} (d^7)$, durch eine Abweichung der Winkel von 120° und unterschiedlichen Abständen zwischen Co und O äußert, kann auf den Jahn-Teller-Effekt zurückgeführt werden. In der Verbindung mit $M = \text{Fe}^{\text{II}} (d^6)$ kann kein Jahn-Teller-Effekt dafür verantwortlich sein. Hier sind Winkel wie interatomare Abstände nahezu gleich. Jedoch ist es möglich, dass dieser Effekt durch die vorliegende elektronische Struktur verursacht wird. Eine Übersicht über die Unterschiede der beiden $[\text{MO}_3]^{4-}$ -Einheiten ist in Tabelle 4.3.5-5 zusammengefasst.

Wie man an untenstehender Tabelle 4.3.5-5 erkennen kann, sind vor allem in der Verbindung, in der Cobalt als Übergangsmetall vorliegt, die interatomaren Abstände und Winkel stark abweichend von einer D_{3h} -Symmetrie. Hingegen ist der Unterschied in der $[\text{FeO}_3]^{4-}$ -Einheit wesentlich geringer.

Tabelle 4.3.5-5 Vergleich der $[\text{MO}_3]$ -Einheiten mit $M = \text{Fe}, \text{Co}$. Abstände (d) in pm und Winkel (\angle) in Grad.

	[Fe-O₃]	[Co-O₃]
d / pm	Fe1-O2 = 187,9(2) (2x)	Co1-O2 = 188,4(4) (2x)
	Fe1-O4 = 187,5(2) (2)	Co1-O4 = 183,4(5)
	Fe2-O1 = 187,5(2) (2x)	Co2-O1 = 188,4(4) (2x)
	Fe2-O3 = 187,7(2)	Co2-O3 = 182,9(6)
$\angle / ^\circ$	O-Fe-O	
	O2-Fe1-O2 = 112,6(4)	O2-Co1-O2 = 109,1(1)
	O2-Fe1-O4 = 123,6(2) (2x)	O2-Co1-O4 = 125,4(1) (2x)
	O1-Fe2-O1 = 113,3(1)	O1-Co1-O1 = 109,6(2)
	O1-Fe2-O3 = 123,0(1) (2x)	O1-Co1-O3 = 124,9(1) (2x)
d[Fe1O ₃] = 2,68 pm;	d = [Fe2O ₃] = 8,23 pm	d[Co1O ₃] = 2,6 pm; d = [Co2O ₃] = 7,0 pm

MAPLE-Berechnungen zu $\text{Na}_5[\text{FeO}_3](\text{OH})$

An $\text{Na}_5[\text{FeO}_3](\text{OH})$ wurden Berechnungen im Rahmen des MAPLE Modells durchgeführt und die Ergebnisse mit der aus den binären Oxiden hypothetisch dargestellten und mit der isotypen Verbindung verglichen. Für die Zusammensetzung aus den binären Komponenten wird folgende Reaktionsgleichung aufgestellt:



OH^- wurde unter Vernachlässigung des Wasserstoffatoms einfach als "O" betrachtet und in die Rechnung mit einbezogen. Der MAPLE-Wert für den Oxidliganden O5, im Vergleich zu den anderen, ist wesentlich kleiner. Dies ist damit zu erklären, dass Sauerstoff hier die formale Ladung -1 trägt. Eine Gesamtabweichung von -37,2 kcal/mol bzw. -0,6 % von den binären Komponenten ist gering. Ein Grund kann durch die Koordination von Eisen in FeO im Gegensatz zu der in $\text{Na}_5[\text{FeO}_3](\text{OH})$ liegen. In FeO liegt Eisen in einem Koordinationspolyeder aus 6 Sauerstoffatomen vor, in der hier beschriebenen Verbindung ist die Koordinationszahl des Übergangsmetalls C.N. 3.

Die Abweichung der MAPLE-Werte der beiden quarternären Verbindungen von $\text{Na}_5[\text{MO}_3](\text{OH})$ ist mit -0,3% bzw. -19,3 kcal/mol gering und die Einzelbeiträge sind bedingt durch die Isotypie nahezu gleich. Hier sind die Umgebungen der Kationen identisch.

Zwischen den beiden komplexen Anionen $[\text{Fe}_2\text{O}_3]^{4-}$ und $[\text{Fe}_1\text{O}_3]^{4-}$ liegt eine Differenz in der Summe der MAPLE-Werte von 29,4 kcal/mol vor. Dieser Unterschied ist recht groß, lässt sich aber auf die an die Sauerstoffatome der $[\text{Fe}_2\text{O}_3]$ -Einheit korrelierenden Wasserstoffatome zurückführen.

Details zur Rechnung und den einzelnen MAPLE-Beiträgen sind in Tabelle 4.3.5-6 auf der folgenden Seite aufgeführt.

Tabelle 4.3.5-6 Madelunganteil der Gitterenergie in kcal/mol für $\text{Na}_5[\text{MO}_3](\text{OH})$ mit $M = \text{Fe}, \text{Co}$.

<i>Atom</i>		<i>M = Fe</i> <i>quarternär</i>	<i>M = Fe</i> <i>binär</i>	Δ <i>quarternär-binär</i>	<i>M = Co</i> <i>quarternär</i>
Fe1	1x	518,3	536,7 ^{a)}	-18,4	522,9
Fe2	1x	553,7	536,7 ^{a)}	17,0	557,8
Na1	1x	126,6	119,4 ^{b)}	7,2	135,1
Na2	2x	121,6	119,4 ^{b)}	2,2	122,3
Na3	2x	122,5	119,4 ^{b)}	3,1	121,5
Na4	2x	135,6	119,4 ^{b)}	16,2	121,0
Na5	1x	126,4	119,4 ^{b)}	7,0	129,0
Na6	2x	122,2	119,4 ^{b)}	2,8	128,6
O1	2x	470,5	494,3 ^{c)}	-23,8	484,2
O2	1x	468,3	494,3 ^{c)}	-26,0	470,0
O3	2x	483,7	494,3 ^{c)}	-10,6	498,1
O4	1x	494,1	494,3 ^{c)}	-0,2	473,7
O5(OH)	2x	115,4	117,2 ^{d)}	-1,8	115,9
Σ		5430,4	5467,6	-37,2 (0,6 %)	5449,7

^{a)} MAPLE ($\text{Fe}^{2+}(\text{FeO})$)

^{b)} MAPLE (Na^+) = 8x MAPLE ($\text{Na}^+(\text{Na}_2\text{O})$) + 2x MAPLE ($\text{Na}^+(\text{NaOH})$)

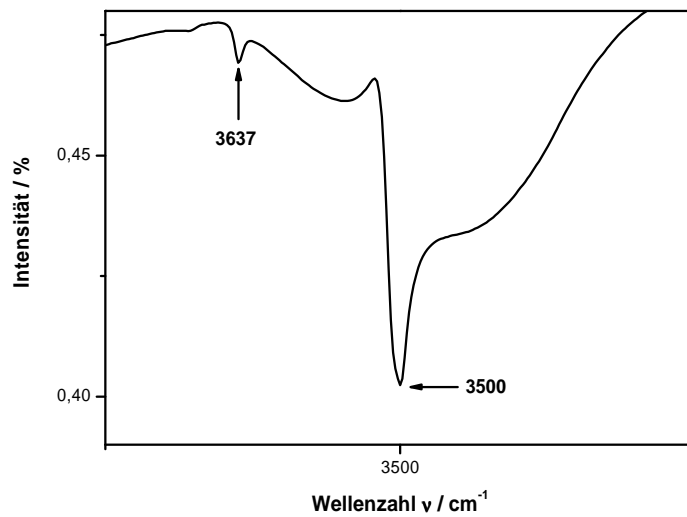
^{c)} MAPLE (O^{2-}) = 4x MAPLE ($\text{O}^{2-}(\text{Na}_2\text{O})$) + 2x MAPLE ($\text{O}^{2-}(\text{FeO})$)

^{d)} MAPLE ($\text{OH}(\text{NaOH})$)

IR-Spektrum von $\text{Na}_5[\text{FeO}_3](\text{OH})$

An $\text{Na}_5[\text{FeO}_3](\text{OH})$ wurde ein IR-Spektrum aufgenommen. Dazu wurde die Substanz mit KBr in der Argonhandschuhbox vermengt, in Pillen gepresst und unter Vakuum im reziproken Wellenlängenbereich von 400 cm^{-1} bis 4000 cm^{-1} aufgenommen. Detektiert wurde die OH-Streckschwingung der Hydroxidgruppe, in $\text{Na}_5[\text{FeO}_3](\text{OH})$ bei $\nu = 3500 \text{ cm}^{-1}$, in $\text{Na}_5[\text{CoO}_2](\text{OH})$ liegt die Bande der Schwingung bei $\nu = 3510 \text{ cm}^{-1}$. Die Blauverschiebung von $\Delta\nu = +10 \text{ cm}^{-1}$ steht mit dem größeren Abstand von $d(\text{O1}\cdots\text{HO}) = 264 \text{ pm}$ in $\text{Na}_5[\text{FeO}_3](\text{OH})$ im Einklang mit einer etwas stärkeren Wasserstoffbrückenbindung im Gegensatz zu der in $\text{Na}_5[\text{CoO}_3](\text{OH})$ mit $d(\text{O}\cdots\text{HO}) = 261 \text{ pm}$. Für ein freies Hydroxid in der Gasphase wird in [64] eine Schwingung von $\nu = 3590\text{-}3650 \text{ cm}^{-1}$ angegeben. Im Festkörper wird $\nu(\text{OH})$ in $\text{NaOH}\cdot\text{H}_2\text{O}$ in [65] bei 3600 cm^{-1} als um 35 cm^{-1} niedriger als in NaOH angegeben. Also kann man die Schwingung bei 3637 cm^{-1} als $\nu(\text{OH})_{\text{frei}}$ bezeichnen. In Abbildung 4.3.5-8 ist das Schwingungsspektrum von $\text{Na}_5[\text{FeO}_3](\text{OH})$ gezeigt.

Die hier beobachtete Verschiebung zu kleineren Wellenzahlen lässt auf das Vorliegen einer schwachen Wasserstoffbrückenbindung zu einem an ein Übergangsmetall gebundenes Oxidation schließen.



Zurordnung der symmetrischen
(OH)-Streckschwingung in
 $\text{Na}_5[\text{FeO}_3](\text{OH})$

$\nu(\text{OH})_{\text{frei}}$	3637
$\nu(\text{OH})_{\text{H-Brücke}}$	3500

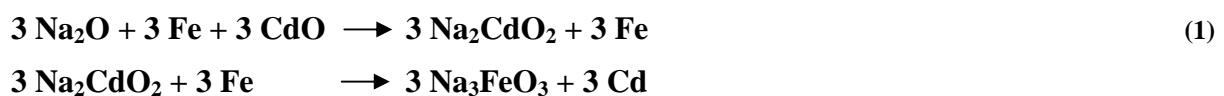
Abbildung 4.3.5-8 Ausschnitt des experimentell ermittelten IR-Spektrums von $\text{Na}_5[\text{FeO}_3](\text{OH})$.

4.3.6 β - Na_3FeO_3

Mit β - Na_3FeO_3 ist es gelungen eine Hochtemperaturmodifikation von Na_3FeO_3 [59] zu charakterisieren. Es finden sich unendliche Tetraederketten, die sich aus über eine Ecke kondensierten $[\text{FeO}_4]$ -Einheiten bilden, in der Struktur wieder. Diese Ketten liegen getrennt von ihresgleichen vor. Das Motiv von getrennt voneinander vorliegenden Ketten ist bisher nur aus gemischten Alkalimetallferraten bekannt, als Beispiel einer Verbindung, in der dies realisiert ist, sei KNa_2FeO_3 [66] genannt.

4.3.7 Darstellung von β - Na_3FeO_3

β - Na_3FeO_3 wurde als sehr feuchtigkeitsempfindlicher brauner Kristall über zwei Syntheseschritte erhalten. In einem glasummantelten Silbercontainer wurden Na_2O , Fe und CdO im Verhältnis 5,5 : 4 : 4 nach innigem Vermengen in einer Achatreibschale zur Reaktion gebracht. Bei 723 K wurde nach Aufheizen mit 50 K am Tag für 200 h getempert, als Reaktionsprodukt konnte einzig das Intermediat Na_2CdO_2 neben Eisen identifiziert werden. Daraus kann man schließen, dass die Reaktionstemperaturen für eine Redoxreaktion zwischen dem Intermediat und elementarem Eisen nicht hoch genug waren. Nach nochmaligem Vermengen in der Achatreibschale wurde das Gemisch bei 973 K unter Luftausschluss für 120 h getempert. Innerhalb weiterer 120 h wurde auf 473 K gekühlt und der Ofen dann ausgeschaltet. Nach folgender Reaktionsgleichung hat sich das Produkt gebildet:



4.3.8 Kristallstruktur von β - Na_3FeO_3

Nach dem Aussuchen eines geeigneten Einkristalls unter polarisiertem Licht am Mikroskop in der Handschuhbox wurde über eine stehende Laueaufnahme die Güte des Kristalls bestimmt. Auf einem IPDS I -Diffraktometer wurde der Einkristall vermessen (vgl. [57]). Mit Hilfe von Direkten Methoden und Differenz-Fourier-Synthese wurde die

Kristallstruktur in der Raumgruppe Cc mit den Gitterparametern $a = 1330,1(3)$ pm, $b = 1071,9(1)$ pm und $c = 615,64(1)$ pm mit $\beta = 117,20(2)$ gelöst. In Abbildung 4.3.8-1 ist eine Projektion der Kristallstruktur mit eingezeichneter Elementarzelle zu sehen, Lageparameter sowie Temperaturfaktoren sind in [57] zusammengefasst. Bei dem vermessenen Kristall handelt es sich um einen racemischen Zwilling mit einem BASF von 0,3. Aufgrund der zwei unterschiedlichen Lagen von Eisen ist die Summenformel treffender als $\text{Na}_6\text{Fe}_2\text{O}_6$ zu schreiben. Aufgrund des Zwillingsanteils wurde auf eine Absorptionskorrektur verzichtet. In der Struktur liegen verzerrte Tetraeder vor, die über gemeinsame Ecken zu unendlichen Strängen kondensiert sind. Eine mögliche Erklärung für die Zwillingsbildung ist der helikale Aufbau dieser Ketten.

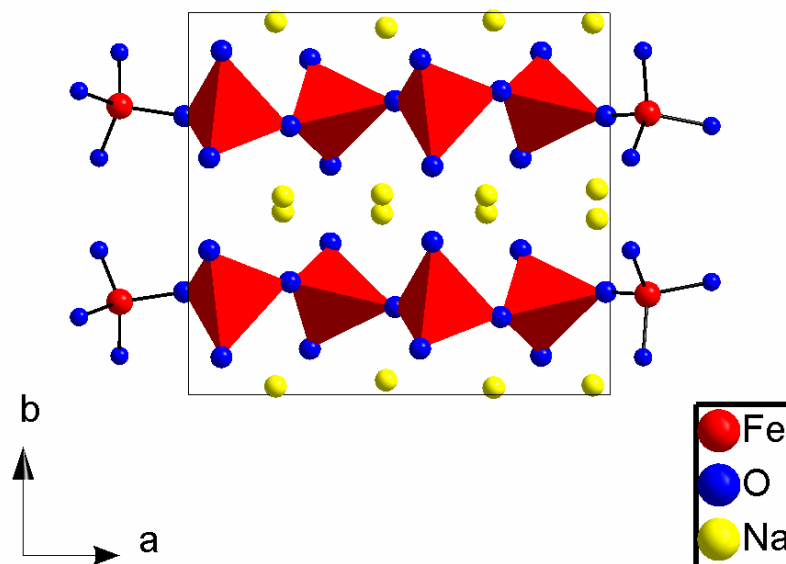


Abbildung 4.3.8-1 Perspektivische Ansicht der Kristallstruktur von $\beta\text{-Na}_3\text{FeO}_3$ mit eingezeichneter Elementarzelle.

Vergleicht man die beiden Modifikationen von Na_3FeO_3 , so ist der Unterschied zwischen der Tief- und Hochtemperaturmodifikation in der röntgenographischen Dichte begründet, diese liegt in $\alpha\text{-Na}_3\text{FeO}_3$ bei $\rho = 2,985 \text{ g/cm}^3$ und in $\beta\text{-Na}_3\text{FeO}_3$ bei $\rho = 2,941 \text{ g/cm}^3$. In der Elementarzelle weisen die verknüpften $[\text{FeO}_4]$ -Tetraeder bei $\beta\text{-Na}_3\text{FeO}_3$ eine Translationsperiode von $T = 4$ auf, in $\alpha\text{-Na}_3\text{FeO}_3$ wiederholt sich das Motiv nach einer Translationsperiode von $T = 2$. Analoge Bauelemente findet man in den Kettensilicaten wieder, auch hier weisen $[\text{SiO}_4]$ -Einheiten unterschiedliche Translationsperioden auf. In den Pyroxenen wie z. B. dem Enstatit ($\text{Mg}[\text{SiO}_3]$) findet man $T = 2$ und in β -Wollastonit ($\text{Ca}[\text{SiO}_3]$) eine Translationsperiode von $T = 3$ wieder^[67]. Überbrückt werden die Eisen-Sauerstoff-Einheiten über O4 und O6, daraus ergeben sich Winkel von

$\angle(\text{Fe1-O4-Fe2}) = 143,5(1)^\circ$ und $\angle(\text{Fe1-O6-Fe2}) = 137,1(1)^\circ$. Die Winkel in $\alpha\text{-Na}_3\text{FeO}_3$ betragen $\angle(\text{O-Fe-O}) = 156,2(2)^\circ$. Die kleineren Winkel in der Hochtemperaturmodifikation führen zu einer Verlängerung in der Translationsidentität. Vergleicht man dies mit α - und β -Quarz (144° bzw. 155°), so sind die Winkel hier ähnlich ^[68].

In beiden kristallographisch unterscheidbaren $[\text{FeO}_4]$ -Einheiten liegen typische Abstände zwischen Sauerstoffatomen und Eisen(III) vor, die bei verbrückenden Oxidliganden zwischen $d = 187\text{-}195$ pm und für terminale zwischen $d = 182\text{-}190$ pm liegen. In $\beta\text{-Na}_3\text{FeO}_3$ sind sechs kristallographisch zu unterscheidende Natriumatome vorhanden. Natriumkationen der Sorte Na1 sind von vier Sauerstoffatomen umgeben und bilden über O2 verknüpft unendliche Stränge, die wiederum an ein $[\text{Fe1O}_4]$ -Tetraeder über zwei gemeinsame Oxidliganden (O4, O5) gebunden sind. Über O1 sind $[\text{Fe2O}_4]$ -Tetraeder an die $[\text{Na1O}_4]$ -Einheit verbunden. Die Umgebung von Na2 ist mit vier Sauerstoffatomen als verzerrtes Tetraeder zu beschreiben. O1, O2, O4 und O5 bilden die Ecken des Polyeders, die getrennt von ihresgleichen vorliegen. Eine Verbindung besteht über O2 und O1 an $[\text{Fe2O}_4]$ -Einheiten. Na3 ist wiederum von vier Sauerstoffanionen umgeben, 2x O1, 2x O4. Über O1 und O4 sind zwei $[\text{Na3O}_4]$ -Polyeder über eine gemeinsame Kante zu Dimeren verknüpft. Um Natriumkationen der Sorte Na4 sind fünf Oxidliganden (2x O2, 2x O3, O5) koordiniert. Das Polyeder liegt von weiteren $[\text{Na4O}_5]$ -Einheiten isoliert vor. Eine Kantenverknüpfung besteht zu $[\text{Fe1O}_4]$ -Tetraedern über O3 und O5 sowie an die $[\text{Fe2O}_4]$ -Einheiten über O1 und O5. Na5 ist von O2, 2x O3, und 2x O6 in Form einer stark verzerrten trigonalen Bipyramide umgeben. Die letzte unterscheidbare Natriumlage, Na6, ist verzerrt tetraedrisch von Sauerstoffatomen umgeben, es liegt isoliert von seinesgleichen vor. Über O3 und O4 findet eine Kantenverknüpfung an $[\text{Fe1O}_4]$ statt. Über O2 sind die Natrium-Sauerstoff-Einheiten mit $[\text{Fe2O}_4]$ eckenverknüpft. Die Natrium-Sauerstoff-Abstände sind in sich konsistent, mit Abständen um ~ 230 pm und entsprechen damit $[\text{NaO}_4]$ - und $[\text{NaO}_5]$ -Polyedern in anderen Verbindungen.

$\beta\text{-Na}_3\text{FeO}_3$ wurde von Jansen in der monoklinen Raumgruppe Ia mit den Gitterparametern $a = 6,1408$ pm, $b = 10,6944$ pm und $c = 11,7920$ pm mit $\beta = 90,653^\circ$ gelöst. Durch die andere Aufstellung der Zelle folgen die hkl-Werte im Pulverdiffraktogramm einer anderen Indizierung bei Vergleich des hier vorgestellten und des von Jansen synthetisierten Na_3FeO_3 .

Da die Raumgruppe Cc (für $\beta\text{-Na}_3\text{FeO}_3$ mit $a = 1330,1(3)$ pm, $b = 1071,9(1)$ pm, $c = 615,64(1)$ pm und $\beta = 117,20(2)$) die Standardaufstellung für monokline Kristallsysteme

darstellt, ist es möglich, die Raumgruppe Ia (für $\beta\text{-Na}_3\text{FeO}_3$ (Jansen) mit $a = 617,4$ pm, $b = 1075$ pm, $c = 1185,2$ pm und $\beta = 90,5^\circ$) durch folgende Matrix in die Raumgruppe Cc zu transformieren:

$$Ia \rightarrow \begin{pmatrix} -1 & 0 & -1 \\ 0 & 1 & 0 \\ -1 & 0 & 0 \end{pmatrix} \rightarrow Cc$$

Durch die Transformation von Ia erhält man die gleichen Zellkonstanten wie sie in der Aufstellung von Cc (s. oben) gegeben sind.

SHG-Effekt

Zur Überprüfung, ob es sich bei $\beta\text{-Na}_3\text{FeO}_3$ tatsächlich um eine azentrische Kristallstruktur handelt, wurde der SHG-Effekt gemessen. Dem zugrunde liegt die Frequenzverdopplung einer eingestrahnten Wellenlänge bei azentrischen Verbindungen. Für die Messung wurde wenig Substanz grob verrieben, auf einen Klebefilm im speziellen Halter aufgebracht und in den Laserstrahl einer Nd-YAG-Anregungsquelle mit einer Frequenz von $\lambda = 1064$ nm gebracht. Neben KBr und Quarz als Referenz für eine zentrosymmetrische Struktur bzw. einer azentrisch kristallisierenden Verbindung wurde die Frequenzverdopplung an $\beta\text{-Na}_3\text{FeO}_3$ beobachtet.

Raman-Spektroskopie

An $\beta\text{-Na}_3\text{FeO}_3$ wurde zusätzlich als optische Messung eine Raman-Spektroskopie durchgeführt. Deutlich sind Banden bei $\nu = 660$ cm^{-1} und bei $\nu = 350$ cm^{-1} zu sehen. Beide Schwingungen können der $[\text{Fe}^{\text{III}}\text{O}_4]$ -Einheit zugeordnet werden. Erstere spiegelt die symmetrische Streckschwingung wider, die in der Literatur ^[69], für höher geladene $[\text{Fe}^{\text{IV}}\text{O}_4]$ -Tetraeder um ca. 50 Wellenzahlen blau verschoben, angegeben wird. Die Bande bei $\nu = 350$ cm^{-1} ist der Deformationsschwingung zuzuordnen und mit den in der Literatur angegebenen Wellenzahlen vergleichbar.

MAPLE-Berechnungen an $\beta\text{-Na}_3\text{FeO}_3$

Für die oben genannte Verbindung wurde zur Überprüfung der Kristallstrukturlösung der Madelunganteil der Gitterenergie berechnet. Dazu wurde die ternäre Verbindung $\beta\text{-Na}_3\text{FeO}_3$, hypothetisch aus den binären Oxiden dargestellt:



Die Übereinstimmung der Struktur ist mit $21,7 \text{ kcal mol}^{-1}$ bzw. $0,4 \%$ gut. In [57] sind die einzelnen MAPLE-Beiträge der Verbindung sowie die der binären Oxide aufgeführt. Für $\alpha\text{-Na}_3\text{FeO}_3$ beträgt die Abweichung zu den binären Oxiden $0,8\%$.

4.3.9 $\text{Na}_4(\text{Si,Fe})\text{O}_4 \equiv \text{Na}_4(\text{Si}_{0,96}\text{Fe}_{0,04})\text{O}_4$

Eine Charakterisierung von Na_4SiO_4 konnte 1986 von Bauer *et al.* vorgenommen werden [70]. Isotyp zu Na_4GeO_4 [70] kristallisiert $\text{Na}_4\text{Si}_{0,96}\text{Fe}_{0,04}\text{O}_4$, das eine Dotierungsvariante von Na_4SiO_4 mit 4% Eiseneinschluss darstellt. $\text{NaFeSi}_2\text{O}_6$ [71] ist das erste charakterisierte Natriumeisensilicat das strukturell beschrieben wurde. Als einzige weitere stöchiometrische Verbindung wurde 2007 das Mineral Wilkinsonit, $\text{Na}_2\text{Fe}_6\text{Si}_6\text{O}_{20}$ [72], beschrieben, in dem Eisenkationen in der formalen Oxidationsstufe $+2$ und $+3$ zu finden sind. Des Weiteren sind einige nichtstöchiometrische Natriumferrate mit Siliciumdotierung bekannt, so z.B. $\text{Na}_{0,95}(\text{Fe}_{0,95}\text{Si}_{0,05})\text{O}_2$ [73] oder $\text{Na}_{0,9}(\text{Fe}_{0,9}\text{Si}_{0,1})\text{O}_2$ [73]. Als allgemeine Formel dieser in [73] strukturell aufgeklärten Silicium-in-Natriumferrate lässt sich $\text{Na}_{1-x}(\text{Fe}_{1-x}\text{Si}_x\text{O}_2)$ schreiben, wobei laut [73] definiert werden kann dass $x = 0-0,20$ ist.

