

# **Synthese, Strukturen und Eigenschaften von komplexen Übergangsmetalloxiden**

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

vorgelegt von

Bettina Marianne Sobotka  
aus Köln

**Köln 2004**

Berichterstatter: Priv.-Doz. Dr. Angela Möller  
Prof. Dr. Gerd Meyer

Tag der mündlichen Prüfung: 07.07.2004

Die experimentellen Untersuchungen zu der vorliegenden Arbeit wurden in der Zeit von Juni 2002 bis Mai 2004 am Institut für Anorganische Chemie der Universität zu Köln unter der Anleitung von Priv.-Doz. Dr. Angela Möller durchgeführt.

Frau Priv.-Doz. Dr. Angela Möller danke ich herzlich für die tatkräftige Unterstützung dieser Arbeit.



## Abstract

Neue alkalimetallreiche Oxide der 3d-Übergangsmetalle (Co, Fe, Mn) sowie Rhenate wurden dargestellt und strukturell untersucht.

Es gelang die Synthese von  $\text{Na}_8[\text{CoO}_3](\text{SO}_4)_2$ , einem neuen Oxocobaltat(II), das  $\text{Co}^{2+}$  in trigonal-planarer Umgebung enthält. Davon isoliert liegen zwei Sulfatgruppen in der Struktur vor, von denen eine fehlgeordnet ist.

Mit  $\text{Na}_3\text{FeO}_3$  wurde das erste ternäre Natriumferrat(III) mit Kettenstruktur gefunden:  $[\text{FeO}_4]$ -Tetraeder verknüpfen über Ecken zu unendlichen Ketten. Die Verbindung stellt das lange gesuchte strukturelle Bindeglied zwischen den bekannten Natriumferraten(III) mit isolierten Tetraederdimeren in  $\text{Na}_8[\text{Fe}_2\text{O}_7]$  und zu Bändern verknüpften  $[\text{FeO}_4]$ -Tetraedern in  $\text{Na}_{14}\text{Fe}_6\text{O}_{16}$  dar. Es wurden systematische Untersuchungen zum Reaktionsverlauf bei der Bildung von  $\text{Na}_3\text{FeO}_3$  im System  $\text{Na}_2\text{O}/\text{Fe}/\text{CdO}$  durchgeführt, dessen Darstellung aus den binären Oxiden nicht gelingt.

Das erste Natriumoxomanganat(II) mit  $\text{Mn}^{2+}$  in trigonal-aplanarer Umgebung wurde mit  $\text{Na}_{10}[\text{MnO}_3][\text{Mn}_3\text{O}_6]$  dargestellt. Es ist gleichzeitig das zweite strukturell charakterisierte Natriummanganat(II). In der Struktur liegen  $[\text{MnO}_4]$ -Einheiten vor, die über eine gemeinsame Kante zu Dimeren verknüpfen. Diese wiederum verknüpfen über gemeinsame Ecken zu sternförmigen Schichten, deren Kanäle von gestaffelt angeordneten Paaren von  $[\text{MnO}_3]$  zentriert werden, deren Mn-Zentralatome aufeinander zu ausgelenkt sind. Für die Verbindung wurden Extended-Hückel-Rechnungen durchgeführt. Diese deuten auf eine Mn-Mn-Einfachbindung hin.

Es wurde eine zweite Modifikation des bereits bekannten  $\text{Na}_5\text{ReO}_6$  dargestellt und strukturell charakterisiert. Es liegt eine geordnete, verzerrte Variante des NaCl-Typs vor. Aus dieser geht in einer topotaktischen Reaktion das erste strukturell charakterisierte Alkalimetalloxorhenat(IV),  $\text{Na}_2\text{ReO}_3$ , hervor. In dessen Struktur liegen  $[\text{Re}_2\text{O}_6]^{4-}$ -trigonale Prismen vor, der Re-Re Abstand deutet auf eine Dreifachbindung hin. Spektroskopische Untersuchungen und Extended-Hückel-Rechnungen bestätigen dies.