4.3.10 Synthese von $\text{Na}_4(\text{Si}_{0,96}\text{Fe}_{0,04})\text{O}_2$

Während der Untersuchungen im System Na/Fe/O ist bei einer nichtgewollten Umsetzung zwischen $\text{Na}_2\text{O/Fe/CdO}$ im Verhältnis $6 : 2 : 2$, durch einen Eintrag von Si als Eduktverunreinigung, ein türkisfarbener Kristall dem Produktgemenge entnommen worden.

In der Argonhandschuhbox wurden nach innigem Vermengen der oben genannten Edukte, diese in einen Silbercontainer überführt und unter Vakuum mit Kieselglas ummantelt. In einem Schritt wurde der stehende Röhrenofen auf 473 K geheizt und dann mit 50 K/d auf die Reaktionstemperatur von 773 K gebracht und für fünf Tage gehalten. Die Abkühlung erfolgte mit 50 K pro Tag auf 473 K, danach wurde der Ofen ausgeschaltet.

4.3.11 Kristallstruktur von $\text{Na}_4(\text{Si}_{0,96}\text{Fe}_{0,04})\text{O}_4$

$\text{Na}_4(\text{Si}_{0,96}\text{Fe}_{0,04})\text{O}_4$ kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe $\text{P}\bar{1}$ mit 2 Formeleinheiten pro Elementarzelle und den Gitterkonstanten $a = 560,1$; $b = 560,5$ und $c = 843,5$ mit $\alpha = 71,81^\circ$; $\beta = 80,92^\circ$ und $\gamma = 67,54^\circ$. Mit Hilfe von Direkten Methoden und Differenz-Fourier-Synthese wurde die Struktur gelöst, die Parameter für Strukturlösung und Lage sowie äquivalente Auslenkungsparameter sind in [57] zu sehen. Silicium und Eisen wurden gekoppelt auf eine kristallographische Lage verfeinert, die Besetzungsfaktoren wurden für isotrope Auslenkungsparameter ermittelt und danach festgehalten. Eine perspektivische Ansicht der Kristallstruktur mit eingezeichneter Elementarzelle ist in Abbildung 4.3.11 zu sehen. Eisen und Silicium befinden sich auf einer kristallographischen Lage und sind verzerrt tetraedrisch von vier Oxidliganden umgeben. Untereinander sind die $[\text{Si},\text{FeO}_4]$ -Einheiten nicht verknüpft, sondern liegen isoliert von ihresgleichen in der Struktur vor. Die Abstände zwischen Sauerstoff, Silicium und dem Übergangsmetall Eisen sind in der beschriebenen Verbindung im Vergleich zu Na_4SiO_4 nahezu gleich. Es ergibt sich eine Abweichung im durchschnittlichen Abstand zwischen Metall und Sauerstoff von + 0,6 % hin zur dotierten Verbindung, was den eigentlich längeren Abstand zwischen Eisenkationen und Sauerstoffliganden von ca. 180-190 pm in oxidischen Festkörpern beschreibt.

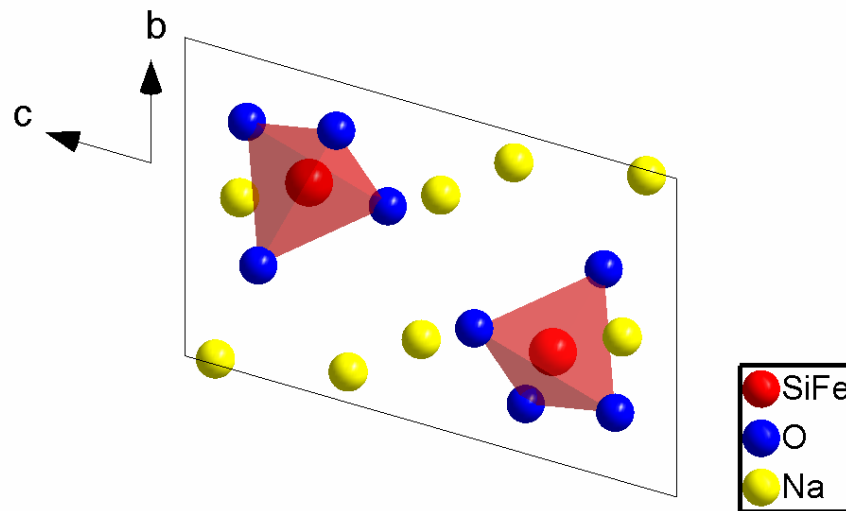


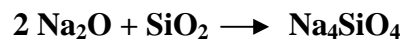
Abbildung 4.3.11 Perspektivische Ansicht der Kristallstruktur mit eingezeichneter Elementarzelle. Hervorgehoben sind Polyeder um Si bzw. Fe.

Man kann vier kristallographisch unterscheidbare Natriumkationen der Struktur zuordnen, wobei Na1, Na2 und Na3 von fünf Sauerstoffatomen umgeben sind. Diese fünffach koordinierten Natriumatome liegen isoliert voneinander vor. Alle vier $[\text{NaO}_5]$ -Einheiten sind an die $[\text{Si,FeO}_4]$ -Tetraeder kanten- oder eckenverknüpft. Um Natriumkationen der Sorte Na4 sind vier Sauerstoffanionen angeordnet, das Polyeder kann als ein verzerrtes Tetraeder beschrieben werden, das mit seinesgleichen über eine gemeinsame Kante ($2 \times \text{O}_2$) unendliche Stränge bildet. Die Umgebung der vier zu unterscheidenden Sauerstoffanionen setzt sich aus jeweils vier Natriumatomen bzw. Silicium- und Eisenkationen zusammen. So sind drei der vier Oxidliganden durch jeweils fünf Natriumkationen und ein Silicium-/Eisenatom koordiniert. Um Sauerstoffatome der Sorte O2 findet man insgesamt fünf Liganden, davon sind vier Natriumkationen und zusätzlich ein Silicium-/Eisenkation.

MAPLE-Berechnung an $\text{Na}_4(\text{Si}_{0,96}\text{Fe}_{0,04})\text{O}_4$

Im Rahmen des Vergleichs beider Strukturen Na_4SiO_4 und mit der mit Eisenkationen dotierten, wurde eine MAPLE-Berechnung durchgeführt. Für das mit eisendotierte Natriumsilicat ist ein Madelunganteil der Gitterenergie von 5040 kcal/mol berechnet worden. Mit 0,8 % Abweichung zu Na_4SiO_4 kann die Struktur als richtig angesehen werden. Im Vergleich mit der pseudo-ternären Verbindung wurde Eisen nicht berücksichtigt, was zu einer

relativ hohen Abweichung von 1,4 % führt. Es wurde folgende Reaktionsgleichung betrachtet:



Formel 12

Weitere Details sind in [57] aufgeführt.

4.4 Indiumoxid als Oxidationsmittel

Neben Redoxreaktionen und klassischen Festkörperreaktionen kann ein anderer Weg, Verbindungen zu synthetisieren, zum Beispiel über eine chemische Transportreaktion erfolgen. Dies liegt der Darstellung von TiOCl und VOCl zugrunde ^[74].

So lässt sich weiter die Frage stellen, ob es möglich ist, durch eine Redoxreaktion zwischen In_2O_3 und einem *3d*-Übergangsmetall Zugang zu neuen ternären Oxiden zu erhalten. Beispiele für die Oxidation von Übergangsmetallen durch CdO in Gegenwart von Alkalimetaloxiden sind in [75] gegeben. Ist es vielleicht möglich, durch Indiumoxid ein spätes Übergangsmetall direkt zu oxidieren? Ein weiterer interessanter Aspekt ist die Frage, ob durch die Reduktion von Indiumoxid einwertiges Indium erhalten werden kann. Dadurch ist auch die Beschränkung auf ternäre Systeme in dieser Arbeit erklärbar.

Eine bisher bekannte Verbindung, in der Indium tatsächlich die formale Oxidationsstufe +1 aufweist, ist das gemischtvalente $\text{In}_2\text{P}_2\text{O}_7$ ^[76], hier liegt neben Indium(I) auch Indium(III) vor. Für die Übergangsmetalle Mangan und Eisen sind in ternären Verbindungen In_2MnO_4 ^[77], $\text{In}_2\text{Mn}_2\text{O}_7$ ^[78], InMnO_3 und InFeO_3 ^[79] sowie $\text{In}_x\text{Fe}_{(3-x)}\text{O}_4$ mit $x = 0,1; 0,2; 0,3$; ^[80] bekannt. Verbindungen dieser Art sind für Cobalt im System $\text{In}/\text{Co}/\text{O}$ nicht strukturell belegt ^[81]. Erste Voruntersuchungen zur Oxidation von *3d*-Übergangsmetallen durch Indiumoxid wurden im Rahmen der Diplomarbeit schon unternommen ^[57].

4.4.1 Synthese in den Systemen $\text{In}_2\text{O}_3/\text{M}$ mit $\text{M} = \text{Mn, Fe, Co}$

Die Edukte In_2O_3 und M ($\text{M} = \text{Mn, Fe, Co}$) wurden im molaren Verhältnis 1:1; 1:2 und 2:1 unter gleichen Bedingungen zur Reaktion gebracht. In einer Glovebox unter Argonschutzatmosphäre wurden in angegebenen Verhältnissen die Edukte in einer Achatreibschale innig verrieben und dann in ein Kieselglasrohr eingebracht. Dieses wurde mit einer Länge von ca. $l = 90\text{-}100$ mm und einem Durchmesser von $d = 11$ mm unter Vakuum abgeschmolzen. Die Proben wurden in einem stehenden Röhrenofen in einem Schritt auf 723 K und dann mit 0,5 K/h auf die Zieltemperatur von 973 K geheizt. Diese Temperatur wurde für 7 Tage gehalten, um dann mit 0,8 K/h auf 473 K abzukühlen und um den Ofen durch Auszuschalten auf Raumtemperatur zu bringen. Da die Ampullenlänge mit $l = 100$ mm recht groß ist, ergibt sich eine Temperaturdifferenz von ca. $\Delta T = 50$ K vom Bodenkörper zum

oberen, kälteren Teil der Ampulle (Senke). Während der laufenden Reaktion wurden die Kieselglasampullen zu Beobachtungszwecken kurz aus dem Ofen genommen. Das Öffnen der Reaktionsgefäße fand unter Inertgas statt.

Beobachtung

Schon in der Aufheizphase konnte ab 823 K beobachtet werden, dass ein beigefarbener Ring am oberen Teil der Ampulle entstand. Der Bodenkörper war zu dieser Zeit noch beigefarben. Im Ansatz $\text{In}_2\text{O}_3/\text{Mn}$ änderte sich die Farbe des Reaktandengemenges zu dunkelgrün. Im Bodensatz konnte MnO nachgewiesen werden. In den Ansätzen $M = \text{Fe}, \text{Co}$ vertiefte sich die Farbe des Bodenkörpers. Nach dem Abkühlen sah man im Ansatz $\text{In}_2\text{O}_3/\text{Mn}$ metallische Kügelchen am oberen Rand der Ampulle, unter denen nach 40-facher Vergrößerung unter dem Mikroskop lang gestreckte gelb transparente Kegel sichtbar wurden. Letztere konnten mit Hilfe von EDX-Untersuchungen als kristallines In_2O_3 identifiziert werden (s. Abbildung 4.4.1-1). Die Kristalle sind nach Ausweis röntgenographischer Methoden als einkristallin anzugeben.

In einer weiteren Versuchsreihe wurde Natriumchlorid bzw. Natriumcarbonat als Flussmittel verwendet. In diesen Systemen konnten ähnliche Beobachtungen wie im vorigen gemacht werden. Nach oben beschriebenen Arbeits- und Synthesetechniken wurden in jeden Ansatz der Systeme $\text{In}_2\text{O}_3/M$ mit $M = \text{Mn}, \text{Fe}, \text{Co}$ mit den Zusammensetzungen 1:2; 1:1 und 2:1 ein 3-facher molarer Überschuss von NaCl sowie in einer weiteren Versuchsreihe ein Überschuss von Na_2CO_3 zugegeben. Auch hier wurde bei gleichen Temperaturen $T = 973 \text{ K}$ für 7 Tage getempert und mit $0,8 \text{ K/h}$ abgekühlt. Schon in der Aufheizphase bildete sich ein beigefarbener Ring am oberen, kälteren Rand der Ampulle. In allen Bodenkörpern vertiefte sich die Farbe. Aufgenommene Pulverdiffraktogramme zeigten nur Reflexe der Edukte, außer im System $\text{In}_2\text{O}_3/\text{Mn}$. So konnte Manganoxid im Bodenkörper nachgewiesen werden. Einkristallines In_2O_3 wurde hier jedoch nicht wie oben beschrieben erhalten.

In dem System $\text{In}_2\text{O}_3/\text{Co}/\text{NaCl}$ 1:2:3 konnten im Bodenkörper kleine, braune, oktaedrische Kristalle gefunden werden. Dabei handelt es sich um kristallines In_2O_3 , die Gitterkonstanten und die Metrik wurden auf einem IPDS-I-Diffraktometer bestimmt. Dieses einkristalline Indiumoxid im Bodenkörper hat eine andere Farbe und einen anderen Habitus als das einkristalline Indiumoxid im System In_2O_3 und Mangan im oberen Bereich der Ampulle (Senke). Mittels EDX-Untersuchungen konnte gezeigt werden, dass keine Dotierung

durch Cobalt in diesen Kristallen (Ansatz: $\text{In}_2\text{O}_3/\text{Co}/\text{NaCl}$ 1:2:3) vorhanden ist. Auf der stehenden Laueaufnahme sieht man deutlich, dass es sich bei diesem Kristall um einen Zwilling handelt. In Abbildung 4.4.1-2 ist unter 40-facher Vergrößerung In_2O_3 mit oktaedrischem Habitus zu sehen (erhalten aus dem Ansatz $\text{In}_2\text{O}_3/\text{Co}/\text{NaCl}$ 1:2:3). Wie oben schon erwähnt, ist bisher beschriebenes einkristallines In_2O_3 nur aus Schmelzen eines nicht näher beschriebenen Flussmittels erhältlich gewesen, für weitere Details siehe [82]. Diese dort erhaltenen Indiumoxid Einkristalle weisen eine grünliche Farbe auf. Es ist also anzunehmen, dass untersuchte Einkristalle aus einer NaCl-Schmelze, Einschlüsse von Cobalt, unterhalb der Nachweisgrenze des EDX-Spektrometers, aufweisen.

In der Versuchsreihe mit dem Mineralisator Na_2CO_3 konnten keine Einkristalle der eingesetzten Edukte erhalten werden.

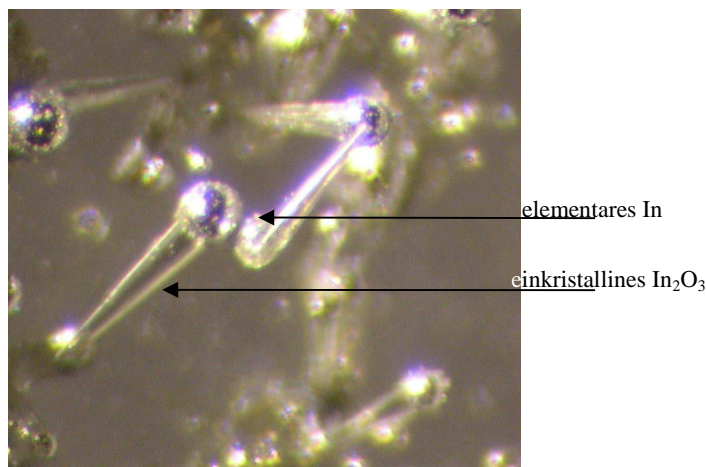


Abbildung 4.4.1-1 40-fache Vergrößerung von einkristallinem In_2O_3 mit aufgewachsenem elementarem Indium.

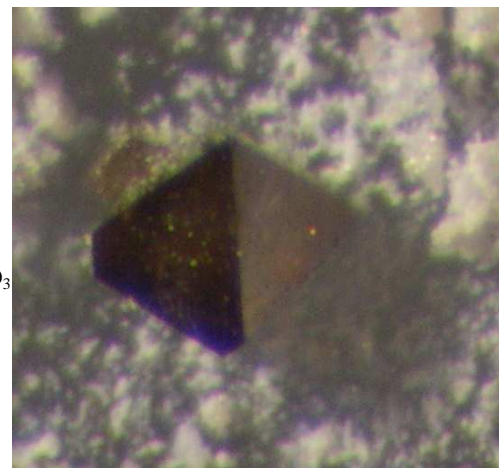


Abbildung 4.4.1-2 40-fache Vergrößerung von einkristallinem In_2O_3 im Ansatz $\text{In}_2\text{O}_3/\text{Co}/\text{NaCl}$ 1:2:3.

4.4.2 Diskussion der Ergebnisse

Die aufgenommenen Diffraktogramme (Abbildung 4.4.2-1 bis Abbildung 4.4.2-3) der Ansätze $\text{In}_2\text{O}_3/\text{Mn}$ lassen erkennen, dass im unteren Teil der Ampulle, nach der Reaktion, Produkte wie Edukte aufzufinden waren. Bezogen auf die Intensitäten des stärksten Bragg-Reflexes sind in den Pulverdiffraktogrammen die relativen Mengenanteile der Reaktionsprodukte aufgeführt. Die nahezu quantitativ verlaufende Reaktion des Ansatzes $\text{In}_2\text{O}_3/\text{Mn}$ 1:2 lässt den dunkelgrünen Bodenkörper als MnO mit Anteilen von elementarem Indium identifizieren. Im Ansatz $\text{In}_2\text{O}_3/\text{Mn}$ 1:1 lässt sich neben MnO und In auch In_2O_3

nachweisen. Mit weiter steigendem Anteil an In_2O_3 ($\text{In}_2\text{O}_3/\text{Mn}$ 2:1) wird die Menge an metallischem Indium im Bodensatz geringer bzw. liegt unter der Nachweisgrenze (Abbildung 4.4.2-1 - 3, Tabelle 4.4.2-1).

Tabelle 4.4.2-1 Relative Mengenanteile der Zusammensetzungen der Bodenkörper in den Ansätzen des Systems $\text{In}_2\text{O}_3/\text{Mn}$ (1:2; 1:1; 2:1) bezogen auf die Intensität des stärksten Bragg-Reflex in Prozent.

<i>Verhältnis der Edukte</i>	<i>relativer Mengenanteil im Bodenkörper / %</i>		
	In_2O_3	MnO	In
1:2	- ¹⁾	100	55
1:1	100	60	70
2:1	100	10	- ¹⁾

1) unter der Nachweisgrenze

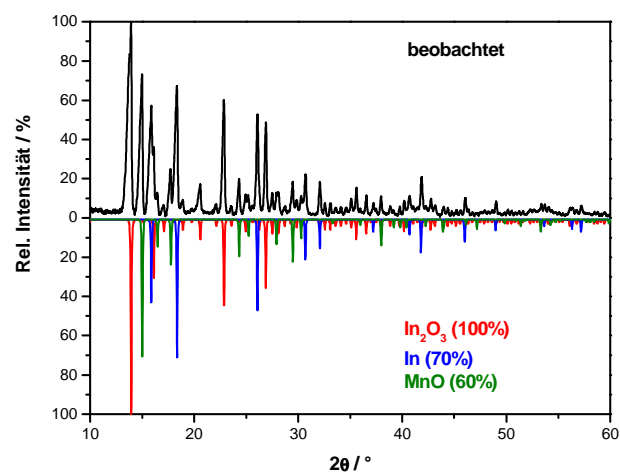


Abbildung 4.4.2-1 Pulverdiffraktogramm des Bodenkörpers nach dem Tempern bei 973 K für den Ansatz $\text{In}_2\text{O}_3/\text{Mn}$ 1:1.

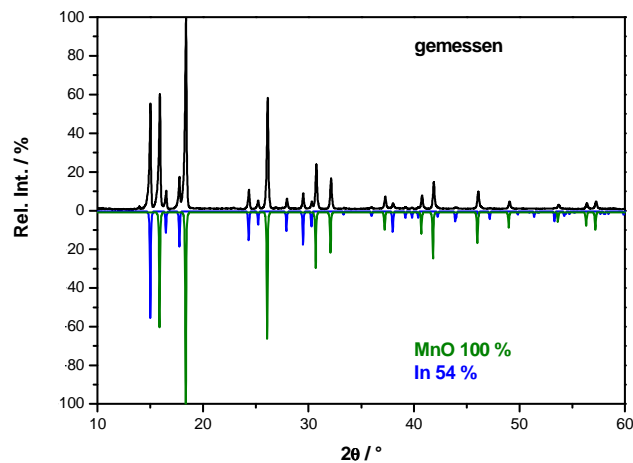


Abbildung 4.4.2-2 Pulverdiffraktogramm des Bodenkörpers nach dem Tempern bei 973 K für den Ansatz $\text{In}_2\text{O}_3/\text{Mn}$ 1:2.

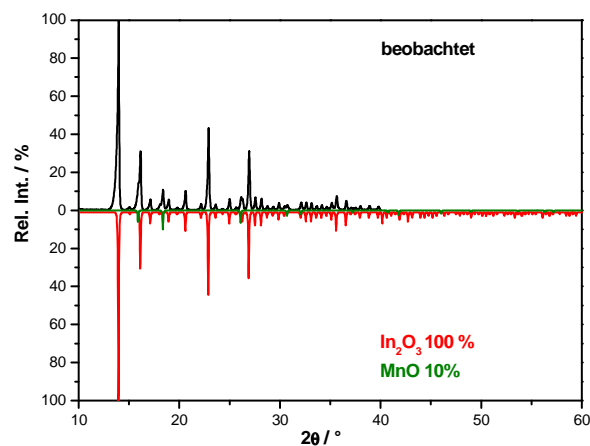
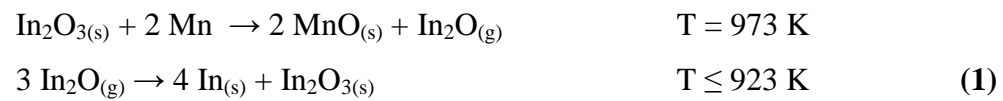


Abbildung 4.4.2-3 Pulverdiffraktogramm des Bodenkörpers nach dem Tempern bei 973 K für den Ansatz $\text{In}_2\text{O}_3/\text{Mn}$ 2:1.

In Abbildung 4.4.1-1 ist zu erkennen, dass in der Senke elementares Indium (metallisches Kügelchen, Durchmesser $d \sim 0,2$ mm) neben einkristallinem In_2O_3 entstanden ist. Die Identifizierung der metallischen Phase als elementares In und des einkristallinen In_2O_3 ohne Dotierung durch Mangan, konnte mittels Röntgenfluoreszenzanalyse vorgenommen werden. Die gelb-beige Farbe des hierbei entstandenen In_2O_3 ist ein Indiz für eine hohe Reinheit, denn im Gegensatz zu bisher beschriebenem einkristallinen In_2O_3 , welches durch Kristallzucht aus Schmelzen erhalten wurde, ist das hier aufgefundene In_2O_3 nicht grünlich, sondern transparent blass-gelb (s. auch System $\text{In}_2\text{O}_3/\text{Co}/\text{NaCl}$).

Die experimentellen Beobachtungen lassen auf folgendes hypothetisches Reaktionsschema schließen:



(s. auch Abbildung 4.4.2-4)

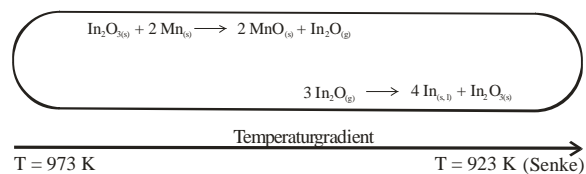


Abbildung 4.4.2-4 Schematische Darstellung der Reaktionen innerhalb der Ampulle während des Temperns bei 973 K.

Als Beleg für den angenommenen Reaktionsverlauf im System In/Mn/O wurden Berechnungen für die Phasengleichgewichte und für die Transporteigenschaften der Verbindungen von P. Schmidt (TU Dresden)^[83] durchgeführt. Nach einer elektrochemischen Spannungsreihe für oxidische Festkörper^[83] lässt sich das chemische Gleichgewicht zwischen In_2O_3 und Mn durch den Potentialgradienten ΔE bzw. $\Delta(\lg(p(\text{O}_2)/\text{bar}))$ als Energie in Abhängigkeit des Sauerstoffpartialdruckes zwischen den beiden Phasen bestimmen. In Abbildung 4.4.2-5 zeigt die gestrichelte Linie die Abhängigkeit im Gleichgewicht von Indiumoxid und Mangan. Die Einstellung des Gleichgewichts erfolgt unter Ausgleich des Gradienten entlang einer waagerechten Linie ΔE bzw. $\Delta(\lg(p(\text{O}_2)/\text{bar})) = 0$ (Abbildung 4.4.2-5, durchgezogene Linien). Hiernach können In und MnO koexistieren, bzw. ist eine Redoxreaktion zwischen In_2O_3 und metallischem Mangan zu erwarten.

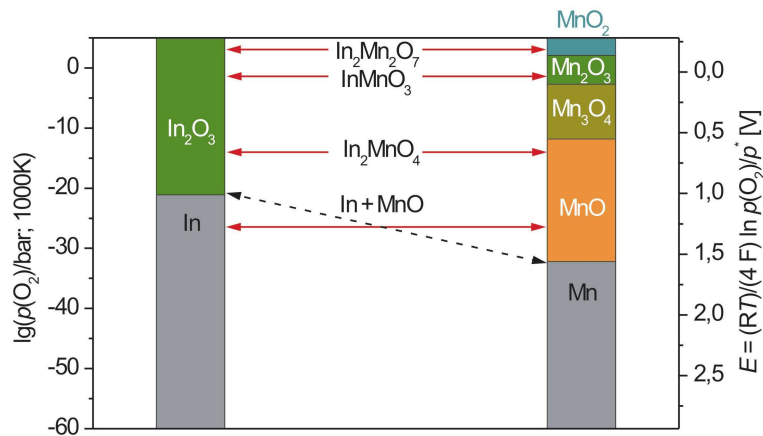
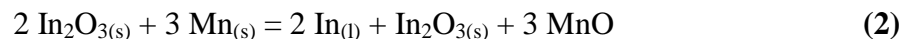


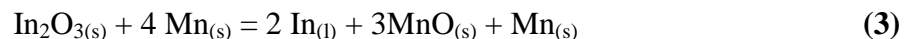
Abbildung 4.4.2-5 Elektrochemische Spannungsreihe für oxidische Festkörper für die Systeme In/O und Mn/O, entlang einer waagerechten Linie findet eine Gleichgewichtseinstellung statt. Die gestrichelte Linie beschreibt den Gleichgewichtsgradienten zwischen $\text{In}_2\text{O}_3/\text{Mn}$ ^[83].

Dabei bilden sich entsprechend der Mengenverhältnisse des Ausgangsbodenkörpers verschiedene Phasengemenge. Diese sind:

$\text{In}_2\text{O}_3/\text{In}/\text{Mn}/\text{MnO}$



$\text{In}/\text{MnO}/\text{Mn}$



(s. Abbildung 4.4.2-5)

Erlaubt und thermodynamisch stabil ist auch folgende Reaktion des Systems:

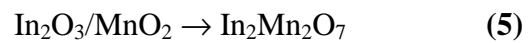
In/MnO



Des Weiteren wird durch die angegebenen Rechnungen in Abbildung 4.4.2-5 gezeigt, dass metallisches Mangan nicht durch eine Oxidation mit In_2O_3 unter den Gleichgewichtsbedingungen $\text{In}_2\text{O}_{3(s)}/\text{In}_{(s, l)}/\text{O}_{2(g)}$ in Mn_2O_3 oder Mn_3O_4 zu überführen ist. Einen gemeinsamen Existenzbereich zeigen nur $\text{In}_2\text{O}_3/\text{In}/\text{MnO}$. Da bei $\text{In}_2\text{O}_3/\text{In}/\text{Mn}_2\text{O}_3$ kein chemisches Gleichgewicht entlang einer waagerechten Linie vorhanden ist, ist somit auch keine Zusammensetzung $\text{In}_{2-x}\text{Mn}_x\text{O}_3$ des resultierenden Bodenkörpers als Folge einer Mischkristallbildung durch $\text{In}_2\text{O}_3 + 1-x \text{Mn}_2\text{O}_3$ (Bixbyit-Typ) thermodynamisch erlaubt.

Die anderen bekannten ternären Verbindungen $\text{In}_2\text{Mn}_2\text{O}_7$ ^[78] und InMnO_3 ^[79] sowie In_2MnO_4 ^[77] bilden sich unter der in Abbildung 4.4.2-5 gezeigten waagerechten Linie im

thermodynamischen Gleichgewicht bei Überlappung der entsprechenden Existenzbereiche E bzw. ($\lg(p(\text{O}_2)/\text{bar})$) der binären Komponenten:



Des Weiteren sind die Gleichgewichte für die ternären Systeme bestehend aus In/Fe/O und In/Co/O in analoger Weise mit einer elektrochemischen Spannungsreihe für oxidische Festkörper ^[83] zu beschreiben. So haben die experimentell ermittelten Daten der Röntgendiffraktion (Abbildung 4.4.2-6) gezeigt, dass metallisches Eisen nicht durch Indiumoxid oxidiert werden kann. Die freie Gibbsenthalpie $\Delta G^\circ_{\text{R}, 1000}$ liegt bei der Reduktion von Indiumoxid durch Eisen bei $\Delta G^\circ_{\text{R}, 1000} = +10 \text{ kJ mol}^{-1}$.

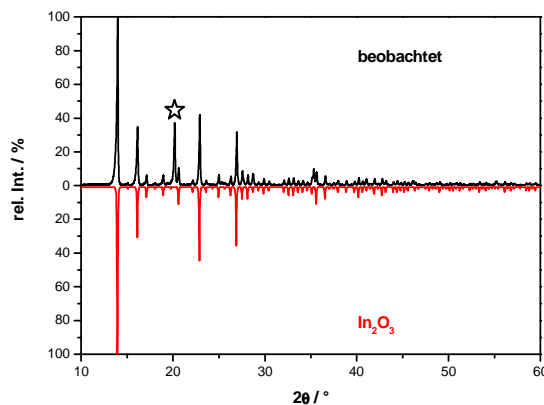


Abbildung 4.4.2-6 Pulverdiffraktogramm nach dem Tempern bei 973 K für den Ansatz $\text{In}_2\text{O}_3/\text{Fe}$ 1:1. Der mit Stern gekennzeichnete Bragg-Reflex ist elementarem α -Eisen zuzuordnen.

Das Potential der Gleichgewichtsreaktion $\text{In}_2\text{O}_{3(\text{s})}/\text{In}_{(\text{l})}/\text{O}_{2(\text{g})}$ ist mit $\lg(p(\text{O}_2)/\text{bar}) = -21,2$ etwas geringer als das des korrespondierenden Gleichgewichts $\text{FeO}_{(\text{s})}/\text{Fe}_{(\text{s})}/\text{O}_{2(\text{g})}$ mit $\lg(p(\text{O}_2)/\text{bar}) = -21,0$. In der Spannungsreihe für oxidische Festkörper haben bei $\lg(p(\text{O}_2)/\text{bar}) = -21,2 \dots -21,0$ ($T = 1000 \text{ K}$) In_2O_3 mit Fe einen gemeinsamen Existenzbereich $p(\text{O}_2)$; T (Abbildung 4.4.2-7).

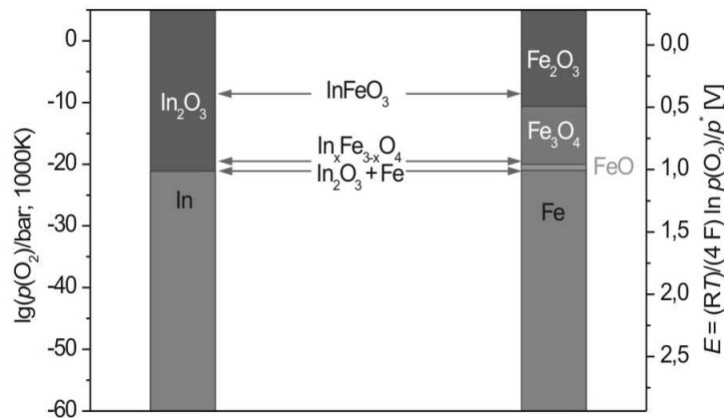
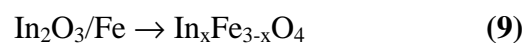
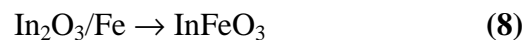
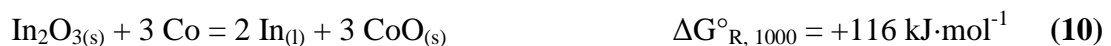


Abbildung 4.4.2-7 Elektrochemische Spannungsreihe für oxidische Festkörper für die Systeme In/O und Fe/O; entlang einer waagerechten Linie findet eine Gleichgewichtseinstellung statt ^[83].

So ist die Bildung ternärer Phasen im System In/Fe/O thermodynamisch erlaubt. Die bekannten Verbindungen InFeO_3 ^[79], $\text{In}_x\text{Fe}_{3-x}\text{O}_4$ ^[80] bilden sich bei der Überlappung des Existenzbereiches $\lg(p(\text{O}_2)/\text{bar})$, also höheren Sauerstoffpartialdrücken:



Auch Cobalt, so zeigen die experimentellen Befunde, ist nicht in der Lage Indiumoxid zu reduzieren (Abbildung 4.4.2-8). Im Diffraktogramm sind nur die Reflexe von In_2O_3 zu sehen. Bragg-Reflexe von elementarem Cobalt sind nicht zu sehen. Bei der Probenentnahme konnte Cobalt nicht berücksichtigt werden und ist daher nicht mit in die Glaskapillare eingebracht worden. Im ternären System In/Co/O ist gemäß der Spannungsreihe das Potential der Gleichgewichtsreaktion $\text{In}_2\text{O}_{3(s)}/\text{In}_{(l)}/\text{O}_{2(g)}$ mit $\lg(p(\text{O}_2)/\text{bar}) = -21,2$ sehr viel niedriger als das des korrespondierenden Gleichgewichts $\text{CoO}_{(s)}/\text{Co}_{(s)}/\text{O}_{2(g)}$, welches bei $\lg(p(\text{O}_2)/\text{bar}) = -17,1$ liegt. Aus Abbildung 4.4.2-9 geht hervor, dass auch in diesem System, wie im System In/Fe/O, ein gemeinsamer Existenzbereich $p(\text{O}_2); T$ bei $\lg(p(\text{O}_2)/\text{bar}) = -21,2 \dots 17,1$ bei gegebenen Bedingungen ($T = 1000\text{K}$) von In_2O_3 mit metallischem Co vorhanden ist. Die freie Gibbsenthalpie liegt hier so hoch ($\Delta G^\circ_{R, 1000} = +116 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$), dass Cobaltoxid unter Bildung von Indiumoxid reduziert würde.



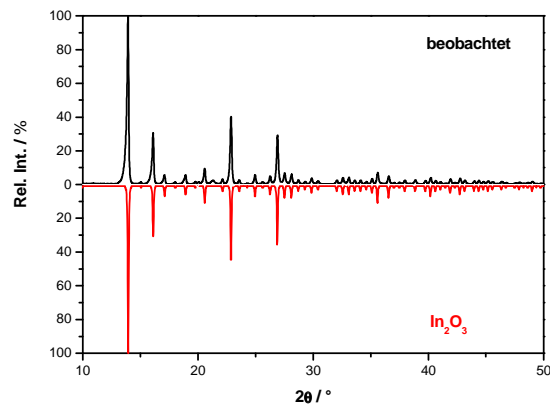


Abbildung 4.4.2-8 Pulverdiffraktogramm nach dem Tempern bei 973 K für den Ansatz $\text{In}_2\text{O}_3/\text{Co}$ 1:1. Bragg-Reflexe von elementarem Cobalt sind auf Grund der unspezifischen Probenentnahme nicht zu sehen.

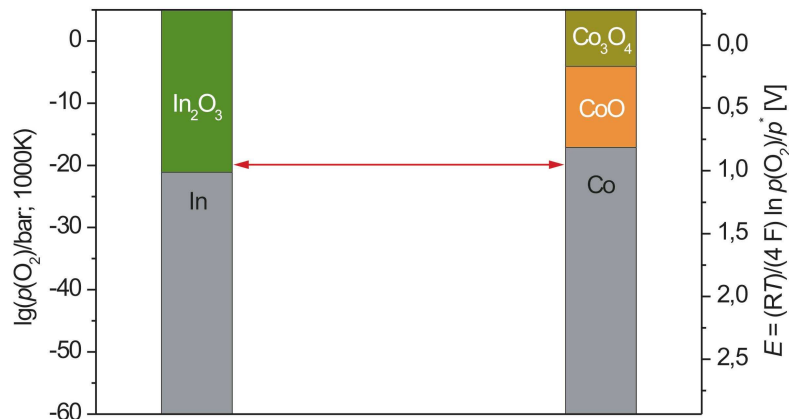


Abbildung 4.4.2-9 Elektrochemische Spannungsreihe für oxidische Festkörper für die Systeme In/O und Co/O . Entlang einer waagerechten Linie findet eine Gleichgewichtseinstellung statt ^[83].

Abbildung 4.4.2-9 zeigt, dass ternäre Phasen wie In_2CoO_4 bzw. $\text{In}_x\text{Co}_{3-x}\text{O}_4$ im Gleichgewicht der binären Phasen $\text{In}_2\text{O}_3/\text{CoO}$ bzw. $\text{In}_2\text{O}_3/\text{Co}_3\text{O}_4/\text{CoO}$ grundsätzlich thermodynamisch erlaubt wären. Jedoch sind Cobalt-Spinelle bisher nur als quarternäre Phasen $\text{M}_{1-x}\text{CoIn}_2\text{O}_4$ in Koexistenz zu den Verbindungen MO ($\text{M} = \text{Zn}$ ^[84]; $\text{M} = \text{Cd}$ ^[85]) beschrieben.

Es lässt sich folgendes zusammenfassen: die Reaktivität im System $\text{In}_2\text{O}_3/\text{M}$ mit $\text{M} = \text{Mn}$ führt zu einer Oxidation des Übergangsmetall Mangan, was durch den gemeinsamen Existenzbereich $\text{In}_2\text{O}_3/\text{In}/\text{Mn}/\text{MnO}$ in der Spannungsreihe für oxidische Festkörper belegt werden kann. Im System $\text{In}_2\text{O}_3/\text{Fe}$ gibt es auch einen gemeinsamen Existenzbereich, jedoch liegt die Gibbsenergie bei $\Delta G^\circ_{\text{R}, 1000} = +10 \text{ kJ mol}^{-1}$. Im System $\text{In}_2\text{O}_3/\text{Fe}$ liegt diese noch höher ($\Delta G^\circ_{\text{R}, 1000} = +116 \text{ kJ mol}^{-1}$). Somit ist keine Oxidation der beiden Übergangsmetalle zu beobachten.

4.4.3 Transportreaktion im System In/Mn/O

Als Produkt der Reaktion In_2O_3 mit Mn entsteht also In und MnO durch Oxidation von Mangan, welches mit einer Reduktion von In_2O_3 einhergeht.

Ferner ist zu erklären, wie sich in der Senke – oberer Teil der Ampulle – elementares Indium sowie Indiumoxid abscheiden kann. Hier muss also eine transportwirksame Gasphasenspezies im System vorhanden sein. So belegen detaillierte thermodynamische Modellierungen die Einstellung der Gasphasenzusammensetzung über dem Bodenkörpergleichgewicht von In/ In_2O_3 /MnO. Es bildet sich ein Gasphasengleichgewicht mit der dominierenden Spezies $\text{In}_2\text{O}_{(g)}$. Wie man in Abbildung 4.4.3-1 (links) sehen kann, liegen die Partialdrücke der Spezies $\text{Mn}_{(g)}$ wie $\text{In}_{(g)}$ um mindestens drei Größenordnungen unter dem von $\text{In}_2\text{O}_{(g)}$. Da in evakuierten Kieselglasampullen gearbeitet wurde, ist der Partialdruck von Sauerstoff für die Bildung der Gasphasenspezies quasi nicht relevant. Dies zeigt auch der abgeschätzte Wert $\lg(p(\text{O}_2)/\text{bar}) < -20$ ($T = 1273 \text{ K}$), der der Spannungsreihe in Abbildung 4.4.2-5 entnommen ist. Betrachtet man die Gasphasenzusammensetzung über einem binären Bodenkörper In/ In_2O_3 , ändert sich diese nur insoweit, dass der Beitrag von gasförmigem Mangan entfällt (Abbildung 4.4.3-1 - rechts).

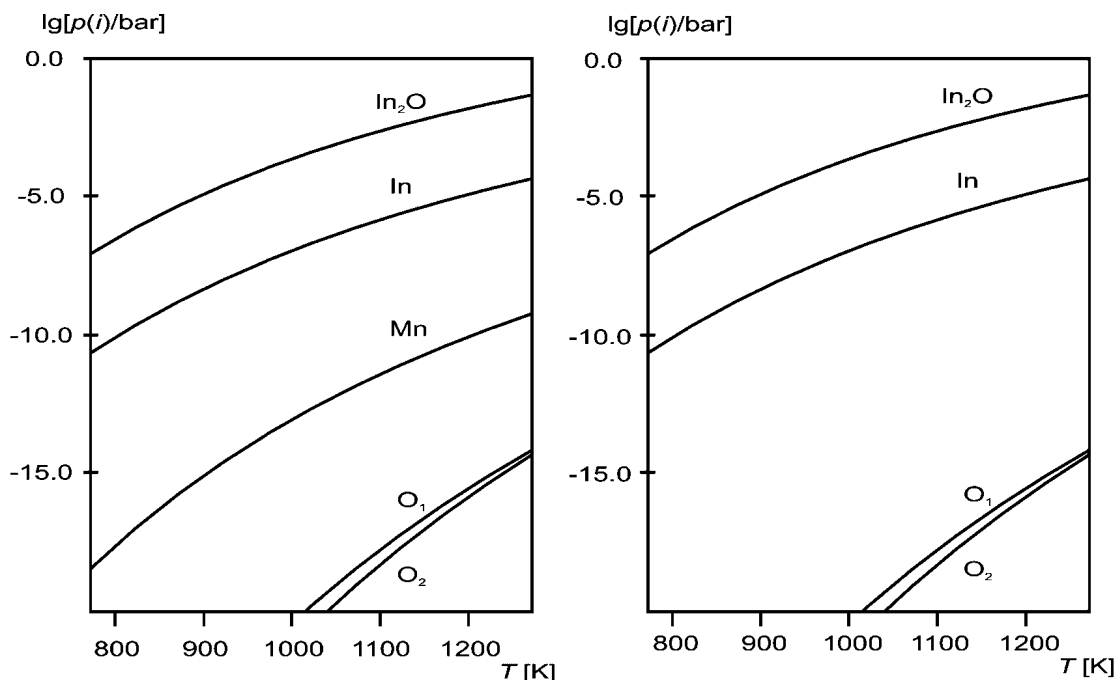


Abbildung 4.4.3-1 Berechnete Gasphasenzusammensetzung der logarithmischen Partialdrücke angegebener Spezies (s. Beschriftung der Kurven) in Abhängigkeit zur Temperatur über den Bodenkörpern In/ In_2O_3 /MnO (links) und In/ In_2O_3 (rechts). Die Berechnung erfolgte aus den thermodynamischen Standarddaten der Phasen und der Gasphasenspezies^[85] mit dem Programm TRAGMIN^[86].

Da bei der gegebenen Zusammensetzung der Gasphase eine Auflösung des Bodenkörpers $\text{In}/\text{In}_2\text{O}_3$ oberhalb von $T = 1073 \text{ K}$ ($p(i) > 10^{-3} \text{ bar}$) erfolgt und die übrigen Spezies mit $p(i) < 10^{-5} \text{ bar}$ bis $T = 1073 \text{ K}$ nicht transportwirksam sind, können Indium bzw. Indiumoxid nur über eine gemeinsame Spezies transportiert werden (In_2O). Die Berechnung der Transportwirksamkeiten der Gasphasenspezies lässt sich in Abbildung 4.4.3-2 visualisieren. Man erkennt, dass $\text{In}_2\text{O}_{(g)}$ mit $\Delta p(i)/p^*(L) = 0$ nicht zu einer Gasphasenabscheidung beiträgt. Darüber hinaus agiert keine Spezies als Transportmittel, der Partialdruck ist kleiner Null.

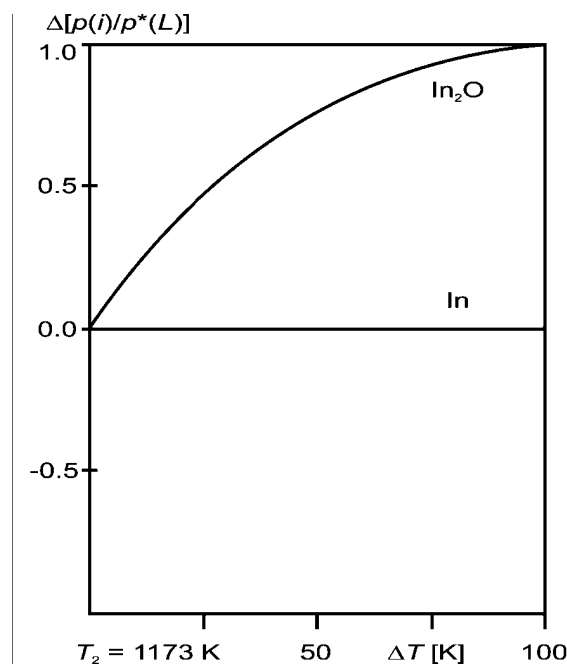
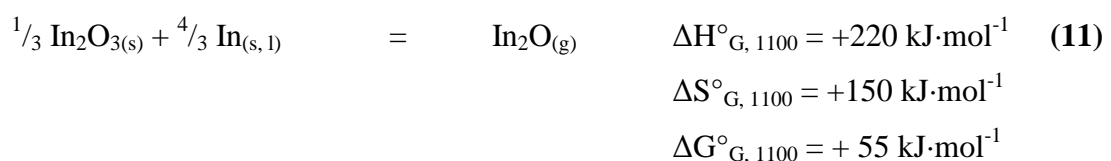


Abbildung 4.4.3-2 Berechnete Gasphasenzusammensetzung der logarithmischen Partialdrücke von $\text{In}/\text{In}_2\text{O}$ in Abhängigkeit von der Temperatur über den Bodenkörpern $\text{In}/\text{In}_2\text{O}_3$. Die Berechnung erfolgte aus den thermodynamischen Standarddaten der Phasen und der Gasphasenspezies^[85] mit dem Programm TRAGMIN^[86].

In [87] sind die Kriterien für eine Gasphasenabscheidung ohne externes Transportmittel als eine Art Sublimation beschrieben. Hier wird, im Gegensatz zur Zersetzungssublimation ein mehrphasiger Bodenkörper in einer Gasphasenspezies zusammengeführt. Die Gasphasenabscheidung ist so mit dem Mechanismus einer *Synproportionierungssublimation* nach folgendem Reaktionsmechanismus zu beschreiben:



Wie schon erwähnt ist der Sauerstoffpartialdruck durch das evakuierte Reaktionsgefäß mit $p(\text{O}_2) < 10^{-15}$ bar zu gering, als dass ein Transport oder Autotransport infolge einer chemischen Zersetzung von In_2O_3 möglich wäre.



Um nun eine Gasphasenabscheidung zu elementarem Indium und Indiumoxid in der Senke beobachten zu können, ist es notwendig, dass immer eine äquivalente Menge an In und In_2O_3 im Bodenkörper vorhanden ist. Bei nichtäquivalenten Mengenverhältnissen im binären Bodenkörper kommt die Sublimation nach Verbrauch einer der beiden Komponenten zum Erliegen. Dieser Effekt wird durch obige Einwaagen bestätigt. So kann man sehen, dass $\text{In}_2\text{O}_{(g)}$ nur im Gleichgewicht mit dem bestehenden Bodenkörper gebildet werden kann. Wird eins der Edukte komplett verbraucht, kommt die Reaktion zum Erliegen und es kann kein In_2O mehr gebildet werden. Diese Spezies ist nach obigen Ausführungen allein für den hier beobachteten Gasphasentransport verantwortlich. Weder Sauerstoff noch das in der Ampulle vorliegende Mangan sind für die Abscheidung von elementarem Indium und Indiumoxid verantwortlich.

4.4.4 Schlussbemerkung zum System $\text{In}_2\text{O}_3/\text{M}$ mit $\text{M} = \text{Mn}, \text{Fe}, \text{Co}$

Nach oben angeführten Berechnungen lässt sich über eine *Synproportionsublimation* durch eine Gasphasenspezies In_2O , innerhalb eines Reaktionsgefäßes mit anliegendem Temperaturgradienten, das Abscheiden von In_2O_3 sowie In an der kälteren Stelle der Ampulle beschreiben. Indiumoxid ist in der Lage Mangan zu oxidieren und dabei zu elementarem Indium reduziert zu werden.

Bei den eingesetzten Übergangsmetallen Eisen und Cobalt wird keine Redoxreaktion beobachtet. Dies wird deutlich an den berechneten Gibbsenergien für das System $\text{In}_2\text{O}_3/\text{Co}$ mit $\Delta G^\circ_{R, 1000} = +116 \text{ kJ mol}^{-1}$. Hier liegt die freie Gibbsenthalpie so hoch, dass CoO unter Bildung von Indiumoxid reduziert werden sollte. Im System $\text{In}_2\text{O}_3/\text{Fe}$ lassen die Rechnungen,

basierend auf thermodynamischen Daten, höchstens einen gemeinsamen Existenzbereich von $\text{In}_2\text{O}_3/\text{FeO}/\text{Fe}$ zu. Hier liegt die Gibbsenergie bei $\Delta G^\circ_{\text{R}, 1000} = +10 \text{ kJ mol}^{-1}$.

Es ist anzuführen, dass In_2O_3 nicht wirklich einen Ersatz für CdO darstellt. Jedoch ist es gelungen, elementares Mangan zu oxidieren. Somit kann man zumindest von einem „milden“ Oxidationsmittel gesprochen werden, dessen oxidierende Eigenschaft aber nur für die frühen Übergangsmetalle besteht. Da Mangan nur zweiwertig vorlag und nicht zu höheren Oxiden oxidiert worden ist, ergibt sich so möglicherweise ein interessanter Zugang zu neuen Verbindungen in Analogie zu der CdO -Route.

Erste Untersuchungen an NaInO_2 sind bereits gemacht worden, müssen jedoch weiter ausgeführt werden.

4.5 $\text{Cs}_5\text{AgCoCl}_8 \equiv \text{Cs}_5[\text{AgCl}_2][\text{CoCl}_4]\text{Cl}_2$

Bei einer Oxidation zwischen V_2O_5 und Ag in einer Hydroxidschmelze aus KOH/CsOH gelang es J. Jainski die Verbindung AgCuVO_4 ^[88] zu erhalten.

Untersuchungen an Redoxsystemen haben gezeigt, dass späte *3d*-Übergangsmetalle in niedriger Wertigkeit sowie kleinen Koordinationszahlen zu erhalten sind. Als Beispiel kann $\text{Na}_5[\text{NiO}_2][\text{CO}_3]$ aufgeführt werden, welches aus elementarem Nickel, durch CdO in Gegenwart von Na_2O und Na_2CO_3 , erhalten wurde. Anhand dieser Verbindung konnte gezeigt werden, dass nicht-koordinierende Anionen - hier $[\text{CO}_3]^{2-}$ - eingebaut werden können. Beispiele für enwertige Anionen stehen noch aus. Daher wurden die Übergangsmetallchloride und Vanadiumpentoxid für diese Arbeit ausgewählt. V_2O_5 eingesetzt in Silberampullen ist bei erhöhten Temperaturen in der Lage Ag zu oxidieren. Dies wurde einerseits bei der Bildung von AgCuVO_4 von Jainski gezeigt, andererseits hat Müller-Buschbaum AgCdVO_4 ^[24] mit dem Oxidationsmittel V_2O_5 erhalten.