Systematische Untersuchungen zur Reaktivität der frühen Übergangsmetalle  $M = \text{Sc}, \text{Ti}, \text{V}, \text{Nb}, \text{Ta}, \text{Cr}$  und  $\text{Mo}$  in Anwesenheit von Mineralisatoren wurden im Hinblick auf die Frage durchgeführt, ob in diesen Systemen die Bildung von Verbindungen mit isoliert von Oxoanionen, (X), vorliegenden  $\text{MO}_x$ -Polyedern gemäß  $\text{Na}_a[\text{MO}_b]\text{X}_c$ ,  $X = \text{SO}_4^{2-}, \text{CO}_3^{2-}, \text{OH}^-$ , eintritt. Ebenso wurde der Frage nachgegangen, ob sich Verbindungen des Typs  $\text{A}_a[\text{MO}_b]\text{X}_c$  auch mit anderen komplexen Anionen, (X), wie beispielsweise  $\text{MnO}_4^{n-}, \text{FeO}_4^{n-}, \text{CrO}_4^{2-}$  oder  $\text{SiO}_4^{4-}$  bilden, und welchen Einfluss eine Variation von A mit  $A = \text{Li}, \text{Na}, \text{K}, \text{Rb}$  hat.

## Abstract

New alkaline-metal oxides of 3d-transition metals (Co, Fe, Mn) as well as rhenates have been synthesised and structurally characterised.

**Na<sub>8</sub>[CoO<sub>3</sub>](SO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>**, a new oxocobaltate(II), has been synthesised. It contains Co<sup>2+</sup> in a trigonal planar oxygen-coordination. Furthermore, the structure contains two sulfate units, which are not connected to the transition metal. One of the sulfate units is statistically disordered.

**Na<sub>3</sub>FeO<sub>3</sub>** is the first ternary sodium-oxoferrate(III) with a chain structure: [FeO<sub>4</sub>]-tetrahedra form chains via common corners. The compound is the long-missing structural link between known sodium-ferrates(III) with isolated dimers of [FeO<sub>4</sub>]-tetrahedra in Na<sub>8</sub>[Fe<sub>2</sub>O<sub>7</sub>] and double chains of interconnected [FeO<sub>4</sub>]-tetrahedra in Na<sub>14</sub>Fe<sub>6</sub>O<sub>16</sub>. Systematic examinations of the reaction forming Na<sub>3</sub>FeO<sub>3</sub> in the system Na<sub>2</sub>O/ Fe/ CdO have been conducted, as the compound has been found impossible to be formed by metathesis from the binary oxides.

The first sodium-manganate(II) containing Mn<sup>2+</sup> in trigonal aplanar oxygen-coordination has been found in **Na<sub>10</sub>[MnO<sub>3</sub>][Mn<sub>3</sub>O<sub>6</sub>]**. It is also the second structurally characterised sodium-manganate(II). The structure contains [MnO<sub>4</sub>]-units which connect via shared edges to form dimers. These dimers form star-shaped layers by sharing common corners containing tunnels which are centered by pairs of [MnO<sub>3</sub>]-units, whose central Mn-atoms are dislocated from their central position towards each other. Extended-Hückel-calculations have been carried out on the compound. These indicate a Mn-Mn single bond.

A second modification of the known **Na<sub>5</sub>ReO<sub>6</sub>** has been found and structurally characterised. It exhibits an ordered distorted superstructure of the NaCl-type. From this the first sodium-oxorhenate(IV), **Na<sub>2</sub>ReO<sub>3</sub>**, is formed in a topotactical reaction. The structure contains [Re<sub>2</sub>O<sub>6</sub>]<sup>4-</sup> trigonal prisms in which the Re-Re distance indicates a triple bond. Spectroscopic investigations as well as Extended-Hückel-calculations confirm this.

In order to address the question whether the “early” transition metals are able to form compounds exhibiting isolated oxo-anions, (X), next to MO<sub>x</sub>-polyhedra according to Na<sub>a</sub>[MO<sub>b</sub>]X<sub>c</sub>, X = SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>, CO<sub>3</sub><sup>2-</sup>, OH<sup>-</sup>, systematic examinations concerning M = Sc, Ti, V, Nb, Ta, Cr and Mo have been carried out. Moreover the formation of compounds in the form of A<sub>a</sub>[MO<sub>b</sub>]X<sub>c</sub> with X = MnO<sub>4</sub><sup>n-</sup>, FeO<sub>4</sub><sup>n-</sup>, CrO<sub>4</sub><sup>2-</sup> and SiO<sub>4</sub><sup>4-</sup> as well as the effects of a variation of A (A = Li, Na, K, Rb) have been examined.