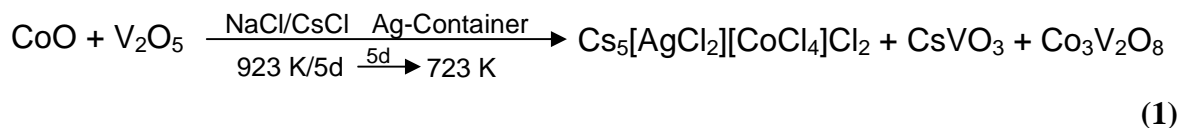
In [89] wird über Salzeinschlussverbindungen **SISs** (*Salt-inclusoin-solids*) berichtet, die eine neue Klasse von Interkalationsverbindungen darstellen. Die Autoren nennen z. B. $[(\text{AX})_2\text{Mn}(\text{VO}_3)_2]$ **(1)** mit $\text{A} = \text{Rb}, \text{Cs}$, $\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}$ oder $[(\text{CsCl})\text{Mn}_2(\text{V}_2\text{O}_7)]$ **(2)** als solch eine Verbindung. **(1)** wird durch Vanadatketten **(2)** durch Pyrovanadateinheiten gebildet, zwischen denen die Salze liegen. So beinhaltet die hier vorgestellte Verbindung CsCl und AgCl Schichten.

4.5.1 Synthese von $\text{Cs}_5[\text{AgCl}_2][\text{CoCl}_4]\text{Cl}_2$

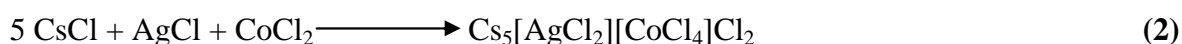
Bei der Reaktion von V_2O_5 , CoCl_2 in einer Salzschnmelze des eutektischen Gemenges aus NaCl/CsCl im molaren Verhältnis 1 : 1 : 3 : 3 in Anwesenheit von Silber durch den verschlossenen Silbercontainer konnte die neue Verbindung, $\text{Cs}_5[\text{AgCl}_2][\text{CoCl}_4]\text{Cl}_2$, als türkis blaue Einkristalle, erhalten werden.

Im stehenden Röhrenofen wurde das mit Kieselglas ummantelte Reaktionsgefäß in einem Schritt auf eine Temperatur von 523 K gebracht, innerhalb von 12 h auf 923 K geheizt und für drei Tage in der Schmelze getempert. 120 h wurde auf 723 K gekühlt und dann der Ofen ausgeschaltet. Im Ansatz lagen neben der hier beschriebenen Verbindung, $\text{Co}_3\text{V}_2\text{O}_8$ als schwarze einkristalline Stäbchen und als transparente Kristalle CsVO_3 vor, welche in [90]

bzw. [91] näher charakterisiert werden. Zusätzlich konnten einkristallines NaCl und CsCl als transparente sphärische und quaderförmige Kristalle isoliert werden. Nach folgender hypothetischer Reaktionsgleichung verläuft die Bildung des Produktes mit den identifizierten Nebenbestandteilen ab:



Für weitere Untersuchungen an Pulverproben von $\text{Cs}_5[\text{AgCl}_2][\text{CoCl}_4]\text{Cl}_2$ wurden die binären Chloride CsCl, AgCl und CoCl_2 im Verhältnis 5 : 1 : 1 in einer Glasampulle unter Argon bei 723 K zur Reaktion gebracht. Der Ofen wurde innerhalb von drei Stunden auf die Zieltemperatur gebracht und nach einem Tag Tempern ausgeschaltet. Nach folgender Reaktionsgleichung bildete sich die Zielverbindung:



Bei $\text{Cs}_5[\text{AgCl}_2][\text{CoCl}_4]\text{Cl}_2$ handelt es sich um die bisher cäsiumchlorid-reichste quarternäre Verbindung dieser Art der *3d*- sowie *4d*-Übergangsmetalle. In CsAgCl_2 [92] ist das Übergangsmetallkation von fünf Chloridliganden umgeben, die Abstände von $2 \times 286,8$ pm, $2 \times 267,5$ pm und einmal mit 248,4 pm aufweisen. In Cs_2AgCl_3 [93] wird Silber in einer (3+1)-Weise koordiniert, die interatomaren Abstände betragen 262,0 pm, $2 \times 263,0$ pm und ein längerer von 311,0 pm. Eine hexagonale Perowskitvariante ist in CaCoCl_3 [94] realisiert, $\text{Cs}[\text{CoCl}_4]$ [95] und $\text{Cs}_3[\text{CoCl}_4]\text{Cl}$ [96] weisen verzerrte $[\text{CoCl}_4]^{2-}$ -Tetraeder mit C_{2v} - und D_{2d} -Symmetrie auf.

4.5.2 Kristallstruktur von $\text{Cs}_5[\text{AgCl}_2][\text{CoCl}_4]\text{Cl}_2$

Über eine stehende Laueaufnahme wurde die Güte des Kristalls untersucht und an einem IPDS I-Diffraktometer vermessen; in Tabelle 4.5.2-1 sind die Daten zusammengefasst. $\text{Cs}_5[\text{AgCl}_2][\text{CoCl}_4]\text{Cl}_2$ kristallisiert in der tetragonalen Raumgruppe *I4/mcm* mit 4 Formeleinheiten pro Elementarzelle und den Gitterkonstanten $a = 919,15(8)$ pm und

$c = 2375,9(3)$ pm. Lageparameter sowie äquivalente Temperaturfaktoren sind in Tabelle 4.5.2-2 zusammengefasst.

Überlegungen zur Kristallstrukturlösung

a) $\text{Cs}_3[\text{CoCl}_4]\text{Cl}$ (1) und $\text{Cs}_5[\text{AgCl}_2][\text{CoCl}_4]\text{Cl}_2$ (2) kristallisieren beide in der Raumgruppe $I4/mcm$ mit 4 Formeleinheiten pro Elementarzelle. (1) hat ein Volumen von $\sim 1230 \text{ \AA}^3$, (2) eines von $\sim 2000 \text{ \AA}^3$. Teilt man das Gesamtvolumen durch die Anzahl der Formeleinheiten, erhält man für (1) $\sim 310 \text{ \AA}^3$ und für (2) $\sim 500 \text{ \AA}^3$. Es ergibt sich eine Differenz der beiden Teilvolumina von $\sim 190 \text{ \AA}^3$.

b) Die Gitterkonstante c von (1) ist $\sim 14 \text{ \AA}$, die von (2) ist $\sim 23 \text{ \AA}$, es ergibt sich eine Differenz der Gitterkonstanten von (1) zu der von (2) mit ca. 9 \AA . CsCl hat einen Gitterparameter von $a \sim 4 \text{ \AA}$; verdoppelt man diesen, erhält man circa die Differenz, die sich aus $c(1) - c(2)$ bildet, nämlich 8 \AA .

c) CsCl hat ein Volumen von $\sim 70 \text{ \AA}^3$; verdoppelt man dies (siehe b)), ergibt sich $\sim 140 \text{ \AA}^3$. Das Volumen von AgCl ist $\sim 44 \text{ \AA}^3$. Addiert man beide Volumina ($2 \times V_{\text{CsCl}} + V_{\text{AgCl}}$), erhält man $\sim 184 \text{ \AA}^3$, was in etwa der Differenz der Teilvolumina von (1) und (2) entspricht. Addiert man nun die Summen der Volumina aus 2CsCl und AgCl zum Teilvolumen von (1) ($184 \text{ \AA}^3 + 310 \text{ \AA}^3$), entspricht dies 494 \AA^3 , also nahezu dem Teilvolumen von (2), welches mit $\sim 500 \text{ \AA}^3$ angegeben werden kann.

Hiernach abgeleitet bilden sich also Zwischenschichten aus AgCl und 2 CsCl, die in einem Blockschema in der folgenden Kristallstrukturbeschreibung zusammengefasst sind. Diesbezüglich sind in Abbildung 4.5.2-1 beide Kristallstrukturen nebeneinander gezeigt.

Zusätzlich wurde eine EDX-Analyse von den im Ansatz vorliegenden Kristallen vorgenommen. Die Verbindungen $\text{Co}_3\text{V}_2\text{O}_8$, CsVO_3 und $\text{Cs}_5[\text{AgCl}_2][\text{CoCl}_4]\text{Cl}_2$ konnten so identifiziert werden. Das Spektrum wurde unter Ni- K_α -Strahlung mit den Standards für Cl aus KCl und denen für die Übergangsmetalle aus den Elementen Co und Ag bzw. V aufgenommen. Für $\text{Cs}_5[\text{AgCl}_2][\text{CoCl}_4]\text{Cl}_2$ wurden folgende Werte in Atom-% gefunden: Cs: 32,8, Ag: 7,1, Co: 4,7 und Cl: 55,4. Dies entspricht einem Verhältnis von 4,6 : 1,0 : 0,7 : 7,8, was der beschriebenen Verbindung ähnelt.

$\text{Co}_3\text{V}_2\text{O}_8$ und CsVO_3 wurden zur Identifizierung an einem IPDS-I-Diffraktometer zusätzlich vermessen und die Struktur gelöst und verfeinert.

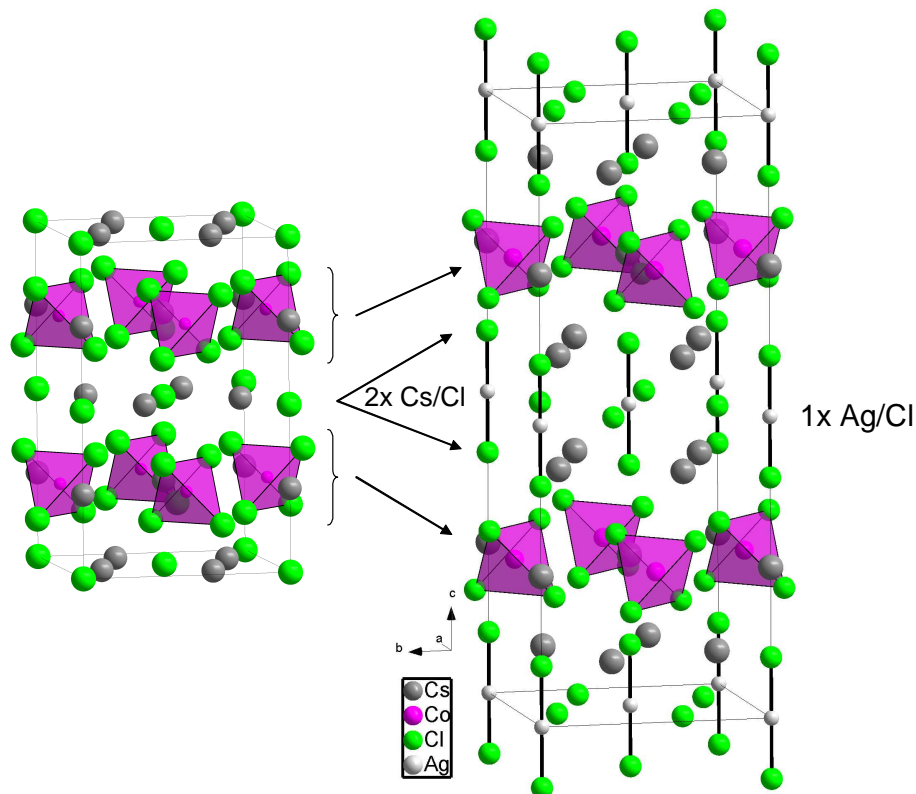


Abbildung 4.5.2-1 Vergleich der Kristallstrukturen von links: $\text{Cs}_3[\text{CoCl}_4]\text{Cl}$ und rechts: $\text{Cs}_5[\text{AgCl}_2][\text{CoCl}_4]\text{Cl}_2$. Deutlich zu sehen ist die Zwischenschicht aus Ag/Cl und Cs/Cl, die den c -Gitterparameter in $\text{Cs}_5[\text{AgCl}_2][\text{CoCl}_4]\text{Cl}_2$ aufweitet.

Für die statistische Verteilung der Silberatome der Verbindung ist in Abbildung 4.5.2-2 die Elektronendichteverteilung nach Differenz-Fourier-Synthese ohne die Besetzung der Ag-Lage abgebildet. Erkennbar ist, dass keine Elektronendichte in $(0,0,0)$ vorhanden ist. Die Restelektronendichte mit $23\text{e}^-/\text{\AA}^3$ in $(0,036\ 0,042\ 0)$ ist um den Ursprung verteilt und entspricht in etwa der für eine statistische Besetzung ($1/4$) erwarteten Elektronendichte für Ag.

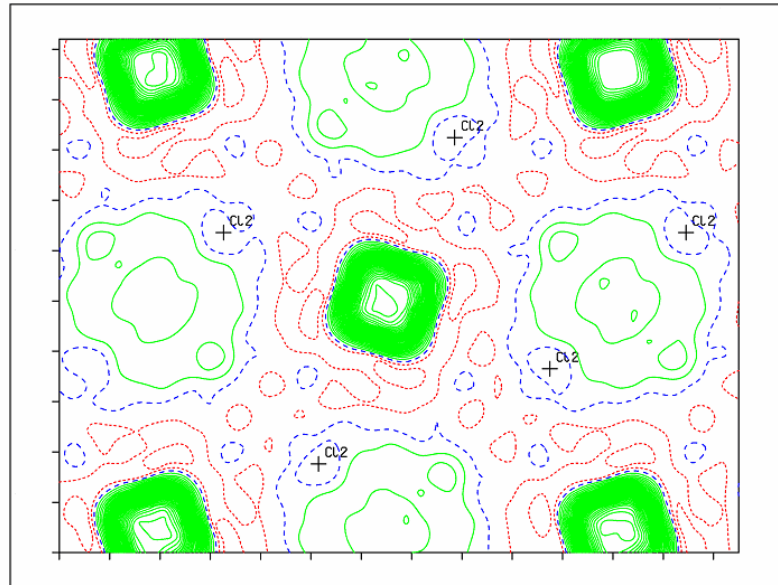


Abbildung 4.5.2-2 Darstellung der Elektronendichteverteilung aus der Differenz-Fourier-Synthese nach Verfeinerung aller Atome (Cs, Cl, Co) ohne Besetzung der Ag-Lage.

Zusätzlich zur Vermessung des Einkristalls wurden die Gitterparameter als LeBail-Fit mit dem Programmsystem *Fullprof* ^[97] verfeinert. Dazu wurde die Pulverprobe als Flächenträgerpräparat unter Cu-K_α-Strahlung aufgenommen. Die verfeinerten Gitterparameter sind $a = 920,43(2)$ pm und $c = 2374,29(3)$ pm.

Kristallstrukturbeschreibung

Dominierende Strukturmerkmale sind in Cs₅[AgCl₂][CoCl₄]Cl₂ einmal das durch zwei Chloridliganden in Form einer Hantel umgebene Silberkation, typische Tetraeder aus [CoCl₄]²⁻-Einheiten, sowie die aus Cs/Cl und Ag/Cl bestehende „Zwischenschicht“, die sich bildet, wenn man Cs₃[CoCl₄]Cl und Cs₅[AgCl₂][CoCl₄]Cl₂ vergleicht, s. Abbildung 4.5.2-1.

Tabelle 4.5.2-1 Kristallographische Daten von $\text{Cs}_5[\text{AgCl}_2][\text{CoCl}_4]\text{Cl}_2$.

Kristallsystem	tetragonal
Raumgruppe	$I4/mcm$ (Nr. 140)
Gitterkonstanten / pm	$a = 919,15(8)$ $c = 2375,9(3)$
Volumen pro EZ / pm^3	$V = 2007$
berechnete Dichte / $\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$	$\rho = 3,689$
Formeleinheiten / Elementarzelle	4
F(000)	1940
Linearer Absorptionskoeffizient μ	$11,78 \text{ mm}^{-1}$
Kristallform/-farbe	unregelmäßiges Polyeder / türkis-transparent
Diffraktometer	IPDS I (Stoe & Cie)
Messbereich	$-12 \leq h \leq 12$ $-12 \leq k \leq 12$ $-31 \leq l \leq 31$ $\theta_{\text{max}} = 28,3$
symmetrieunabhängige Reflexe	683 von 7422 gemessenen Reflexen
Programme	SHELXS-97, SHELXL-97
Absorptionskorrektur	numerisch, X-Shape, X-Red
Lösungsverfahren	direkte Methoden
Parameterverfeinerung	„full matrix least squares“
R_{int}	0,069
R1	0,0238
wR2 (alle)	0,0447
Goof	0,982

Tabelle 4.5.2-2 Lageparameter und äquivalente Temperaturfaktoren in pm^2 für $\text{Cs}_5[\text{AgCl}_2][\text{CoCl}_4]\text{Cl}_2$.

Atom	Wyckoff	x	y	z	Ueq
Cs1	16l	0,15740(3)	0,34260(3)	0,09460(2)	292(1)
Cs2	4a	0	0	1/4	347(2)
Ag1	16k	0,036(2)	0,042(4)	0	621(55)
Co	4b	1/2	0	1/4	223(4)
Cl1	16l	0,3594(1)	0,1406(1)	0,19344(7)	350(4)
Cl2	8h	0,3524(2)	0,1476(2)	0	518(7)
Cl3	8f	0	0	0,10085(9)	270(5)

In Abbildung 4.5.2-3 ist eine perspektivische Ansicht der Kristallstruktur mit eingezeichneter Elementarzelle zu sehen. Das Silberatom ist auf der idealisierten Wyckofflage 4c (0,0,0) abgebildet. Zusätzlich ist ein Blockschema aufgelistet, wie sich die einzelnen Schichten, bestehend aus $2 \text{Ag}^+ + 4 \text{Cl}^-$ sowie $4 \text{Cs}^+ + 2 \text{Cl}^-$ und $2 [\text{CoCl}_4]^{2-} + 2 \text{Cs}^+$ zusammensetzen. Entlang [001] sind die oben aufgeführten Packungselemente als Ableitung von $\text{Cs}_3[\text{CoCl}_4]\text{Cl}$ zu verstehen, sie beziehen sich auf eine Schicht, nicht auf die Elementarzelle.

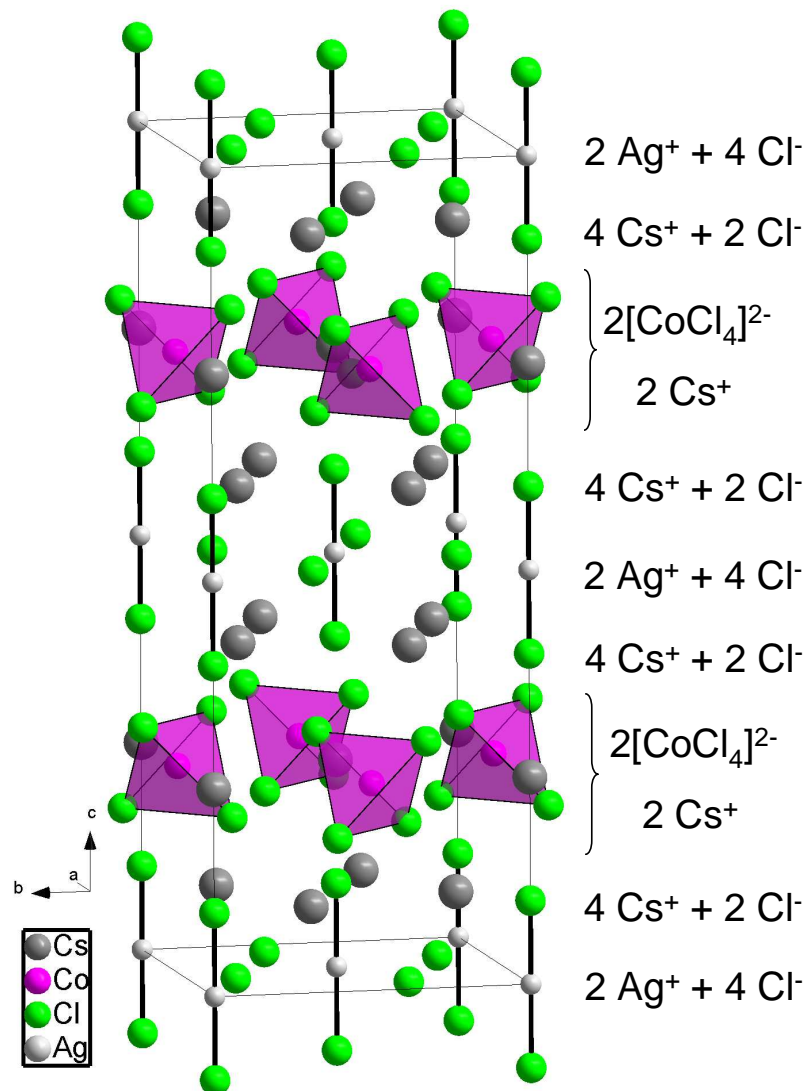


Abbildung 4.5.2-3 Perspektivische Ansicht der Kristallstruktur von $\text{Cs}_5[\text{AgCl}_2][\text{CoCl}_4]\text{Cl}_2$ mit eingezeichneter Elementarzelle. Übersichtlichkeitshalber ist Ag auf die idealisierte Position $4c$ ($0,0,0$) gesetzt worden. Rechts ist ein Blockschema abgebildet, in dem die Besetzung der alternierenden Anionen- / Kationen-Schichten im Vergleich zu den identischen Schichten von $\text{Cs}_3[\text{CoCl}_4]\text{Cl}$ bestehend aus $2[\text{CoCl}_4]^{2-} / 2 \text{Cs}^+$ zu sehen sind. Außerdem befindet sich eine zweite Schicht aus $(4 \text{Cs}^+ + 2 \text{Cl}^-)$ und eine weitere aus $(2 \text{Ag}^+ + 4 \text{Cl}^-)$ in $\text{Cs}_5[\text{AgCl}_2][\text{CoCl}_4]\text{Cl}_2$.

Beide Strukturen kristallisieren mit nahezu gleichem Gitterparameter von $a \sim 920$ pm. In Abbildung 4.5.2-4 ist zu sehen, wie sich $(\text{Cs}_2)[\text{Co}(\text{Cl1})_4]^-$ in $\text{Cs}_5[\text{AgCl}_2][\text{CoCl}_4]\text{Cl}_2$ und $\text{Cs}_3[\text{CoCl}_4]\text{Cl}$ zusammensetzt; in beiden Strukturen ist kein Unterschied in dieser Schicht zu verzeichnen. $[\text{CoCl}_4]^{2-}$, als isolierte komplexe Anionen betrachtet, sind in $\text{Cs}_5[\text{AgCl}_2][\text{CoCl}_4]\text{Cl}_2$ entlang $[001]$ etwas gestreckt. Die daraus resultierenden Winkel für Cl1-Co-Cl1 sind $2 \times 107,36(9)^\circ$ und $4 \times 110,54(4)^\circ$, was zu einer D_{2d} -Symmetrie führt. Cäsiumkationen der Sorte Cs2 sind von 8 Chloratomen der Sorte Cl1 in einer Schicht

umgeben, daraus resultieren $[\text{Cs}_2(\text{Cl}1)_8]$ -Einheiten, die als quadratisch-antiprismatisch zu beschreiben sind. Eine Verknüpfung findet mit $[\text{Co}(\text{Cl}1)_4]$ statt. Axial sind zwei weitere Chloridanionen der Sorte Cl3 angeordnet, was zu einer Koordinationszahl von zehn für Cs2 führt. Die interatomaren Abstände betragen $d(\text{Cs}2\text{-Cl}3) = 354,4(2)$ pm und $d(\text{Cs}2\text{-Cl}1) = 379,3(1)$ pm. In Abbildung 4.5.2-5 ist zu sehen, dass Cl3 der oben beschriebenen Schicht mit $\text{Ag}(\text{Cl}3)_2$ verknüpft.

Tabelle 4.5.2-3 Interatomare Abstände in pm, Koordinationszahl und ECoN-Werte für $\text{Cs}_5[\text{AgCl}_2][\text{CoCl}_4]\text{Cl}_2$.

Atom	Cl1	Cl2	Cl3	C.N. (ECoN) ^{a)}
Cs1	1x	1x	2x	1 + 7
	352,2(2)	338,8(2)	346,86(3)	(7,8)
Cs2	2x	2x		
	361,1(2)	359,4(2)		
Cs2	8x		2x	2 + 8
	379,31(9)		354,4(2)	(9,7)
Co	4x			4
	226,9(2)			(4,0)
Ag		1x	2x	2 + 1
		306,6(2)	245,0(4)	(2,2)
C.N.	6	6	6	
(ECoN)	(5,9)	(5,9)	(5,9)	

^{a)} Die Berechnung erfolgte mit $1/4$ -Besetzung für die Wyckofflage 16k für Ag

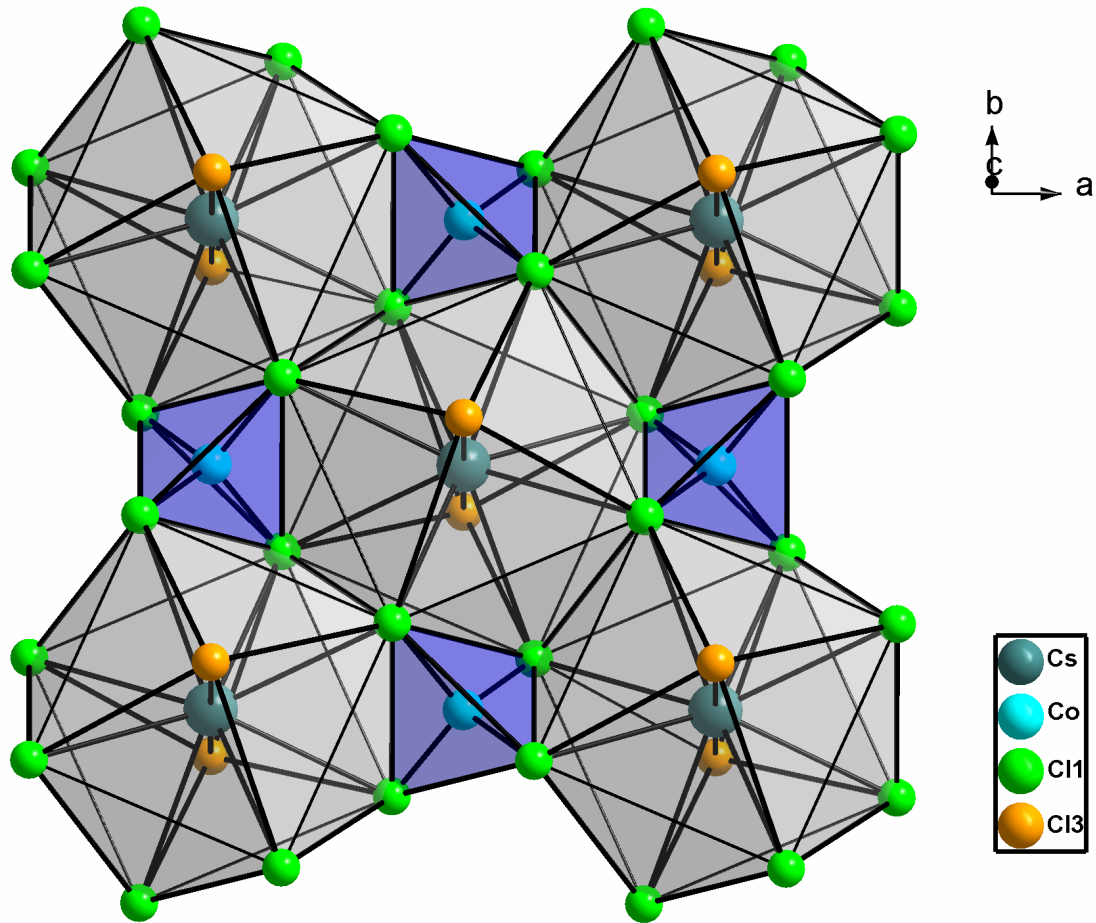


Abbildung 4.5.2-4 Ausschnitt aus der Kristallstruktur von $\text{Cs}_5[\text{AgCl}_2][\text{CoCl}_4]\text{Cl}_2$. Blick entlang c , zu sehen ist, wie $[\text{Co}(\text{Cl}1)_4]$ -Tetraeder mit $[\text{Cs}_2(\text{Cl}1)_8]$ verknüpft sind. Axiale $\text{Cl}3$ gehören zur benachbarten $(4 \text{ Cs}^+ + 2 \text{ Cl}^-)$ -Schicht.

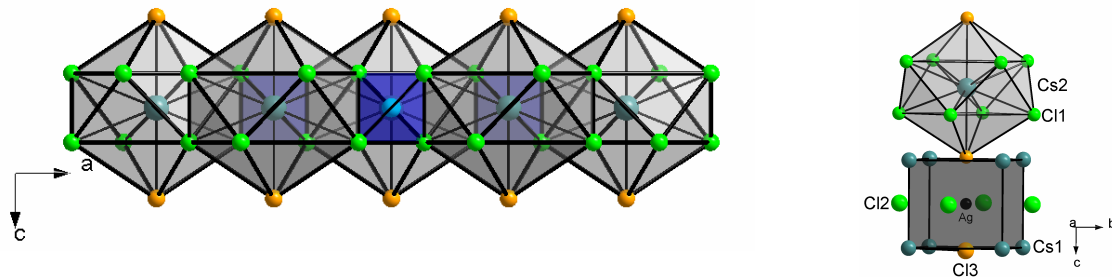


Abbildung 4.5.2-5 links: Blick entlang b von $[(\text{Cs}_2(\text{Cl}1)_8)(\text{Cl}3)_2]$ quadratisch-antiprismatisch umgebenes Cs , mit 2 axialen $\text{Cl}3$; rechts: Verknüpfung über $\text{Cl}3$ von $\text{Ag}(\text{Cl}3)_2$ mit der $[(\text{Cs}_2(\text{Cl}1)_8)(\text{Cl}3)_2]$ -Schicht.

Die c -Gitterkonstante in $\text{Cs}_5[\text{AgCl}_2][\text{CoCl}_4]\text{Cl}_2$ $c = 2375,9(3)$ ist um 920 pm länger als die in $\text{Cs}_3[\text{CoCl}_4]\text{Cl}$. Dies ist auf eine Doppelschicht aus $\text{Cs}1$ - $\text{Cl}3$ und einer Schicht aus Ag - $\text{Cl}3$ zurückzuführen. In $\text{Cs}_3[\text{CoCl}_4]\text{Cl}$ befindet sich im Gegensatz dazu nur eine Schicht aus Cäsiumkationen und Chloridanionen (vgl. Abbildung 4.5.2-1). Des Weiteren finden sich leere Dreiecke aus $\text{Cs}1$ in einer Schicht wieder. In Abbildung 4.5.2-6 ist die beschriebene

Doppelschicht aus Cs1/Cl3 abgebildet. Hier können Polyeder diskutiert werden, die als quadratisch-antiprismatisch mit 2 axialen Cl3 zu beschreiben sind.

Zu sehen ist auch, wie die Umgebung von Ag gebildet wird. Silber befindet sich in einem Würfel aus acht Cs1, und wird zusätzlich von zwei Cl3 koordiniert. Cs1 bildet trigonal-prismatische Körper, deren Zentren mit Cl2 besetzt sind (Abbildung 4.5.2-8). Die Anionen der Sorte Cl2 werden von sechs Cs1 umgeben und können als an die Übergangsmetalle nicht-koordinierende Atome angesehen werden. Tabelle 4.5.2-3 gibt eine Übersicht über ausgewählte interatomare Abstände, wie naive und effektive Koordinationszahlen aus MAPLE-Daten wieder.

Silber ist statistisch fehlgeordnet und besetzt die Wyckofflage 16*k*. Der Besetzungsfaktor, s.o.f., beträgt für diese Lage $\frac{1}{4}$. Dadurch kommt eine nicht lineare Koordination für Silber durch zwei Cl3 zustande, die einen Winkel zu Ag von $\angle(\text{Cl3-Ag-Cl3}) = 155,9(6)^\circ$ einschließen. Der Einfachheit und der Übersicht wegen ist der idealisierte Winkel von 180° für Cl3-Ag-Cl3 für die idealisierte Lage 4*c* in Abbildung 4.5.2-3 bis Abbildung 4.5.2-6 zu sehen.

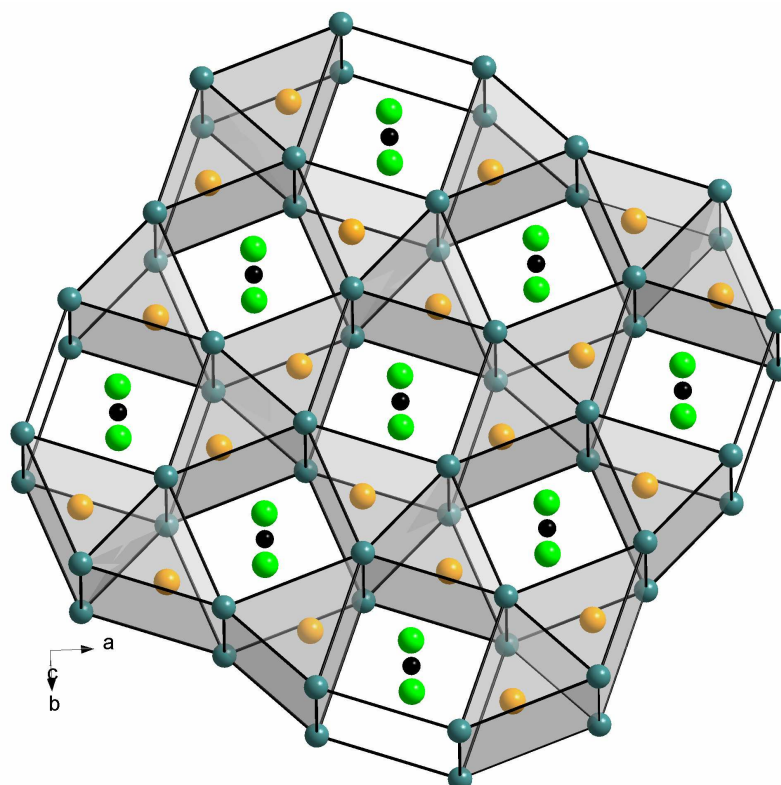


Abbildung 4.5.2-6 Ausschnitt aus der Kristallstruktur von $\text{Cs}_5[\text{AgCl}_2][\text{CoCl}_4]\text{Cl}_2$. Gezeigt ist die „kationische“ Doppelschicht bestehend aus (4 Cs + 2 Cl). Trigonal-prismatische Hohlräume werden durch Cs1 (grau) gebildet und durch Cl2 (orange) zentriert. Ebenso werden Würfel aus Cs1 gebildet, in denen sich auf der idealisierten Lage 4*c* Silber (schwarz) befindet. Ag ist von Cl3 (grün) umgeben. Es resultiert eine anionische „Zwischenschicht“ aus (2Ag⁺ + 4(Cl2)).

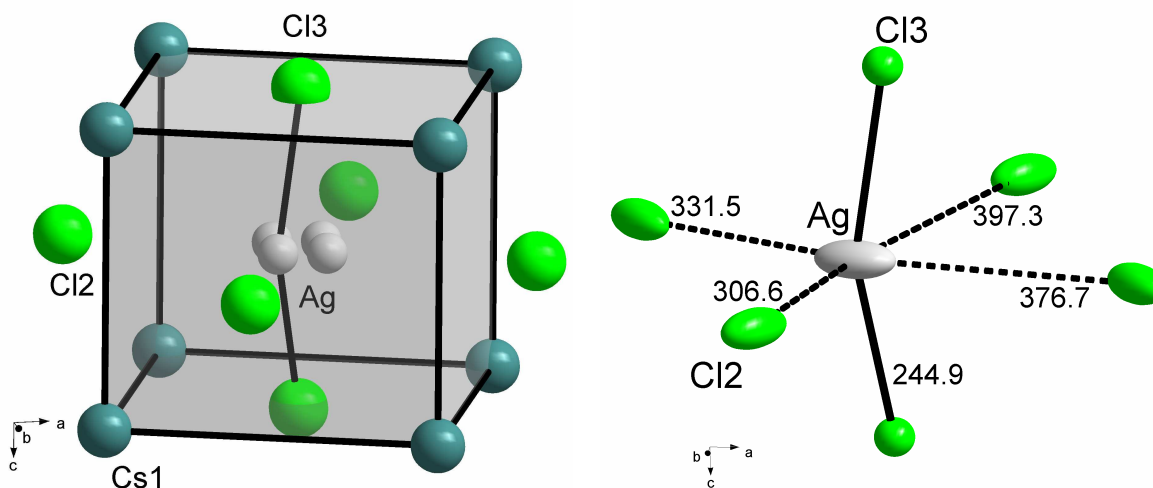


Abbildung 4.5.2-7 links: Ausschnitt aus der Kristallstruktur von $\text{Cs}_5[\text{AgCl}_2][\text{CoCl}_4]\text{Cl}_2$. Gezeigt ist die Umgebung von Silber auf der statistisch besetzten Lage $16k$ bestehend aus 8 Cs1 . Für eine Einheit ist die Verknüpfung zu Cl3 angegeben, dies führt zu einem komplexen Anion $[\text{Ag}(\text{Cl3})_2]^-$. Weitere Chloratome der Sorte Cl2 befinden sich nicht mehr innerhalb der Koordinationssphäre von Silber, sondern überkappen jeweils eine Fläche des aus Cs1 gebildeten Würfels.

rechts: Schwingungsellipsoide mit 75% Wahrscheinlichkeit für die Umgebung um ein Ag dargestellt. Die Kontakte zu nächsten Cl2 -Nachbarn sind mit gestrichelten Linien dargestellt. Die Abstände sind in pm angegeben.

Der interatomare Abstand zwischen Ag und Cl ist in Cs_2AgCl_3 mit 263 pm um 18 pm länger als der zwischen Silber und Chloratomen in $\text{Cs}_5[\text{AgCl}_2][\text{CoCl}_4]\text{Cl}_2$, $d(\text{AgCl3}) = 245$ pm. Ein weiterer Abstand in Cs_2AgCl_3 von $d(\text{Ag-Cl}) = 262$ pm impliziert eine Koordinationszahl von drei des Silberkations gegenüber Chlorid. Vergleichbare Abstände in einer aplanar-trigonalen Koordination findet man in $\text{Ag}_2[\text{ReCl}_6]$ mit 258 pm^[98]. Kürzere Distanzen zwischen Silber und Chloratomen mit 245 pm werden für isolierte, komplexe Trichloridoargentate in Verbindungen mit großen Kationen wie Kalium- oder Rubidium-Dibenzo-18-Krone-6-Verbindungen, dem $[(\text{K,Rb})(\text{Dibenzo-18-Krone-6})_3[\text{AgCl}_3]\text{Cl}]$ ^[99], gefunden. Geht man von *Shannon-Radien* für Chloridanionen und Silberkationen aus, die mit $r(\text{Cl}^-) = 181$ pm und $r(\text{Ag}^+) = 67$ pm in [100] angegeben sind, so ergibt sich ein interatomarer Abstand für ein zweifach koordiniertes Silber von $d(\text{Ag-Cl}) = 248$ pm, der gut vergleichbar ist mit dem beobachteten Abstand in der hier beschriebenen Verbindung von Ag zu Cl3 mit 245 pm. Berechnet man den interatomaren Abstand für Chlorid und Silber für die Besetzung der idealisierten Wyckofflage $4c$, dann ergibt sich $d(\text{Ag-Cl}) \sim 239$ pm. In isolierten linearen Einheiten, $[\text{AgCl}_2]^-$, in komplexen Verbindungen mit großen organischen Kationen, $\text{K}(\text{18-Krone-6})[\text{AgCl}_2]$ ^[101] sowie $\text{K}(\text{Crypt-2,2,2})[\text{AgCl}_2]$ ^[102], wird von einem Abstand von Chlorid zu Silber von ~ 233 pm berichtet; auch dieser ist in guter Übereinstimmung mit dem in $\text{Cs}_5[\text{AgCl}_2][\text{CoCl}_4]\text{Cl}_2$. In

Abbildung 4.5.2-7 ist ein statistisch fehlgeordnetes Ag^+ umgeben von Cs1, Cl3 und Cl2 abgebildet. Cl2 befindet sich außerhalb der Koordinationssphäre von Ag und überkappt den Würfel, der aus 8 Cs1 gebildet wird. Umgeben ist Cl2 trigonal-prismatisch von Cs1 (vgl. Abbildung 4.5.2-8). Die trigonal-prismatischen Polyeder sind nahezu ideal, lediglich innerhalb der Dreiecksebene wird eine Abweichung $\angle(\text{Cs1-Cs1-Cs1})$ von $\pm 5^\circ$ bezogen auf 60° beobachtet.

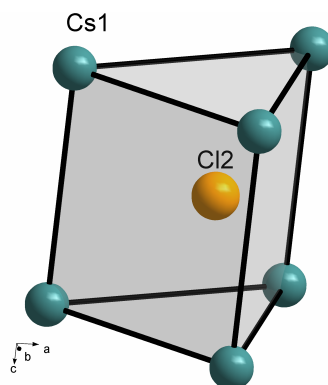


Abbildung 4.5.2-8 Ausschnitt aus der Kristallstruktur von $\text{Cs}_5[\text{AgCl}_2][\text{CoCl}_4]\text{Cl}_2$. In einem trigonalen Prisma aus Cs1 befindet sich Cl2.

Insgesamt wird so ein komplexes Anion um Silber mit der Zusammensetzung $[\text{Ag}(\text{Cl}_3)_2]^-$ gebildet. Die äquatoriale Umgebung von Silber ist in Abbildung 4.5.2-7 (rechts) als Ellipsoid dargestellt. In der Abbildung sind alle Abstände zwischen Silber und Cl2 aufgeführt. Bildet man daraus einen Durchschnittswert, so ergibt sich ein mittlerer Abstand von $\bar{d}(\text{Ag-Cl}_2) = 353 \text{ pm}$ für oktaedrische Koordination. Im Vergleich mit AgCl $d(\text{Ag-Cl}) = 277 \text{ pm}$ liegen die hier ermittelten Werte für die mittleren interatomaren Abstände deutlich über dem in AgCl (vgl. Abbildung 4.5.2-7 rechts). Zwei Chloratome können aufgrund der Abstandswerte von Ag zu Cl2 als nächste Nachbarn mit $d(\text{Ag-Cl}) = 307 \text{ pm}$ und $d(\text{Ag-Cl}) = 332 \text{ pm}$ angesehen werden. In ECoN-Rechnungen tragen diese beiden Chloratome nur einen Wert von 0,07 bzw. 0,01 zur effektiven Koordinationszahl bei. Eine detaillierte Beschreibung des Abstands zwischen Kat- sowie Anionen, der Koordinationszahl und der effektiven Koordinationszahl findet man in Tabelle 4.5.2-3. Für die Einschätzung der Koordinationszahl von Silber gegenüber den Chloridliganden wurde die Verbindung mit anderen verglichen, in denen ebenfalls eine niedrige C.N. diskutiert wird. So werden für Cs_2AgCl_3 die Abstände zwischen Silber- und Chloratomen mit $3 \times 263 \text{ pm}$ und $1 \times 311 \text{ pm}$ angegeben. Letztes Cl^- gibt einen Beitrag von 0,2 zum berechneten ECoN-Wert von insgesamt 3,4. Es wird eine (3+1)-Koordination für diese Verbindung diskutiert. Für

$\text{Ag}_2[\text{ReCl}_6]$ lässt sich ein ECoN-Wert von 3,3 für Silber berechnen und eine Koordinationszahl von 3 finden. Die Abstände von Silber und Chlorid betragen $3 \times 257,8(3)$ pm mit einem Winkel von $\angle(\text{Cl-Ag-Cl}) = 119^\circ$. Die nächsten Nachbarn, die einen Abstand von $d(\text{Ag-Cl}) = 328$ pm ($3 \times$) aufweisen, werden nicht in die Koordinationssphäre mit einbezogen, da der ECoN-Beitrag hier mit 0,05 für jedes dieser weiter entfernten Chloride beträgt. In Ag_3YCl_6 ^[103] findet man ebenfalls drei kurze Abstände von ~ 258 pm, in dieser Verbindung sind die nächsten Nachbarn 3×320 pm entfernt. Letztere Beispiele enthalten $[\text{AgCl}_3]$ -Einheiten, bezogen auf die kürzesten Abstände mit nahezu planarer Anordnung ($\angle(\text{Cl-Ag-Cl}) = 119^\circ$ bzw. 110°). Eine Zusammenfassung ist in Tabelle 4.5.2-4 gegeben. So lässt sich für $\text{Cs}_5[\text{AgCl}_2][\text{CoCl}_4]\text{Cl}_2$ mit einem berechneten ECoN-Wert von 2,2 und den oben genannten sehr kleinen Beiträgen der nächsten Nachbarn eine naive Koordinationszahl von C.N. 2 für Ag^+ angeben.

Tabelle 4.5.2-4 Vergleich der Abstände und Winkel mit Angabe der Symmetrie in unten aufgeführten Verbindungen.

<i>Verbindung</i>	<i>d(Ag-Cl)/pm</i>	<i>∠(Cl-Ag-Cl)/°</i>	<i>Symmetrie</i>	<i>C.N.</i>	<i>d(Ag-Cl)/pm der nächsten Nachbarn</i>
$\text{Cs}_5[\text{AgCl}_2][\text{CoCl}_4]\text{Cl}_2$	245,0(4)	155	C_{2v}	2	307, 332
Ag_2ReCl_6	257,8(3)	119	C_{3v}	3	3×328
Ag_3YCl_6	258(1)	110	C_{3v}	3	3×320
$\text{K}(\text{Crypt-2,2,2})[\text{AgCl}_2]$	233(1)	180	$D_{\infty h}$	2	-
$[(\text{K,Rb})(\text{Dibenzo-18-Krone-6})_3[\text{AgCl}_3]\text{Cl}]$	245(1)	120	D_{3h}	3	-

Zusammenfassend ergeben sich aus Tabelle 4.5.2-4, dass in Verbindungen mit sehr großen Kationen ideale Symmetrie und damit ideale Winkel gegeben sind. In „anorganischen“ Verbindungen mit kleinen Kationen, sind Abweichungen von idealer Symmetrie und Winkel vorhanden, wodurch sich Chloridanionen als nächste Nachbarn definieren lassen können. Diese weiter entfernten Chloratome liegen möglicherweise nicht mehr in der Koordinationssphäre von Silber und sollten nicht mit in die Koordinationszahl einbezogen werden.

4.5.3 MAPLE-Berechnungen an $\text{Cs}_5[\text{AgCl}_2][\text{CoCl}_4]\text{Cl}_2$

Um Aussagen zur Plausibilität der Strukturlösung machen zu können, wurden MAPLE-Berechnungen an $\text{Cs}_5[\text{AgCl}_2][\text{CoCl}_4]\text{Cl}_2$ sowie zu Vergleichszwecken auch an Cs_2AgCl_3 und $\text{Cs}_3[\text{CoCl}_4]\text{Cl}$ durchgeführt. Erste Resultate bezüglich der ECoN-Werte wurden schon in der Kristallstrukturbeschreibung erwähnt. In Tabelle 4.5.3-1 sind detailliert die Einzelbeiträge aufgeführt. Ferner wurden die Werte der Verbindungen mit den MAPLE-Beiträgen der aus binären Komponenten hypothetisch dargestellten Verbindung verglichen. $\text{MAPLE}(\text{Cs}_5[\text{AgCl}_2][\text{CoCl}_4]\text{Cl}_2)$ weist mit 1679 kcal/mol einen höheren Wert auf als $\text{MAP}(\text{CsCl}) + \text{MAP}(\text{CoCl}) + \text{MAP}(\text{AgCl}) = 1635$ kcal/mol. Daher liegt mit einer Abweichung von 44,3 kcal/mol bzw. 2,6% eine relativ große Differenz der quarternären Verbindung zu den binären Komponenten vor. Ein Grund liegt vermutlich an der Umgebung des Cobaltkations, welches eine C.N. von 6 in der binären Verbindung aufweist. In der hier beschriebenen Verbindung weist Co in komplexen $[\text{CoCl}_4]^{2-}$ -Einheiten einen Wert von 391 kcal/mol auf, dahingegen ist in CoCl_2 mit $[\text{CoCl}_6]$ -Einheiten ein Wert von 361 kcal/mol berechnet.

Vergleicht man nun die hier vorgestellte Verbindung mit den ternären Verbindungen, in denen komplexe Anionen aus $[\text{AgCl}_{2/2}\text{Cl}_{2/1}]^-$ und $[\text{CoCl}_4]^{2-}$ vorliegen, so findet man kleinere Abweichungen der partiellen MAPLE-Werte der jeweiligen Ionen. Betrachtet man nun die Struktur motive in $\text{Cs}_5[\text{AgCl}_2][\text{CoCl}_4]\text{Cl}_2$ und $\text{Cs}_3[\text{CoCl}_4]\text{Cl}$, so kann man, wie in Tabelle 4.5.3-1 aufgeführt eine Zuordnung treffen. Addiert man die MAPLE-Werte der formal in der Struktur vorkommenden Merkmale aus Cs_2AgCl_3 und $\text{Cs}_3[\text{CoCl}_4]\text{Cl}$ so erhält man einen Wert von 1678 kcal/mol, was einer Abweichung zu $\text{Cs}_5[\text{AgCl}_2][\text{CoCl}_4]\text{Cl}_2$ von 0,04% entspricht. Berücksichtigt man die statistische Fehlordnung für Ag (16k), reduziert sich der MAPLE-Wert für $\text{Cs}_5[\text{AgCl}_2][\text{CoCl}_4]\text{Cl}_2$ um lediglich 4 kcal/mol auf 1675 kcal/mol.

Tabelle 4.5.3-1 Madelunganteil der Gitterenergie in kcal/mol für $\text{Cs}_5[\text{AgCl}_2][\text{CoCl}_4]\text{Cl}_2$ im Vergleich mit Cs_2AgCl_3 und $\text{Cs}_3[\text{CoCl}_4]\text{Cl}$ sowie den binären Komponenten. Ag liegt auf der idealen Wyckofflage 4c.

Atom	$\text{Cs}_5[\text{AgCl}_2][\text{CoCl}_4]\text{Cl}_2$	Cs_2AgCl_3	$\text{Cs}_3[\text{CoCl}_4]\text{Cl}$	$\Delta^a)$	binär	Δ^*
Cs1	4 × 83,6	2 × 84,5	2 × 86,5	-7,6	82,0	1,6
Cs2	1 × 84,4		1 × 84,6	-0,2	82,0	2,4
Co	1 × 391,8		1 × 390,9	+0,9	361,5	30,3
Cl1	4 × 106,0		4 × 107,3	-5,2	102,1 ^{b)}	3,9
Ag	1 × 103,0	1 × 94,3		+8,7	104,5	-1,5
Cl3	2 × 87,6	2 × 92,1		-9,0	87,6 ^{c)}	0
Cl2	2 × 83,1	1 × 80,9	1 × 72,3	+13	87,6 ^{c)}	-4,5
Σ	1679,0	528,4	1150,0	+0,6	1634,7	44,3

^{a)} Δ (quarternär-ternär)

^{b)} $\text{MAPLE}(\text{Cl}^-) = \frac{1}{4} \text{MAPLE} [2(\text{Cl}^-(\text{CoCl}_2) + 2 \text{MAPLE}(\text{Cl}^-(\text{CsCl})))]$

^{c)} $\text{MAPLE}(\text{Cl}^-) = \frac{1}{4} \text{MAPLE} [(\text{Cl}^-(\text{AgCl}) + 3 \text{MAPLE}(\text{Cl}^-(\text{CsCl})))]$

* Δ quarternär - binär

4.5.4 Spektroskopie an $\text{Cs}_5[\text{AgCl}_2][\text{CoCl}_4]\text{Cl}_2$

Für den Nachweis der Gestalt der chromophoren Einheit in $\text{Cs}_5[\text{AgCl}_2][\text{CoCl}_4]\text{Cl}_2$ wurde ein Absorptionsspektrum der Verbindung im Wellenzahlenbereich von 4000 - 35000 cm^{-1} aufgenommen. Dazu wurde die Substanz in der Achatreibschale mit CsCl gut vermengt und mit einem Druck von 10 t in eine Pille gepresst. Weitreichende Untersuchungen der chromophoren Einheit $[\text{CoCl}_4]^{2-}$ wurden schon von vielen Arbeitsgruppen in der Vergangenheit durchgeführt^[108]. Wie schon erwähnt, sind die strukturellen Merkmale der Verbindungen $\text{Cs}_5[\text{AgCl}_2][\text{CoCl}_4]\text{Cl}_2$ und $\text{Cs}_3[\text{CoCl}_4]\text{Cl}$ nahezu identisch bezüglich der chromophoren Einheit $[\text{CoCl}_4]^{2-}$ mit einer D_{2d} -Symmetrie. Die Abweichungen der interatomaren Abstände von $d(\text{Co}-\text{Cl})$ mit 227 pm sind ± 1 pm. Die Winkel $\angle(\text{Cl}-\text{Co}-\text{Cl})$ weichen um ca. $\pm 5^\circ$ voneinander ab. Abbildung 4.5.4-1 zeigt das gemessene Absorptionsspektrum.

Im Rahmen des *Angular-Overlap-Models* (AOM)^{[104][105]} wurden für T_d - und D_{2d} -Symmetrie die zu erwartenden Übergänge berechnet. Hierfür wurden die so genannten Bindungsparameter $e_\sigma = 3600 \text{ cm}^{-1}$ und $e_\pi = 900 \text{ cm}^{-1}$ verwendet. Für einen tetraedrischen Komplex ergibt sich damit eine tetraedrische Ligandenfeldaufspaltung mit $\Delta_t = -3200 \text{ cm}^{-1}$. Dies ist im Einklang mit einem *σ -only-Modell*, wie in [106] für $[\text{CoCl}_4]^{2-}$ beschrieben. Weitere Parameter stellen B, C sowie die Spin-Bahn-Kopplungskonstante ζ dar. Die hier verwendeten Parameter sind im Einklang mit den aus der Literatur [105] und [106] bekannten

Werten von $B = 740 \text{ cm}^{-1}$, $C = 3400 \text{ cm}^{-1}$ und $\zeta = 490 \text{ cm}^{-1}$. Das gemessene Spektrum von $\text{Cs}_5[\text{AgCl}_2][\text{CoCl}_4]\text{Cl}_2$ zeigt eine gute Übereinstimmung mit den Rechnungen. Lediglich sind die Lagen der spinverbotenen Übergänge im Spektrum verschoben. Dies liegt im Wesentlichen an den Racah-Parametern, die für unterschiedliche Zweige variieren können und somit nicht durch einen festen Wert hinreichend genau bestimmt sind. Harada *et al.* haben dies bereits diskutiert ^[107].

Neben der elektronischen Struktur ist die Charakterisierung der komplexen Einheiten $[\text{CoCl}_4]^{2-}$ und $[\text{AgCl}_2]^-$ von Interesse. Hierzu wurden die Spektren im FIR aufgenommen. In Abbildung 4.5.4-2 ist das aufgenommene Spektrum von $\text{Cs}_5[\text{AgCl}_2][\text{CoCl}_4]\text{Cl}_2$ im FIR-Bereich zu sehen. Die asymmetrische Streckschwingung der chromophoren $[\text{CoCl}_4]$ -Einheit wurde bei $\sim 300 \text{ cm}^{-1}$ und 314 cm^{-1} detektiert. Für T_d -Symmetrie erwartet man eine $\nu_3(\text{F}_2)$ -Schwingungsmode für isolierte tetraedrische Komplexe. Diese spaltet für T_d -Symmetrie in zwei Moden auf, B_2 und E_1 , und entspricht der für $[\text{CoCl}_4]^{2-}$ in $\text{Cs}_5[\text{AgCl}_2][\text{CoCl}_4]\text{Cl}_2$ sowie der Zuordnung für $\text{Cs}_3[\text{CoCl}_4]\text{Cl}$ ^[108]. Nicht im Einklang mit dem in [108] angegebenen Spektrum ist die unterschiedliche Intensität der asymmetrischen Banden. Die Frage, die sich hier stellt, ist, ob diese aus der Überlagerung mit der asymmetrischen Streckschwingung für $[\text{AgCl}_2]^-$ resultiert. Für eine lineare $[\text{AgCl}_2]^-$ -Einheit mit einer $D_{\infty h}$ -Symmetrie wird die IR-aktive Schwingung für $\nu_3(\Sigma_u)$ bei $\sim 333 \text{ cm}^{-1}$ und die Raman aktive Schwingung für $\nu_1(\Sigma_g)$ bei $\sim 268 \text{ cm}^{-1}$ ^[109] erwartet. Für $\text{Cs}_5[\text{AgCl}_2][\text{CoCl}_4]\text{Cl}_2$ wird eine gewinkelte $[\text{Cl1-Ag-Cl1}]$ -Hantel mit C_{2v} -Symmetrie beobachtet. Für diese Symmetrie wird die symmetrische Streckschwingung aktiv und die Differenzen der Moden ν_3 und ν_1 sollten kleiner werden ^{[110],[111]}. Somit ist eine Bande um ca. 310 cm^{-1} zu erwarten. Resultierend kann man die unsymmetrische Form der Bande im FIR-Bereich in $\text{Cs}_5[\text{AgCl}_2][\text{CoCl}_4]\text{Cl}_2$ durch die Überlappung der Bande der asymmetrischen Ag-Cl-Schwingung um $\sim 310 \text{ cm}^{-1}$ zusammenfassen.

Im Anhang ist eine Tabelle aufgeführt in der die berechneten Schwingungen angegeben sind. Aus der Zuordnung wird ersichtlich, dass Kramer-Doublets auftauchen, und die sehr nah beieinander liegenden Werte nicht zweifelsfrei den beobachteten zugeordnet werden können.

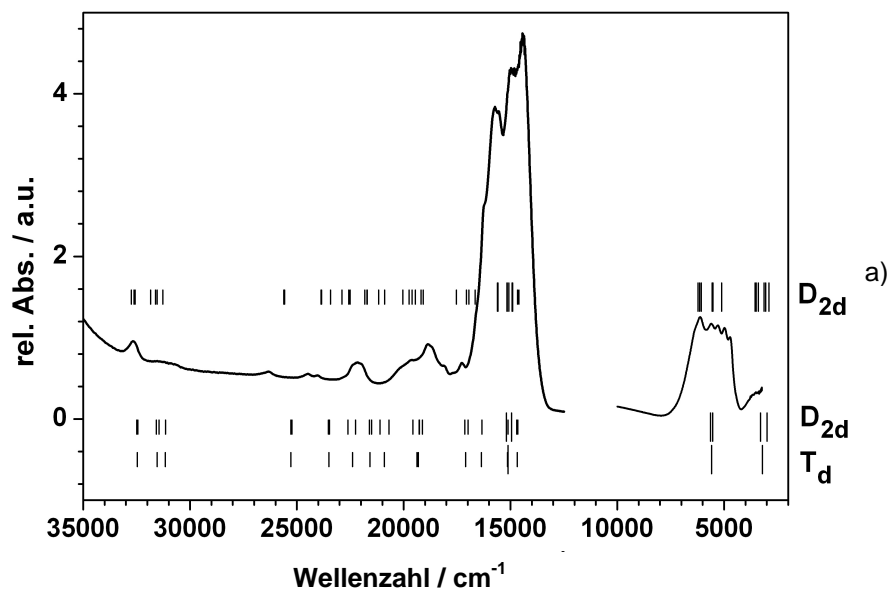


Abbildung 4.5.4-1 Absorptionsspektrum von $\text{Cs}_5[\text{AgCl}_2][\text{CoCl}_4]\text{Cl}_2$. Berechnete Banden für T_d - und D_{2d} -Symmetrie sind für spinverbotene Übergänge als kleine und für spinerlaubte als lange Linien dargestellt. Kramer-Doublets für D_{2d} -Symmetrie der Spinbahnkopplung sind mit angegeben, a).

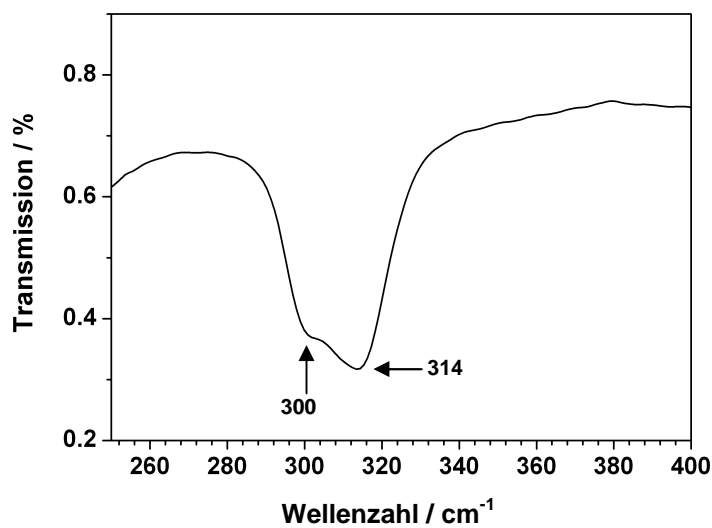


Abbildung 4.5.4-2 IR-Spektrum von $\text{Cs}_5[\text{AgCl}_2][\text{CoCl}_4]\text{Cl}_2$.

5 Zusammenfassung und Ausblick

5.1 $\text{Na}_{10}[\text{MnO}_3][\text{Mn}_3\text{O}_6]$

$\text{Na}_{10}[\text{MnO}_3][\text{Mn}_3\text{O}_6]$ konnte erstmals als röntgenographisch phasenreines Pulver aus den binären Oxiden erhalten werden. Dadurch war es möglich, erste Untersuchungen zur Aufklärung des magnetischen Verhaltens durchzuführen. Bei Variationen in den Synthesebedingungen konnte festgestellt werden, dass nach Tempern der binären Oxide ($\text{Na}_2\text{O} / \text{MnO}$ 5,5 : 4) bei $T = 723 \text{ K}$ und Abkühlen mit 50 K/d phasenrein $\text{Na}_{10}\text{Mn}_4\text{O}_9$ entstand. Bei längerem Abkühlen mit 15 K/d erhielt man neben der Zielverbindung bekanntes $\text{Na}_{14}\text{Mn}_2\text{O}_9$ als Nebenbestandteil.

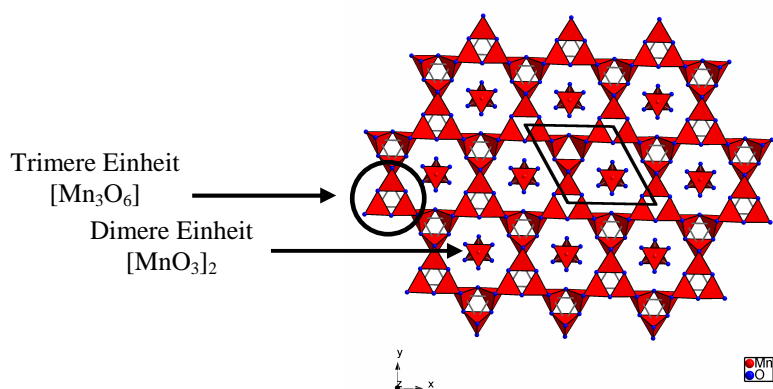


Abbildung 5.1-1 Ausschnitt aus der Kristallstruktur von $\text{Na}_{10}[\text{MnO}_3][\text{Mn}_3\text{O}_6]$. Hervorgehoben sind die trimeren und dimeren Einheiten, welche das magnetische Verhalten dominieren. Natriumatome sind der Übersicht wegen nicht mit eingezeichnet.

In der Struktur liegen einerseits isolierte $[\text{MnO}_3]^{4-}$ -Einheiten vor und andererseits $[\text{MnO}_4]$ -Tetraeder, die über Kanten und Ecken verknüpft sind, s. Abbildung 5.1-1. Im ersten Bauelement ist Mangan aus der von den drei Sauerstoffatomen aufgespannten Ebene herausgelenkt. Zwei dieser Baueinheiten liegen so in der Struktur vor, dass die aus der Ebene herausgerückten Mangankationen, mit einem Abstand von $d \sim 299 \text{ pm}$, mit ihren halbbesetzten dz^2 -Orbitalen, aufeinander zugerichtet sind. Nach Messen der magnetischen Suszeptibilität ergibt sich für die Interaktion zwischen den zwei $[\text{MnO}_3]^{4-}$ -Einheiten eine direkte Austauschwechselwirkung mit $J_{\text{Dimer}} = -65 \text{ K}$ nach einem Heisenberg-Dirac-van-Vleck-Modell.

Für das nächste Strukturmerkmal der $[\text{MnO}_4]$ -Einheiten, die über Eckenverknüpfung Trimere bilden und über eine Kondensation über Kanten zu ${}_{\infty}^2[\text{Mn}_3\text{O}_6]$ -Schichten mit dem Motiv eines „Starlattice“ verknüpft sind, erwartet man einen Superaustausch als dominierende magnetische Wechselwirkung. Dominant scheinen die antiferromagnetischen Wechselwirkungen bezogen auf eine trimere eckenverknüpfte Einheit. Diese kann durch eine indirekte Austauschwechselwirkung mit $J_{\text{Trimer}} = -140 \text{ K}$ beschrieben werden.

Messungen der spezifischen Wärme der Verbindung lassen zusätzlich keine langreichweitigen Wechselwirkungen oberhalb $T = 5 \text{ K}$ erkennen.

Da in einem Trimer jedoch keine Kompensation der Spins stattfinden kann, ist die Wechselwirkung zwischen den trimeren Einheiten in einer ${}_{\infty}^2[\text{Mn}_3\text{O}_6]$ -Schicht näher zu untersuchen. Eine Möglichkeit besteht in Hochfeld ESR, eine andere besteht in der Neutronenbeugung. Dies soll in näherer Zukunft geschehen.

5.2 $\text{Na}_5[\text{MO}_2][\text{CO}_3]$ mit $\text{M} = \text{Co}, \text{Ni}$

Durch verfeinerte und gezielte Synthese zu $\text{Na}_5[\text{MO}_2][\text{CO}_3]$ mit $\text{M} = \text{Co}, \text{Ni}$ ist es gelungen, diese beiden isotypen Verbindungen röntgenographisch phasenrein über die CdO-Route ($\text{CdO} / \text{Na}_2\text{O} / \text{M} / \text{Na}_2\text{CO}_3$ 1 : 3 : 1 : 1) zu erhalten. Im Hinblick auf die Abhängigkeit der Reaktivität in Bezug auf die Oberfläche des eingesetzten Übergangsmetalls können gezielt Einkristalle der Verbindung synthetisiert werden, die eine Mindestgröße eines Durchmessers von $d = 0,4 \text{ mm}$ aufweisen, bzw. Pulverproben erhalten werden.

Bedeutendes Strukturmerkmal dieser Verbindung ist ein durch zwei Oxiliganen koordiniertes Übergangsmetall. Das Übergangsmetall, welches in der formalen Oxidationsstufe +1 vorliegt, bildet wiederum ein *Squarelattice* aus, vgl. Abbildung 5.2-1.

Durch Messungen der magnetischen Suszeptibilität an $\text{Na}_5[\text{CoO}_2][\text{CO}_3]$ und mit Hilfe von Berechnungen aus dem AOM-Model ist es gelungen, den elektronischen Grundzustand der Verbindung zu bestimmen. Dieser kann für Co^{I} tatsächlich als ein ${}^3\Pi_g$ -Grundzustand angegeben werden.

Durch sehr anspruchsvolle Probenpräparation ist es zusätzlich möglich gewesen XAS-Untersuchungen an $\text{Na}_5[\text{CoO}_2][\text{CO}_3]$ durchzuführen. Aufgrund von Vergleichen mit Co-Verbindungen kann auf das tatsächliche Vorliegen der Oxidationsstufe von +1 von Cobalt geschlossen werden.

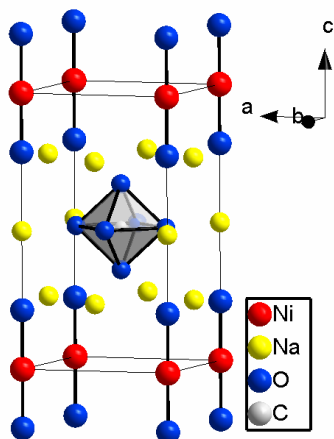


Abbildung 5.2-1 Perspektivische Ansicht der Kristallstruktur von $\text{Na}_{10}[\text{NiO}_2][\text{CO}_3]$ mit eingezeichneter Elementarzelle.

In $\text{Na}_5[\text{NiO}_2][\text{CO}_3]$ liegen antiferromagnetische Wechselwirkungen vor, die mit der Messung der magnetischen Suszeptibilität mit $J_{AFM} = 16 \text{ K}$ angegeben werden kann. Des Weiteren lassen die Daten der Magnetisierung durch ihren stufenförmigen Aufbau unterhalb $T = 10 \text{ K}$ auf einen möglichen „*spinflip*“ hindeuten. Jedoch bedarf es hier noch weiterer Untersuchungen, die diesen Effekt näher betrachten.

5.3. $\text{Na}_5[\text{FeO}_3](\text{OH})$

Bei Untersuchungen im System Na/Fe/O konnte $\text{Na}_5[\text{FeO}_3](\text{OH})$ näher charakterisiert werden. $\text{Na}_5[\text{FeO}_3](\text{OH})$ kristallisiert zu $\text{Na}_5[\text{CoO}_3](\text{OH})$ isotyp. Die Verbindung wurde erstmals über die CdO-Route erhalten. Weiterhin konnte sie auch aus den binären Oxiden synthetisiert werden. Mit Hilfe der Röntgenstrukturanalyse lässt sich $\text{Na}_5[\text{FeO}_3](\text{OH})$ in der Raumgruppe *Pnma* mit den Gitterkonstanten $a = 992,5(1) \text{ pm}$, $b = 1018,2(1) \text{ pm}$ und $c = 1186,6(2) \text{ pm}$ lösen. Es liegen zwei kristallographisch unterscheidbare zweiwertige Eisenatome vor. Daher ergeben sich zwei Struktur motive bei Berücksichtigung der weiteren Koordination der durch drei Sauerstoffatome umgebenen Eisenatome. Das Übergangsmetall liegt aus der Dreiecksebene, die durch die Sauerstoffanionen aufgespannt wird, um $d(\text{Fe}1\text{O}_3) = 2,68 \text{ pm}$ herausgerückt vor. Diese $[\text{FeO}_3]$ -Einheit liegt isoliert vom anderen Strukturmotiv vor. Das zweite kristallographisch zu unterscheidende Eisenatom ist auch von drei Sauerstoffatomen koordiniert und ist um $d(\text{Fe}2\text{O}_3) = 8,23 \text{ pm}$ aus der Ebene ausgelenkt. An zwei der Sauerstoffatome dieser Einheit ist jeweils ein Wasserstoffatom der nicht koordinierenden Hydroxid anionen mit einem berechneten Abstand von

$d(\text{H}\cdots\text{O}1) = 246,2(2)$ pm gebunden. Aufgrund dieses Abstandes lässt sich von einer Wasserstoffbrückenbindung sprechen. Das zweite Bauelement ist daher als komplexes $\{[\text{Fe}_2\text{O}_3](\text{OH})_2\}^{6-}$ -Anion zu formulieren. In Abbildung 5.3-1 ist eine perspektivische Ansicht der Kristallstruktur zu sehen. Im IR-Spektrum der Verbindung lässt sich eine Bande bei $\nu = 3500 \text{ cm}^{-1}$ detektieren; diese entspricht der Streckschwingung $\nu(\text{OH})$ der Hydroxidgruppe. Die bathochrome Verschiebung in Bezug auf ein „freies“ Hydroxid ist um $\sim 137 \text{ cm}^{-1}$.

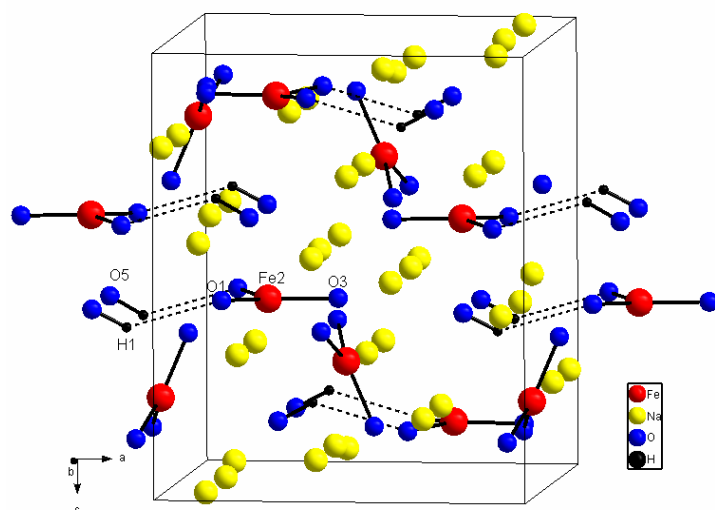


Abbildung 5.3-1 Projektion der Kristallstruktur von $\text{Na}_5[\text{FeO}_3](\text{OH})$ mit eingezeichneter Elementarzelle. Gestrichelt sind Wasserstoffbrückenbindungen dargestellt.

5.3 Indiumoxid als Oxidationsmittel

Über die CdO-Routen konnten viele Verbindungen synthetisiert werden, in denen eher unübliche Koordinationszahlen gegenüber Übergangsmetallen in kleinen Oxidationsstufen vorliegen. Arbeiten zu ähnlichen Redoxreaktionen in der Synthese führten nun zu Untersuchungen anderer möglicher Oxidationsmittel, hier: In_2O_3 . Es wurde in dieser Arbeit gezeigt, dass durch In_2O_3 elementares Mangan direkt zu oxidieren ist. Belegen lässt sich dies ferner an Berechnungen einer chemischen Spannungsreihe für oxidische Festkörper, die einen Hinweis auf die thermodynamischen Aspekte ermöglichen. Bei Versuchen im System $\text{In}/\text{Mn}/\text{O}$ wurde Mn unter Bildung von MnO und unter Reduktion von In_2O_3 zu elementarem In oxidiert. Dabei stellt sich über dem Bodenkörper in der Reaktionsampulle ein Gleichgewicht mit der Gasphasenspezies In_2O ein. Ein Temperaturgradient führt zur Abscheidung an der kälteren Stelle (Senke) von In_2O_3 und In durch Disproportionierung. Diese Reaktion ist als *Synproportionierungssublimation* zu beschreiben, vgl. Abbildung 5.3-1.

Im System In/Co/O ist aus thermodynamischen Daten zu folgern, dass elementares Cobalt nicht durch In_2O_3 oxidiert werden kann; dies wird durch die Experimente in dieser Arbeit belegt. Ferner ist zu sagen, dass im System $\text{In}_2\text{O}_3/\text{CoO}/\text{Co}$ die Gibbsenergie so hoch liegt, dass CoO unter Bildung von In_2O_3 reduziert werden sollte ($\Delta G^\circ_{\text{R}, 1000} = +116 \text{ kJ mol}^{-1}$).

Im System In/Fe/O konnte experimentell ermittelt werden, dass Eisen nicht durch In_2O_3 oxidiert werden konnte. Berechnungen lassen hier höchstens noch einen gemeinsamen Existenzbereich von $\text{In}_2\text{O}_3/\text{FeO}/\text{Fe}$ zu ($\Delta G^\circ_{\text{R}, 1000} = +10 \text{ kJ mol}^{-1}$).

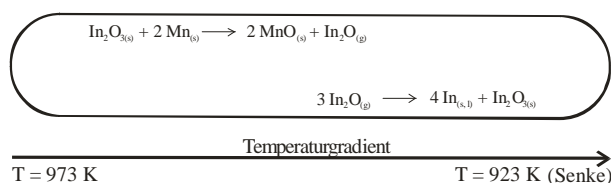


Abbildung 5.3-1 Schematische Darstellung der Reaktionen innerhalb der Ampulle während des Temperns bei 973 K.

Mit diesen für diese Arbeit angestellten Experimenten und im Vergleich mit Berechnungen in selben Systemen konnte gezeigt werden, dass In_2O_3 nicht als Ersatz für CdO für die späten Übergangsmetalle zu benutzen ist. Als mildes direktes Oxidationsmittel könnten sich jedoch für die frühen 3d-Übergangsmetalle interessante Aspekte ergeben. Als Beispiel hierfür ist die Oxidation von Mn lediglich bis zur Oxidationsstufe +2 erzielbar.

5.4 $\text{Cs}_5[\text{AgCl}_2][\text{CoCl}_4]\text{Cl}_2$

Ein weiteres Oxidationsmittel stellt V_2O_5 dar. Bei Versuchen zu Synthesen in Salzschnmelzen ist in der eutektikalen Schmelze von NaCl/CsCl mit den Edukten V_2O_5 und CoCl_2 (molares Verhältnis 3 : 3 : 1 : 1) in einem Silbercontainer bei $T = 923 \text{ K}$, $\text{Cs}_5[\text{AgCl}_2][\text{CoCl}_4]\text{Cl}_2$ in Form von türkisen Einkristallen erhalten worden. Für eine Pulverprobe wurden CsCl , AgCl und CoCl_2 im Verhältnis 5 : 1 : 1 in Glas unter Argon bei $T = 723 \text{ K}$ zur Reaktion gebracht. $\text{Cs}_5[\text{AgCl}_2][\text{CoCl}_4]\text{Cl}_2$ kristallisiert in der tetragonalen Raumgruppe $I4/mcm$ mit 4 Formeleinheiten pro Elementarzelle und den Gitterkonstanten $a = 919,15(8)$, und $c = 2375,9(3)$. Verglichen wird das Strukturmodell mit $\text{Cs}_3[\text{CoCl}_2]\text{Cl}$. Bezogen auf $\text{Cs}_3[\text{CoCl}_4]\text{Cl}$ resultiert formal eine „Interkalationsverbindung“

$\text{Cs}_5[\text{AgCl}_2][\text{CoCl}_4]\text{Cl}_2$, die durch ein Schichtpaket aus Cs / Ag / Cl resultiert. Anhand von MAPLE-Berechnungen und Vergleichen mit Strukturen, in denen nur anorganische Komponenten vorliegen sowie mit Strukturen, die von großen organischen Kationen bestimmt werden, wurde in dieser Arbeit die äußerst niedrige Koordinationszahl von Silber gegenüber Chloridliganden diskutiert. Silber liegt auf der Wyckofflage $16k$, die statistisch zu $1/4$ besetzt ist. Umgeben ist Silber von zwei Chloriden. Der Winkel $\angle(\text{Cl}-\text{Ag}-\text{Cl})$ beträgt $155,9(6)^\circ$. In Abbildung 5.4-2 ist eine perspektivische Ansicht der Kristallstruktur zu sehen, in der übersichtlich halber Ag auf die idealisierte Lage $4c$ gesetzt ist. Zusätzlich ist ein Blockschema aufgezeigt, welches den Bezug zu einer interkalierten Doppelschicht aus $2\text{Ag}^+ + 4\text{Cl}^-$ und $4\text{Cs}^+ + 2\text{Cl}^-$ verdeutlicht.

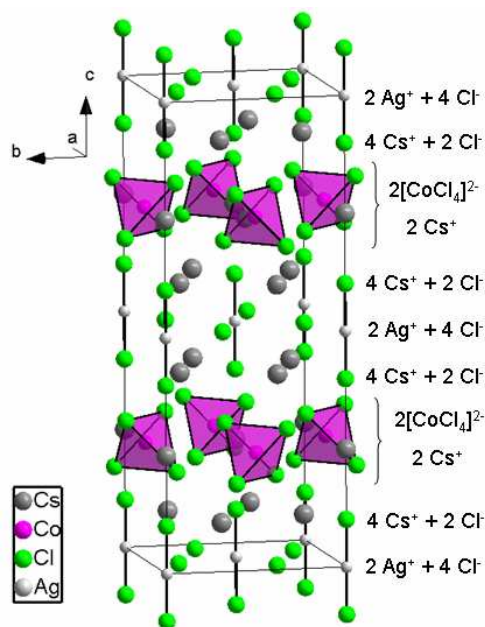


Abbildung 5.4-1 Projektion der Kristallstruktur von $\text{Cs}_5[\text{AgCl}_2][\text{CoCl}_4]\text{Cl}_2$ mit eingezeichneter Elementarzelle. Silber ist auf der idealen Lage $4c$ abgebildet. Ein Blockschema verdeutlicht die Zwischenschichten, die sich bilden, wenn man $\text{Cs}_3[\text{CoCl}_4]\text{Cl}$ betrachtet.

Der Abstand von Ag^+ zu Cl^- ist $2 \times 244,9 \text{ pm}$ und $1 \times 306,6 \text{ pm}$. Die weiteren Abstände liegen nicht mehr in der Koordinationssphäre von Silber und betragen $1 \times 331,5 \text{ pm}$; $1 \times 376,7 \text{ pm}$ und $1 \times 397,3 \text{ pm}$.

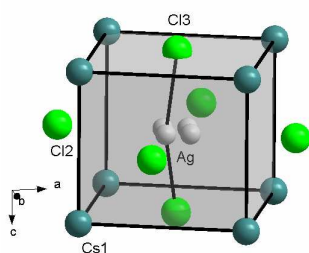


Abbildung 5.4-2 Ausschnitt aus der Kristallstruktur von $\text{Cs}_5[\text{AgCl}_2][\text{CoCl}_4]\text{Cl}_2$. Silber auf der Lage $16k$. Gebildet wird ein Kubus aus Cs, welcher durch nicht koordinierende Cl überkappt ist.

6 Anhang

Tabelle 6-1 berechnete Wellenzahlen in cm^{-1} aus AOM-Daten für die chromophore Einheit $[\text{CoCl}_4]^{2-}$ aus $\text{Cs}_5[\text{AgCl}_2][\text{CoCl}_4]\text{Cl}_2$. Die beobachteten Wellenzahlen in cm^{-1} sind zusätzlich angegeben.

Therm-symbol	T_d Symmetrie	Wellenzahl	D_{2d} Symmetrie	Wellenzahl	Kramer Doubletts (D_{2d})	Wellenzahl	Doublett	Triplett	Beob- achtet
2D_2	2T_2	49259	2B_2	49502	Γ_7	49728	1.00	0.00	
			2E	49122	Γ_7	49352	1.00	0.00	
					Γ_6	49343	1.00	0.00	
2D_2	2E	48750	2B_1	48945	Γ_7	49068	1.00	0.00	
			2A_1	48544	Γ_6	48693	1.00	0.00	
2F	2T_1	32472	2A_2	32497	Γ_6	32748	1.00	0.00	
			2E	32449	Γ_6	32622	1.00	0.00	32650
					Γ_7	32567	1.00	0.00	
2F	2T_2	31541	2E	31574	Γ_7	31849	1.00	0.00	
					Γ_6	31624	1.00	0.00	
			2B_2	31450	Γ_7	31542	1.00	0.00	31550
2F	2A_2	31160	2B_1	31154	Γ_7	31274	1.00	0.00	
2D	2E	25283	2A_1	25285	Γ_6	25618	1.00	0.00	26300
			2B_1	25231	Γ_7	25574	1.00	0.00	
2D	2T_2	23504	2B_2	23522	Γ_6	23864	1.00	0.00	
			2E	23477	Γ_7	23842	1.00	0.00	24010
					Γ_7	23430	1.00	0.00	
2P	2T_1	22389	2A_2	22606	Γ_6	22895	1.00	0.00	
			2E	22260	Γ_6	22575	1.00	0.00	
					Γ_7	22504	1.00	0.00	22450
2H	2T_1	21585	2E	21602	Γ_6	21823	1.00	0.00	
					Γ_6	21719	0.99	0.01	21960
			2A_2	21502	Γ_7	21705	0.99	0.01	
2H	2E	20903	2A_1	21111	Γ_6	21177	1.00	0.00	
			2B_1	20689	Γ_7	20892	1.00	0.00	
2H	2T_2	19380	2E	19567	Γ_6	20036	0.99	0.01	20100
					Γ_6	19752	1.00	0.00	
			2B_2	19270	Γ_7	19611	1.00	0.00	19610
2H	2T_1	19315	2E	19261	Γ_7	19455	0.99	0.01	
					Γ_7	19181	0.99	0.01	
			2A_2	19124	Γ_6	19087	0.98	0.02	18870
2G	2T_2	17096	2E	17142	Γ_7	17530	1.00	0.00	17250
					Γ_6	17062	1.00	0.00	
			2B_2	16984	Γ_7	16954	1.00	0.00	
2G	2A_1	16360	2A_1	16332	Γ_6	16657	0.99	0.01	16600
2G	2T_1	15140	2E	15121	Γ_6	15610	0.21	0.79	15560
					Γ_6	15590	0.49	0.51	
					Γ_7	15585	0.78	0.22	
				Γ_6	15167	0.38	0.62	15200	
			2A_2	15119	Γ_7	15155	0.21	0.79	
					Γ_7	15076	0.02	0.98	15500
4P	4T_1	15115	4E	15187	Γ_6	14926	0.20	0.80	
			4A_2	15119	Γ_7	14917	0.05	0.95	15000
2G	2E	14685	2B_1	14708	Γ_6	14896	0.81	0.19	
					Γ_7	14675	0.97	0.03	

			2A_1	14656	Γ_6	14601	0.96	0.04	14440
4F	4T_1	5585	4A_2	5637	Γ_6	6222	0.00	1.00	6270
					Γ_7	6144	0.00	1.00	6140
			4E	5530	Γ_7	6069	0.00	1.00	6000
					Γ_7	5565	0.00	1.00	5570
					Γ_6	5526	0.00	1.00	5300
					Γ_6	5116	0.00	1.00	5000
4F	4T_2	3200	4E	3290	Γ_7	3551	0.00	1.00	
					Γ_7	3495	0.00	1.00	3500
					Γ_6	3396	0.00	1.00	
					Γ_6	3128	0.00	1.00	3200
			4B_2	2992	Γ_6	3047	0.00	1.00	
					Γ_7	2904	0.00	1.00	
4F	4A_2	0	4B_1	0	Γ_7	6	0.00	1.00	
					Γ_6	0	0.00	1.00	

7 Verzeichnisse

Abbildungsverzeichnis

Abbildung 1 Ultraschallbild eines Babys im Mutterleib, aufgenommen mit Hilfe von Ultraschallsendern und Empfängern aus Pb(Zr,Ti)O ₃ . Digital Bearbeitet.....	4
Abbildung 2 Handschuhkasten der Firma MBraun, Laborausstattung.....	5
Abbildung 3 links Silbertiegel, rechts Keisgelglasampulle mit eingeschweißtem Tiegel.....	5
Abbildung 4 Links: Trockenkolonnen: 1 Silicagel, 2 KOH, 3 Molsieb, 4 P ₂ O ₅ auf Bimsstein. Pfeile kennzeichnen den Lauf von Ar. Mitte: „Quickfit“ Rechts: Ofen mit Regler.....	6
Abbildung 5 Bohrsches Atommodell.....	20
Abbildung 6 Dragon Beamline 08 am <i>NSRRC Taiwan</i>	20
Abbildung 4.1.1-1 Pulverdiffraktogramm von Na ₁₀ [MnO ₃][Mn ₃ O ₆], beobachtet und berechnet. Abkühlrate 50 K/d.....	29
Abbildung 4.1.1-2 Pulverdiffraktogramm eines Ansatzes mit längerer Abkühlzeit (15 K/d), entstanden ist Na ₁₀ Mn ₄ O ₉ und als Nebenbestandteil Na ₁₄ Mn ₂ O ₉ (50%).....	30
Abbildung 4.1.2-1 Projektion der Kristallstruktur von Na ₁₀ [MnO ₃][Mn ₃ O ₆] mit eingezeichneter Elementarzelle.....	31
Abbildung 4.1.2-2 Links: Ansicht einer [MnO ₃] ₂ -Einheit (Dimer); die gestrichelte Linie stellt die Wechselwirkung J_{Dimer} dar. Rechts: vereinfachte orbitale Aufspaltung für eine der nebenstehenden [MnO ₃]-Einheiten mit einer d^5 -Elektronenkonfiguration (Mn ^{II}) ^[75] mit idealisierter C _{3v} -Symmetrie.	32
Abbildung 4.1.2-3 Ansicht einer [Mn ₃ O ₆]-Einheit (Trimer); gestrichelte Linie hebt das Mangan-Trimer mit der Wechselwirkung J_{Trimer} hervor.....	33
Abbildung 4.1.2-4 MnO-Teilstruktur (<i>Starlattice</i>) von Na ₁₀ [MnO ₃][Mn ₃ O ₆] mit eingezeichneter Elementarzelle. Hervorgehoben sind hier die für die Beschreibung der magnetischen Eigenschaften wichtigen Strukturmerkmale wie die trimeren [Mn ₃ O ₆]-Einheiten (graue Linien) und die [MnO ₃]-Einheiten, die oberhalb und unterhalb des <i>Starlattice</i> angeordnet sind.	34
Abbildung 4.1.3-1 Experimentell bestimmte magnetische Suszeptibilität in Abhängigkeit von der Temperatur bei verschiedenen Feldern (1T, 3T) von Na ₁₀ [MnO ₃][Mn ₃ O ₆].....	36
Abbildung 4.1.3-2 Magnetische Suszeptibilität χT in Abhängigkeit von der Temperatur bei verschiedenen Feldern (1T, 3T) von Na ₁₀ [MnO ₃][Mn ₃ O ₆]; eingefügt sind die magnetischen Anteile einer dimeren Einheit [MnO ₃] ₂ (blau) und die einer trimeren Einheit [Mn ₃ O ₆] (grün).....	36
Abbildung 4.1.3-3 ESR-Spektrum von Na ₁₀ [MnO ₃][Mn ₃ O ₆], aufgenommen bei 9,47 GHz und Raumtemperatur.....	38
Abbildung 4.1.3-4 Magnetisierung bei verschiedenen Feldern von Na ₁₀ [MnO ₃][Mn ₃ O ₆]; eingezeichnet ist die Brillouinfunktion für einen effektiven Spin von $1/2$ und $3/2$	40
Abbildung 4.1.3-5 Berechnete spezifische Wärme / T in Abhängigkeit von der Temperatur $c_p/T(T)$ von Na ₁₀ [MnO ₃][Mn ₃ O ₆] bei verschiedenen Feldern von 0 T, 1 T und 3 T, im Inset ist die gemessene spezifische Wärme c_p abgebildet.	41
Abbildung 4.2.1-1 Pulverdiffraktogramm von Na ₅ [NiO ₂][CO ₃] mit wenig Na ₂ O-Verunreinigung.	44
Abbildung 4.2.1-2 Pulverdiffraktogramm von Na ₅ [CoO ₂][CO ₃] mit wenig Na ₂ O-Verunreinigung.....	44
Abbildung 4.2.1-3 Photographie bei 40-facher Vergrößerung; Ansatz: Na ₅ [NiO ₂][CO ₃], Pulverprobe mit Nickelpulver synthetisiert.....	44
Abbildung 4.2.1-4 Photographien (30-40-fache Vergrößerung) von: a) dem Schmelzkuchen (links) Na ₁₄ Cd ₂ O ₉ /Na ₂ CO ₃ , welcher das b) Metallplättchen (Mitte) umhüllte. Es ist der schichtartige Aufbau zu sehen, schwarze Nadeln ganz oben bestehen aus Cd, darunter befinden sich erste, stark mit dem Ni-Plättchen verwachsene Kristalle aus Na ₅ [NiO ₂][CO ₃]. Nach mehrmaligem Tempern wurden Kristalle in ausreichender Größe (rechts, rot) erhalten. Transparente Kristalle sind überschüssiges Na ₂ O.	45
Abbildung 4.2.2-1 Links: Perspektivische Ansicht der Kristallstruktur von Na ₅ [NiO ₂][CO ₃] mit eingezeichneter Elementarzelle. In der Mitte der Elementarzelle ist die fehlgeordnete Carbonateinheit als Polyeder dargestellt. Rechts oben: Ausschnitt des <i>Squarelattice</i> aus Nickel bzw. Cobalt. Außerdem ist eine [MO ₂]-Hanteln durch graue Umrandung hervorgehoben. Rechts unten ist die vereinfachte Orbitalaufspaltung der chromophoren Einheit [MO ₂] ³⁻ für M = Co, Ni zu sehen ^[75] . ($d_{(M-O)}$ in pm).	47
Abbildung 4.2.3-1 Experimentell ermitteltes Spektrum von Na ₅ [CoO ₂][CO ₃] (rot) mit aus AOM-Rechnungen ermittelten Übergängen (rote und blaue senkrechte Linien). Kleine Linien stellen spinverbotene Übergänge dar.....	48
Abbildung 4.2.3-2 Experimentell ermittelte magnetische Suszeptibilität χ und χ^{-1} von Na ₅ [CoO ₂][CO ₃] bei externen Feldern von 1 T und 3 T.	49

Abbildung 4.2.3-3 Reziproke magnetische Suszeptibilität von $\text{Na}_5[\text{CoO}_2][\text{CO}_3]$ unter Einbeziehung des Zemann-Effekts erster und zweiter Ordnung durch AOM-Rechnungen pro isolierter $[\text{O}-\text{Co}^{\text{I}}-\text{O}]^{3-}$ -Einheit. Berechnet, grün: senkrechtes Feld, blau: paralleles Feld, rot: durchschnittliche Werte.	50
Abbildung 4.2.3-4 Experimentell ermittelte spezifische Wärme von $\text{Na}_5[\text{CoO}_2][\text{CO}_3]$ bei unterschiedlichen externen Feldern.	52
Abbildung 4.2.3-5 ESR von $\text{Na}_5[\text{NiO}_2][\text{CO}_3]$ bei angegebenen Temperaturen.	53
Abbildung 4.2.3-6 Experimentell ermittelte magnetische Suszeptibilität χ und χ^{-1} für $\text{Na}_5[\text{NiO}_2][\text{CO}_3]$ bei externen Feldern von 1 T und 3 T.	54
Abbildung 4.2.3-7 $\chi(T)$ von $\text{Na}_5[\text{CoO}_2][\text{CO}_3]$, aufgezeigt sind hier die aus AOM-Rechnungen durch interne Felder korrigierte Daten. Richtungsabhängige Beiträge aus AOM-Rechnungen sind aufgezeigt.	55
Abbildung 4.2.3-8 Magnetisierung $M(\mu_B H/kT)$ von $\text{Na}_5[\text{NiO}_2][\text{CO}_3]$	55
Abbildung 4.2.4-1 Vergrößerte Photographien (40-fach); links oben: ausgesuchte Kristalle (ca. 0,3 mm) von $\text{Na}_5[\text{CoO}_2][\text{CO}_3]$ auf Silberleitkleber fixiert, rechts oben: leitender Träger mit mehreren Kristallkonglomeraten in einer Petrischale, links unten: in Harzkleber eingebettete Kristallinseln mit aufgeklebten Stempeln. Rechts unten: Schematische Darstellung des Hilfsmittels zum Aufbringen der Stempel ($d = 0,4$ mm).	57
Abbildung 4.2.4-2 Experimentell ermitteltes XAS von $\text{Na}_5[\text{CoO}_2][\text{CO}_3]$, schwarze senkrechte Balken heben die hypsochrome Verschiebung von Co^{I} hervor.	58
Abbildung 4.3.1-1 Phasendiagramm im System Na/Fe/O der bisher einkristallin beschriebenen Verbindungen; Eisen(II) befindet sich vor allem in natriumreichen Verbindungen.	60
Abbildung 4.3.1-2 Phasendiagramm im System $\text{Na}_2\text{O}/\text{FeO}/\text{Fe}_2\text{O}_3$ (Abhängigkeit der Oxidationsstufen); deutlich zu sehen ist, dass Eisen vor allem in der formalen Oxidationsstufe +3 in den bisher einkristallin beschriebenen Natriumferraten vorliegt.	61
Abbildung 4.3.2-1 Überblick über die Phasen, die bei angegebenen molaren Verhältnissen und Temperaturen entstanden sind. Formale Oxidationszahlen von Eisen sind mit angegeben.	63
Abbildung 4.3.5-1 Perspektivische Ansicht der Kristallstruktur von $\text{Na}_5[\text{FeO}_3](\text{OH})$ mit eingezeichneter Elementarzelle. Wasserstoffbrückenbindungen sind gestrichelt dargestellt.	66
Abbildung 4.3.5-2 Links: Ansicht einer $[\text{Fe}^{\text{I}}\text{O}_3]$ -Einheit. Rechts: Blick auf ein komplexes $\{[\text{Fe}_2\text{O}_3](\text{OH})_2\}^{6-}$ -Anion.	66
Abbildung 4.3.5-3 Erweiterte Polyeder um die $[\text{FeO}_3]$ -Einheiten. Links: Umgebung von Fe1 (rot). Rechts: Umgebung von Fe2 (rot) mit an Sauerstoffatome der Sorte O1 koordinierenden Hydroxidationen, Wasserstoffbrückenbindungen sind eingezeichnet.	68
Abbildung 4.3.5-4 Verzerrt prismatische Koordinationssphäre um ein Hydroxid (O5H1) durch sechs Natriumkationen; eingezeichnet ist die Wasserstoffbrückenbindung zu O1.	70
Abbildung 4.3.5-5 Ausschnitt aus der Kristallstruktur von $\text{Na}_5[\text{FeO}_3](\text{OH})$. Gezeigt sind die Umgebung und die Verknüpfung von Na1 sowie Na5.	70
Abbildung 4.3.5-6 Ausschnitt aus der Kristallstruktur von $\text{Na}_5[\text{FeO}_3](\text{OH})$. Zu sehen sind die Umgebung und das Verknüpfungsmuster von Na2 bzw. Na4 mit kristallographisch identischen Natriumatomen.	71
Abbildung 4.3.5-7 Ausschnitt aus der Kristallstruktur von $\text{Na}_5[\text{FeO}_3](\text{OH})$. Na3 und Na6 liegen isoliert vor und sind von 5 Oxidliganden umgeben.	71
Abbildung 4.3.5-8 Ausschnitt des experimentell ermittelten IR-Spektrums von $\text{Na}_5[\text{FeO}_3](\text{OH})$	75
Abbildung 4.3.8-1 Perspektivische Ansicht der Kristallstruktur von $\beta\text{-Na}_3\text{FeO}_3$ mit eingezeichneter Elementarzelle.	77
Abbildung 4.4.1-1 40-fache Vergrößerung von einkristallinem In_2O_3 mit aufgewachsenem elementarem Indium.	86
Abbildung 4.4.1-2 40-fache Vergrößerung von einkristallinem In_2O_3 im Ansatz $\text{In}_2\text{O}_3/\text{Co}/\text{NaCl}$ 1:2:3.	86
Abbildung 4.4.2-1 Pulverdiffraktogramm des Bodenkörpers nach dem Tempern bei 973 K für den Ansatz $\text{In}_2\text{O}_3/\text{Mn}$ 1:1.	87
Abbildung 4.4.2-2 Pulverdiffraktogramm des Bodenkörpers nach dem Tempern bei 973 K für den Ansatz $\text{In}_2\text{O}_3/\text{Mn}$ 1:2.	88
Abbildung 4.4.2-3 Pulverdiffraktogramm des Bodenkörpers nach dem Tempern bei 973 K für den Ansatz $\text{In}_2\text{O}_3/\text{Mn}$ 2:1.	88
Abbildung 4.4.2-4 Schematische Darstellung der Reaktionen innerhalb der Ampulle während des Temporns bei 973 K.	89
Abbildung 4.4.2-5 Elektrochemische Spannungsreihe für oxidische Festkörper für die Systeme In/O und Mn/O.	90
Abbildung 4.4.2-6 Pulverdiffraktogramm nach dem Tempern bei 973 K für den Ansatz $\text{In}_2\text{O}_3/\text{Fe}$ 1:1.	91
Abbildung 4.4.2-7 Elektrochemische Spannungsreihe für oxidische Festkörper für die Systeme In/O und Fe/O.	92
Abbildung 4.4.2-8 Pulverdiffraktogramm nach dem Tempern bei 973 K für den Ansatz $\text{In}_2\text{O}_3/\text{Co}$ 1:1.	93
Abbildung 4.4.2-9 Elektrochemische Spannungsreihe für oxidische Festkörper für die Systeme In/O und Co/O.	93

Abbildung 4.4.3-1 Berechnete Gasphasenzusammensetzung der logarithmischen Partialdrücke angegebener Spezies (s. Beschriftung der Kurven) in Abhängigkeit zur Temperatur über den Bodenkörpern In/In ₂ O ₃ /MnO (links) und In/In ₂ O ₃ (rechts).....	94
Abbildung 4.4.3-2 Berechnete Gasphasenzusammensetzung der logarithmischen Partialdrücke von In/In ₂ O in Abhängigkeit von der Temperatur über den Bodenkörpern In/In ₂ O ₃	95
Abbildung 4.5.2-1 Vergleich der Kristallstrukturen von links: Cs ₃ [CoCl ₄]Cl und rechts: Cs ₅ [AgCl ₂][CoCl ₄]Cl ₂	101
Abbildung 4.5.2-2 Darstellung der Elektronendichteverteilung aus der Differenz-Fourier-Synthese nach Verfeinerung aller Atome (Cs, Cl, Co) ohne Besetzung der Ag-Lage.	102
Abbildung 4.5.2-3 Perspektivische Ansicht der Kristallstruktur von Cs ₅ [AgCl ₂][CoCl ₄]Cl ₂ mit eingezeichneter Elementarzelle. Rechts ist ein Blockschema abgebildet, in dem die Besetzung der alternierenden Anionen-/Kationen-Schichten im Vergleich zu den identischen Schichten von Cs ₃ [CoCl ₄]Cl bestehend aus 2[CoCl ₄] ²⁻ / 2 Cs ⁺ zu sehen sind.	104
Abbildung 4.5.2-4 Ausschnitt aus der Kristallstruktur von Cs ₅ [AgCl ₂][CoCl ₄]Cl ₂ . Blick entlang c, zu sehen ist, wie [Co(Cl1) ₄]-Tetraeder mit [Cs2(Cl1) ₈] verknüpft sind. Axiale Cl3 gehören zur benachbarten (4 Cs ⁺ + 2 Cl ⁻)-Schicht.....	106
Abbildung 4.5.2-5 links: Blick entlang b von [(Cs2(Cl1) ₈ (Cl3) ₂)] quadratisch-antiprismatisch umgebenes Cs, mit 2 axialen Cl3; rechts: Verknüpfung über Cl3 von Ag(Cl3) ₂ mit der [(Cs2(Cl1) ₈ (Cl3) ₂)]-Schicht.....	106
Abbildung 4.5.2-6 Ausschnitt aus der Kristallstruktur von Cs ₅ [AgCl ₂][CoCl ₄]Cl ₂ . Gezeigt ist die „kationische“ Doppelschicht bestehend aus (4 Cs + 2 Cl). Trigonal-prismatische Hohlräume werden durch Cs1 (grau) gebildet und durch Cl2 (orange) zentriert. Ebenso werden Würfel aus Cs1 gebildet, in denen sich auf der idealisierten Lage 4c Silber (schwarz) befindet. Ag ist von Cl3 (grün) umgeben. Es resultiert eine anionische „Zwischenschicht“ aus (2Ag ⁺ + 4(Cl2) ⁻).	107
Abbildung 4.5.2-7 links: Ausschnitt aus der Kristallstruktur von Cs ₅ [AgCl ₂][CoCl ₄]Cl ₂ . Gezeigt ist die Umgebung von Silber auf der statistisch besetzten Lage 16k bestehend aus 8 Cs1. Für eine Einheit ist die Verknüpfung zu Cl3 angegeben	108
Abbildung 4.5.2-8 Ausschnitt aus der Kristallstruktur von Cs ₅ [AgCl ₂][CoCl ₄]Cl ₂ . In einem trigonalen Prisma aus Cs1 befindet sich Cl2.	109
Abbildung 4.5.4-1 Absorptionsspektrum von Cs ₅ [AgCl ₂][CoCl ₄]Cl ₂ . Berechnete Banden für T _d - und D _{2d} -Symmetrie sind für spinverbotene Übergänge als kleine und für spinerlaubte als lange Linien dargestellt.	114
Abbildung 4.5.4-2 IR-Spektrum von Cs ₅ [AgCl ₂][CoCl ₄]Cl ₂	114
Abbildung 5.1-1 Ausschnitt aus der Kristallstruktur von Na ₁₀ [MnO ₃][Mn ₃ O ₆]. Hervorgehoben sind die trimeren und dimeren Einheiten, welche das magnetische Verhalten dominieren. Natriumatome sind der Übersicht wegen nicht mit eingezeichnet.	115
Abbildung 5.2-1 Perspektivische Ansicht der Kristallstruktur von Na ₁₀ [NiO ₂][CO ₃] mit eingezeichneter Elementarzelle.	117
Abbildung 5.3-1 Projektion der Kristallstruktur von Na ₅ [FeO ₃](OH) mit eingezeichneter Elementarzelle. Gestrichelt sind Wasserstoffbrückenbindungen dargestellt.....	118
Abbildung 5.3-1 Schematische Darstellung der Reaktionen innerhalb der Ampulle während des Temperns bei 973 K.	119
Abbildung 5.4-1 Projektion der Kristallstruktur von Cs ₅ [AgCl ₂][CoCl ₄]Cl ₂ mit eingezeichneter Elementarzelle. Silber ist auf der idealen Lage 4c abgebildet. Ein Blockschema verdeutlicht die Zwischenschichten, die sich bilden, wenn man Cs ₃ [CoCl ₄]Cl betrachtet.	120
Abbildung 5.4-2 Ausschnitt aus der Kristallstruktur von Cs ₅ [AgCl ₂][CoCl ₄]Cl ₂ . Silber auf der Lage 16k. Gebildet wird ein Kubus aus Cs, welcher durch nicht koordinierende Cl überkappt ist.	120

Tabellenverzeichnis

Tabelle 1 Benutzte Geräte.....	22
Tabelle 2 Verwendete Substanzen.....	23
Tabelle 3 Benutzte Computersoftware.....	24
Tabelle 4.3.5-1 Kristallographische Daten von $\text{Na}_5[\text{FeO}_3](\text{OH})$	67
Tabelle 4.3.5-2 Lageparameter und Koeffizienten der äquivalenten Temperaturfaktoren in pm^2 für $\text{Na}_5[\text{FeO}_3](\text{OH})$	67
Tabelle 4.3.5-3 Interatomare Abstände in pm, Motive der gegenseitigen Zuordnung (C.N.) und berechnete effektive Koordinationszahlen (ECoN), hier: $\text{OH}^- \equiv \text{O}^-$	69
Tabelle 4.3.5-4 Winkel in Grad zwischen Eisen- und Sauerstoffatomen für $\text{Na}_5[\text{FeO}_3](\text{OH})$	69
Tabelle 4.3.5-5 Vergleich der $[\text{MO}_3]$ -Einheiten mit $M = \text{Fe}, \text{Co}$. Abstände (d) in pm und Winkel (\angle) in Grad.....	72
Tabelle 4.3.5-6 Madelunganteil der Gitterenergie in kcal/mol für $\text{Na}_5[\text{MO}_3](\text{OH})$ mit $M = \text{Fe}, \text{Co}$	74
Tabelle 4.4.2-1 Relative Mengenanteile der Zusammensetzungen der Bodenkörper in den Ansätzen des Systems $\text{In}_2\text{O}_3/\text{Mn}$ (1:2; 1:1; 2:1) bezogen auf die Intensität des stärksten Bragg-Reflex in Prozent.....	87
Tabelle 4.5.2-1 Kristallographische Daten von $\text{Cs}_5[\text{AgCl}_2][\text{CoCl}_4]\text{Cl}_2$	103
Tabelle 4.5.2-2 Lageparameter und äquivalente Temperaturfaktoren in pm^2 für $\text{Cs}_5[\text{AgCl}_2][\text{CoCl}_4]\text{Cl}_2$	103
Tabelle 4.5.2-3 Interatomare Abstände in pm, Koordinationszahl und ECoN-Werte für $\text{Cs}_5[\text{AgCl}_2][\text{CoCl}_4]\text{Cl}_2$	105
Tabelle 4.5.2-4 Vergleich der Abstände und Winkel mit Angabe der Symmetrie in unten aufgeführten Verbindungen.....	110
Tabelle 4.5.3-1 Madelunganteil der Gitterenergie in kcal/mol für $\text{Cs}_5[\text{AgCl}_2][\text{CoCl}_4]\text{Cl}_2$ im Vergleich mit Cs_2AgCl_3 und $\text{Cs}_3[\text{CoCl}_4]\text{Cl}$ sowie den binären Komponenten. Ag liegt auf der idealen Wyckofflage 4c.....	112
Tabelle 6-1 berechnete Wellenzahlen in cm^{-1} aus AOM-Daten für die chromophore Einheit $[\text{CoCl}_4]^{2-}$ aus $\text{Cs}_5[\text{AgCl}_2][\text{CoCl}_4]\text{Cl}_2$. Die Beobachteten Wellenzahlen in cm^{-1} sind zusätzlich angegeben.....	121

8 Literatur

- [1] I. Žutić, J. Fabian, S. Das Sarma, *Rev. Mod. Phys.* **2004**, 76, 323.
- [2] M. J. Thornton, *Spin Electronics*, Springer Verlag, Berlin, Heidelberg, New York **2001**.
- [3] Y. Tokura, *Phys. Today*, Juli **2003**, 50.
- [4] J. Mannhart, D. G. Schlom, *Physik Journal* **2005**, 4 (6), 45.
- [5] R. Ragini Ranjan, S. K. Mishra, D. Pandey, *J. Appl. Phys.* **2002**, 92(6), 3266.
- [6] M. K. Wu, J. R. Ashburn, C.J. Torng, P. H. Hor, R. L. Meng, L. Gao, Z. J. Huang, Y. Q. Wang, C. W. Chu, *Phys. Rev. Lett.* **1987**, 58, 908.
- [7] A. Malozemoff, J. Mannhart, D. Scalapino, *Phys. Today* **2005**, 41.
- [8] G. Behr, J. Werner, S. Oswald, G. Krabbes, P. Dordor. D. Elefant, W. Pitschke, *Solid State Ionics* **1997**, 101-103, 1183; J Werner, G. Behr, W. Bieger, G. Krabbes, *J. Crystal Growth* **1996**, 165, 258.
- [9] G. Pelickis, X. L. Wang, S. X. Dou, *Appl. Phys. Lett.* **2006**, 88, 132507.
- [10] G. M. Sheldrick, SHELXS-97, Program for the Solution of Crystal Structures, Göttingen **1997**.
- [11] G. M. Sheldrick, SHELXL-97, Program for the Refinement of Crystal Structures, Göttingen **1997**.
- [12] STOE & Cie GmbH, X-RED 1.08a, STOE Data Reduction Program, Darmstadt **1996**.
- [13] STOE & Cie GmbH, X-SHAPE 1.02a, STOE Crystal Optimisation for Numerical Absorption Correction, Darmstadt **1993**.
- [14] STOE & Cie GmbH, WinXPOW Vers. 1.07, Darmstadt **2000**.
- [15] R. Hübenthal, MAPLE 4.0, Giessen **1993**.
- [16] R. Hoppe, *Angew. Chem.*, **1966**, 78, 52; *Angew. Chem. Int. Ed.*, **1966**, 5, 95; *Angew. Chem. Int. Ed.*, **1970**, 9, 25; *Adv. Fluorine Chem.*, **1970**, 6, 387; *Izvj. Jugosl. Centr. Krist.*, **1973**, 8, 21; *Crystal Structure and Chemical Bonding in Inorganic Chemistry*, Amsterdam **1975**, 127.
- [17] R. Hoppe, *Z. Krist.* **1979**, 150, 23.
- [18] R. Hoppe, *Angew. Chem.* 82, **1970**, 7.
- [19] H.G. Drickamer and C.W. Frank, *Electronic Transition and the High Pressure Chemistry and Physics of Solids*, Chapman and Hall, London **1973**.
- [20] M. Bermejo and L. Pueyo, *J. Chem. Phys.* **1983**, 78, 854.
- [21] A.L. Spek, PLATON for Windows, Utrecht University, Netherlands **2000**.
- [22] K. Brandenburg, Diamond Vers. 3.1c, © 1997-2006 Crystal Impact GbR **2006**.

-
- [23] R. Röttger, H. Schmalzried, *Solid State Ionics*, **2002**, 150, 131.
- [24] S. Münchau, HK. Müller-Buschbaum, *Z. Naturforsch., Teil B. Anorg. Chem., Org. Chem.* **1995**, 50, 703.
- [25] R. Hoppe, M. Jansen, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1973**, 397, 279.
- [26] F. M. Chang, M. Jansen, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1985**, 531, 177.
- [27] N. S. Kopelev, M. D. Val'kovskii, A. I. Popov, N. A. Chumaevskii, *Zhurnal Neorganicheskoi Khimii* **1991**, 36, 2210.
- [28] A. Möller, P. Amann, V. Kataev, N. Schittner, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2004**, 630, 890.
- [29] G. Brachtel, R. Hoppe, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1978**, 438, 97.
- [30] S. Pfeiffer, M. Jansen, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2009**, 635, 211.
- [31] B. Sobottka, Dissertation zu Köln **2004**.
- [32] D. Trinschek, M. Jansen, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1996**, 622, 245.
- [33] P. Amann, *Dissertation zu Köln* **2001**.
- [34] P. Amann, B. M. Sobotka, O. Fastje, A. Möller, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2007**, 633, 2579.
- [35] J. Weidlein, U. Müller, K. Dehnicke, *Schwingungsfrequenzen II, Nebengruppenelemente*, Georg Thieme Verlag Stuttgart - Ney York **1986**.
- [36] L. F. Dahl, R. E. Rundle, *Acta Cryst.* **1963**, 16, 419.
- [37] S. W. Kirtley, J. P. Olsen, R. Bau, *J. Am. Chem. Soc.* **1973**, 95, 4532.
- [38] J.B. Goodenough, *Magnetism and chemical bond*, Interscience Publishers, New York **1963**.
- [39] E. A. Boudreaux, L. N. Mulay, *Theory and Applications of Molecular Paramagnetism*, Wiley **1976**; O. Kahn, *Molecular Magnetism*, VCH **1993**.
- [40] K. Kambe, *J. Phys. Soc. Japan* **1950**, 5, 48.
- [41] D. Fischer, W. Carl, H. Glaum, R. Hoppe, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1990**, 585, 75.
- [42] F. Bernhardt, R. Hoppe, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1993**, 619, 969.
- [43] a) W. Burow, J. Birx, F. Bernhardt, R. Hoppe, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1993**, 619, 923.
b) W. Carl, R. Hoppe, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1989**, 79.
c) A. Klemenc, G. Ofner, H. Wirth. *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1951**, 265, 221.
d) W. Losert, R. Hoppe, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1984**, 515, 87.
e) R. Hoppe, W. Losert, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1985**, 521, 69.
- [44] A. Möller, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2001**, 627, 2625.
- [45] P. Amann, A. Möller, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2003**, 629, 1643.
- [46] G. Brachtel, R. Hoppe, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1978**, 441, 83.

-
- [47] M. A. Hitchman, H. Stratemeier, R. Hoppe, *Inorg. Chem.* **1988**, 27, 2506.
- [48] C. E. Schäffer, C. K.. Jørgensen, *Mol. Phys.* **1965**, 9, 401, Referenz 1 Kapitel 1, 3, 9.
- [49] F. Bernhardt, R. Hoppe, R. K. Kremer, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1994**, 620, 187.
- [50] M. Soffin, *Dissertation*, MPI Stuttgart **2003**.
- [51] A. Möller, M. A. Hitchman, E. Krausz, R. Hoppe, *Inorg. Chem.* **1995**, 34, 2684.
- [52] G. Brachtel, R. Hoppe, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1978**, 446, 77.
- [53] G. Brachtel, R. Hoppe, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1978**, 438, 15.
- [54] G. Brachtel, R. Hoppe, *Angew. Chem.* (German Edition) **1977**, 89, 45.
- [55] W. Burow, R. Hoppe, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1979**, 459, 59.
- [56] P. Amann, A. Möller, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2002**, 628, 1756.
- [57] Oliver Fastje, Diplomarbeit zu Köln **2006**.
- [58] P. Amann, A. Möller, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2002**, 628, 917.
- [59] B. M Sobotka, A. Möller, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2003**, 629, 2063.
- [60] M. G. Barker, P. G. Gadd, *J. Chem. Res.* **1981**, 1981, 274.
- [61] M. Sofin, M. Jansen, *Solid State Sci.* **2006**, 8, 19.
- [62] R. Hoppe, H Rieck, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1977**, 437, 95.
- [63] B. P. Hay, D. A. Dixon, J. C. Bryan, B. A. Moyer, *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, 124, 182.
- [64] M. Hesse, H. Meier, B. Zeeh, *Spektroskopische Methoden in der organischen Chemie*, 6. Überarbeitete Auflage, Thieme Stuttgart, New York **2002**.
- [65] H. Jacobs, U. Metzner, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1991**, 597, 97.
- [66] K. Mader, R. Hoppe, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1991**, 602, 155.
- [67] A. F. Hollemann, N. Wiberg, *Lehrbuch der Anorganischen Chemie*, 101. verbesserte und stark erweiterte Auflage, Walter de Gruyter, Berlin - New York **1995**.
- [68] U. Müller, *Anorganische Strukturchemie*, 4. Auflage, B. G. Teubner, Stuttgart, Leipzig, Wiesbaden **2004**.
- [69] J. Weidlein, U. Müller, K. Dehnicke, *Schwingungsspektroskopie*, 2. überarbeitete Auflage, Georg Thieme Verlag, Stuttgart, New York **1988**.
- [70] W. H. Baur, E. Halwax, H. Voellenkle, *Monatshefte für Chemie und verwandte Teile anderer Wissenschaften* **1986**, 117, 793.
- [71] J. R. Clark, D. E. Appleman, J. J. Papike, *Mineralogical Soc. Am.* **1969**, 2, 31.
- [72] J. B. Burt, R. T. Downs, G. Costin, *Acta Cryst. E*, **2007**, 63(5), i122.
- [73] I. E. Grey, B. F. Hoskins, I. C. Madsen, *J. Solid State Chem.* **1990**, 85, 202.
- [74] T. Taetz, *Dissertation zu Köln*, **2008**.
- [75] A. Möller, *Z. Anorg Allg. Chem.* **2005**, 631, 2285.

-
- [76] H. Thauern, R. Glaum, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2003**, 629, 479-486.
- [77] B. I. Pikrovskii, A. K. Gapeev, K. V. Pokholov, L. N. Komissarova, I. V. Igonina, A. M. Babeshkin, *Kristallografiya* **1972**, 17,793.
- [78] Y. Shimikawa, A. Kubo, J. D. Jorgensen, Z. Hu, S. Short, M. Nohara, H. Tagaki, *Phys. Rev. B*, **1999**, 59,1249.
- [79] D. M. Gioaquinta, H.-C. zur Loye, *J. Amer. Chem. Soc.* **1991**, 114, 10952; J. E. Greedan, M. Bieringer, J. F. Britten, D. M. Gioaquinta, H. C. zur Loye. *J. Solid State Chem.* **1995**, 116, 118; D. M. Gioaquinta, W. M. Davis, H. C. zur Loye, *Acta Cryst.* **1994**, 50C, 5.
- [80] H. Okudera, H. Toraya, *Z. Krist.* **1998**, 213, 461.
- [81] ICSD-Database, National Institute of Standards and Technology (NIST) and Fachinformationszentrum Karlsruhe (FIZ), Vers. 2008-2.
- [82] M. Marezio, *Acta Cryst.* **1966**, 20, 723.
- [83] P. Schmidt, Habilitation TU Dresden, **2007**.
- [84] Y. Masuda, M. Otha, W. S. Seo, W. Pitschke, K. Koumoto, *J. Solid State Chem.* **2000**, 150, 221.
- [85] O. Knacke, O. Kubaschewski, K. Hesselmann, Thermochemical Properties of Inorganic Substances, Sec. Edition, Springer Berlin, Heidelberg, Budapest; Stahleisen **1991**.
- [86] G. Krabbes, W. Bieger, K. H. Sommer, T. Söhnel, GMIN-Version 4.01 im Programmpaket TRAGMIN zur Gleichgewichtsberechnung, IFW Dresden, Inst. für Anorganische Chemie TU Dresden.
- [87] H. Oppermann, M. Schmidt, P. Schmidt, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2005**, 631,197.
- [88] A. Möller, J. Jainski, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2008**, 634, 1669.
- [89] W. L. Queen, J. Palmer West, S.-J. Hwu, D. G. VanDerveer, M. C. Zarzyczny, R. A. Pavlick, *Angew. Chem.* **2008**, 120, 3851.
- [90] H. Fuess, E. F. Bertaut, R. Pauthenet, A. Durif, *Acta Cryst. B* **1970**, 26, 2036.
- [91] F. C. Hawthorne, C. Calvo, *J. Solid State Chem.* **1977**, 22, 157.
- [92] H. C. Gaebell, G. Meyer, R. Hoppe, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1983**, 497, 199.
- [93] C. Brink, *Acta Cryst.* (1,1948-23,1967) **1949**, 2, 158.
S. Hull, P. Berastegui, *J. Solid State Chem.* **2004**, 177, 3156.
- [94] H. Soling, *Acta Chem. Scand.* **1968**, 22, 2793.
- [95] M. A. Porai-Koshits, *Trudy Instituta Kristallografii, Akademiya Nauk SSSR* **1954**, 10, 117.

-
- [96] P. A. Reynolds, B. N. Figgis, A. H. White, *Acta Cryst. B* **1981**, 37, 508.
- [97] J. Rodriguez-Carvajal, *Fullprof.2000*, 3.30, Laboratoire Léon Brillouin CEA-CRNS, Gif-Sur-Yvette, Cedex, France, **2005** (<http://www.ill.eu/sites/fullprof/>).
- [98] J. Martinez-Lillo, D. Armentano, G. de Munno, F. Lloret, M. Julve, J- Faus, *Cryst. Growth & Design* **2006**, 6, 2204.
- [99] G. Helgesson, S. Jagner, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1993**, 1069.
- [100] R. D. Shannon, *Acta Cryst.* **1976**, A32, 751.
- [101] G. Helgesson, S. Jagner, *Inorg. Chem.* **1991**, 30, 2574.
- [102] X.-M. Song, S.-Q. Huang, J.-M. Dou, D.-C. Li, *Acta Cryst. E* **2007**, E63, m2219.
- [103] K. Lerch, W. Laqua, G. Meyer, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1990**, 582, 143.
- [104] a) D. A. Cruse, J. E. Davies, J. H. Harding, M. Gerloch, D. J. Mackey, R. F. McMeeking, *CAMMAG, a FORTAN Program*, Cambridge **1980**;
b) M. Gerloch, R. F. Mc Meeking, *J. Chem. Soc. (Dalton)* **1975**, 2443.
- [105] B. N. Figgis, M. H. Hitchman, *Ligand Field Theory and Its Applications*, Wiley-VCH **2000**.
- [106] W. DeW. Horrocks, Jr., D. A. Burlone, *J. Amer. Chem. Soc.* **1976**, 98, 6512.
- [107] M. Harada, I. Tsujikawa, *J. Phys. Soc. Jap.*, **1974**, 37, 1367.
- [108] M. Natarajan, J. Quinn, E. A. Secco, *J. Solid State Chem.* **1983**, 49, 258.
- [109] D. N. Waters, B. Basak, *J. Chem. Soc. (A)* **1971**, 2733.
- [110] K. Nakamoto, *Infrared and Raman Spectra of Inorganic and Coordination Compounds*, 3rd Edition, Wiley-Interscience **1978**.
- [111] J. Weidlein, U. Müller, K. Dehnicke, *Schwingungsspektroskopie*, Georg Thieme Verlag, Stuttgart, **1988**.

Danksagung

An dieser Stelle möchte ich mich bei den Personen recht herzlich bedanken, die zur Entstehung dieser Arbeit beigetragen haben:

An erster Stelle gilt ein großer und herzlicher Dank meiner Doktormutter Frau Prof. Dr. Angela Möller. Sie stand und steht stets mit großem Engagement zu meiner Seite und hat durch Anregungen, Kritik und Diskussionen die Entstehung dieser Arbeit vorangetrieben. An zweiter Stelle möchte ich mich bei Prof. Dr. Gerd Meyer für die Übernahme des Zweitgutachtens sowie das Bereitstellen von Laboren und Geräten bedanken.

Dank gilt auch Ingrid Müller, Horst Schumacher und Peter Kliesen für die immer wiederkehrenden Messungen von Kristallen, Pulvern und IRs sowie UVs.

Danke auch an Nils Hollmann und Oliver Heyer, die in der Physik magnetische Messungen und Aufnahmen von spezifischer Wärme an meinen Proben vorgenommen haben.

ESR-Spektren sind mit Hilfe von V. Kataev (IFW-Dresden) möglich geworden, danke.

Peer Schmidt danke ich für Berechnungen im System In/Übergangsmetall/O und die dadurch entstandenen interessanten Einblicke in die Thermodynamik.

Danke an Markus Kaiser aus der Physikalischen Chemie. Die EDX-Spektren haben so manche Strukturlösung untermauert.

Dank an den Sonderforschungsbereich 608.

Vielen Dank Herrn Prof. Ladislav Bohatý für den Vorsitz in meiner Disputationsprüfung und die Vorlesung „Einführung in die Kristallographie“.

Hier auch einen herzlichen Dank an Dr. Volker von der Gönna für die Protokollführung in meiner Prüfung.

Auch meinen Praktikanten möchte ich danken.

Dank auch an den Arbeitskreis.

An nächster Stelle und nicht an letzter, möchte ich mich bei Einigen persönlich bedanken!

Ich fang´ mal im Labor an:

Olli, ohne dich wäre ich ziemlich oft an meinen Computerproblemen gescheitert, außerdem auch Dank für das Einführen in den Laboralltag.

Timo, es wäre viel zu ruhig im Labor gewesen. Danke für die Antworten auf Fragen u. a. die Festkörperphysik betreffend. Euch beiden sowie Judith auch für die geselligen Stunden während und nach der Arbeit herzlichen Dank.

Sina und Bert für das freundschaftliche Zusammensein und so...

Nina, Christian, Jenny und Matthias fürs Essengehen, zuhören und erzählen.

Mich durch mein ganzes Studium begleitet und diese Arbeit auf Fehler untersucht haben meine Schwester Diana und Conny, danke.

Meinen Eltern, ohne die ich das so nicht hinbekommen hätte und meiner Großmutter, vielen Dank!

Und an letzter Stelle, mit dem gleichen Satz wie in der Diplomarbeit, Jörg, du weißt schon warum. Danke.

Es gibt noch Einige mehr, denen ich danken möchte, auch wenn ihr hier nicht aufgeführt seid, das ist keine böse Absicht.

Erklärung

Ich versichere, dass ich die von mir vorgelegte Dissertation selbstständig angefertigt, die benutzten Quellen und Hilfsmittel vollständig angegeben und die Stellen der Arbeit -einschließlich Tabellen, Karten und Abbildungen-, die anderen Werken im Wortlaut oder dem Sinn nach entnommen sind, in jedem Einzelfall als Entlehnung kenntlich gemacht habe; dass diese Dissertation noch keiner anderen Fakultät zur Prüfung vorgelegen hat; dass sie – abgesehen von unten angegebenen Teilpublikationen – noch nicht veröffentlicht worden ist, sowie, dass ich eine solche Veröffentlichung vor Abschluss des Promotionsverfahrens nicht vornehmen werde. Die Bestimmungen der Promotionsordnung sind mir bekannt. Die von mir vorgelegte Arbeit ist von Frau apl. Prof. Dr. Angela Möller betreut worden.

Köln, April 2009

Oliver Fastje

Zur Wahrung der Priorität wurden Teile dieser Arbeit bereits publiziert:

Artikel

- 1) Peter Amann, Bettina M. Sobotka, Oliver Fastje, Angela Möller, Zur Synthese und Kristallstruktur von $\text{Na}_{10}[\text{Mn}_3\text{O}_6][\text{MnO}_3]$ (M = Fe, Mn) mit einer Bemerkung zu den magnetischen Eigenschaften, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2007**, 633, 2579-2586.
- 2) Angela Möller, Peer Schmidt, Oliver Fastje, Redox-Reaktion und Gasphasenabscheidung im System In/Mn/O, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2007**, 633, 1654-1658.
- 3) Oliver Fastje, Angela Möller, A Complex Cesiumchloride: $\text{Cs}_5[\text{AgCl}_2][\text{CoCl}_4]\text{Cl}_2$, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2009**, Accepted.

Einzelheiten zur Kristallstrukturbestimmung von $\text{Cs}_5[\text{AgCl}_2][\text{CoCl}_4]\text{Cl}_2$ können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe (76344 Eggenstein-Leopoldshafen; Fax: +49 (7247) 808 666; e-mail: crystdata@fiz-karlsruhe.de) unter Angabe folgender ICSD-Nummer angefordert werden:

$\text{Cs}_5[\text{AgCl}_2][\text{CoCl}_4]\text{Cl}_2$ CSD-420227

Lebenslauf

■ Persönliche Daten

Geburtsdaten: 10. Oktober 1979
in Krefeld

■ Schulbildung

7/1986 – 8/1990 Grundschole Vulkanstraße Krefeld
8/1990 – 7/1996 Realschole Freiherr vom Stein in Krefeld, Abschluss der **Allgemeinen Oberschulreife** mit Qualifikationsvermerk
8/1996 – 6/1999 Berufskolleg Uerdingen (BKU), Krefeld, Besuch der gymnasialen Oberstufe, Abschluss: **Allgemeine Hochschulreife**

■ Zivildienst

8/1999 – 6/2000 Rettungssanitäter beim Deutschen Roten Kreuz, Kreisverband Krefeld.
12/1999 – 1/2000 Ausbildung zum Rettungssanitäter an der Landesschole des DRK Düsseldorf

■ Studium

WS 2000/01 – SS 2003 Beginn des Chemiestudiums an der RWTH-Aachen, Abschluss: **Vordiplom**
SS 2003 – SS 2006 Weiterführung des Chemiestudiums an der Universität zu Köln, Abschluss: **Diplom** (apl. Prof. Dr. Angela Möller)
Thema: „Zur Synthese von Oxometallaten der späten 3d-Übergangsmetalle“

■ Promotion

WS 2006/7 – SS 2009 Promotionsstudium im Fach Anorganische Chemie an der Universität zu Köln (apl. Prof. Dr. Angela Möller)
Thema: „Kleine Koordinationszahlen in alkalimetallreichen Übergangsmetallverbindungen: Synthese und physikalische Eigenschaften“

Mitarbeiter im Sonderforschungsbereich 608
„Komplexe Übergangsmetallverbindungen mit Spin- und Ladungsfreiheitsgraden und Unordnung“

Abschluss: 6/2009 **Dr. rer. nat.**

■ Berufliche Tätigkeiten im chemischen Bereich

2002-2003 Werksstudent bei Castrol Mönchengladbach in der
Qualitätsprüfung und im Customer Service

2005-2006 Studentische Hilfskraft im Institut für Anorganische
Chemie der Universität zu Köln

■ Sprachen

- Englisch
- Französisch
- Dänisch