<b>1</b>	<b>Einleitung</b>	<b>1</b>
<b>2</b>	<b>Allgemeiner Teil</b>	<b>3</b>
<b>2.1</b>	<b>Arbeiten unter inerten Bedingungen</b>	<b>3</b>
<b>2.2</b>	<b>Strukturaufklärung anhand von Beugungsmethoden</b>	<b>4</b>
2.2.1	Ansätze zur Strukturlösung aus Einkristallen	6
2.2.1.1	„Direkte Methoden“	6
2.2.1.2	Differenz-Fouriersynthese und Parameterverfeinerung	6
2.2.1.3	Intensitätsmessungen an Einkristallen	7
2.2.2	Pulverdiffraktometrie	8
<b>2.3</b>	<b>Überprüfung der Kristallstruktur</b>	<b>8</b>
2.3.1	Berechnung des Madelung-Anteils der Gitterenergie	9
2.3.2	IR- und Ramanspektroskopie	12
2.3.3	UV-VIS-Spektroskopie	13
<b>2.4</b>	<b>Magnetische Messungen</b>	<b>15</b>
2.4.1	SQUID-Magnetometer	15
<b>2.5</b>	<b>Untersuchungen der elektronischen Struktur</b>	<b>16</b>
<b>2.6</b>	<b>Materialien und Geräte</b>	<b>18</b>
<b>3</b>	<b>Spezieller Teil</b>	<b>21</b>
<b>3.1</b>	<b>Na<sub>8</sub>[CoO<sub>3</sub>](SO<sub>4</sub>)<sub>2</sub></b>	<b>21</b>
3.1.1	Darstellung von Na <sub>8</sub> [CoO <sub>3</sub> ](SO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub>	21
3.1.2	Kristallstrukturbestimmung von Na <sub>8</sub> [CoO <sub>3</sub> ](SO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub>	22
3.1.3	Beschreibung der Kristallstruktur von Na <sub>8</sub> [CoO <sub>3</sub> ](SO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub>	23
3.1.4	MAPLE-Berechnung an Na <sub>8</sub> [CoO <sub>3</sub> ](SO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub>	29
3.1.5	Spektroskopie an Na <sub>8</sub> [CoO <sub>3</sub> ](SO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub>	31
3.1.6	Magnetische Untersuchungen an Na <sub>8</sub> [CoO <sub>3</sub> ](SO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub>	34
<b>3.2</b>	<b>Na<sub>3</sub>FeO<sub>3</sub></b>	<b>35</b>
3.2.1	Kristallstruktur von Na <sub>3</sub> FeO <sub>3</sub>	35
3.2.2	Beschreibung der Kristallstruktur von Na <sub>3</sub> FeO <sub>3</sub>	36
3.2.3	MAPLE-Berechnung an Na <sub>3</sub> FeO <sub>3</sub>	40
3.2.4	Darstellung von Na <sub>3</sub> FeO <sub>3</sub> / Reaktivität im System Na/ Fe/ O	40
<b>3.3</b>	<b>Na<sub>10</sub>[MnO<sub>3</sub>][Mn<sub>3</sub>O<sub>6</sub>]</b>	<b>46</b>
3.3.1	Darstellung von Na <sub>10</sub> [MnO <sub>3</sub> ][Mn <sub>3</sub> O <sub>6</sub> ]	46
3.3.2	Kristallstrukturbestimmung von Na <sub>10</sub> [MnO <sub>3</sub> ][Mn <sub>3</sub> O <sub>6</sub> ]	47
3.3.3	Beschreibung der Kristallstruktur von Na <sub>10</sub> [MnO <sub>3</sub> ][Mn <sub>3</sub> O <sub>6</sub> ]	50
3.3.4	MAPLE-Berechnung an Na <sub>10</sub> [MnO <sub>3</sub> ][Mn <sub>3</sub> O <sub>6</sub> ]	59
3.3.5	Vergleich der isotypen Verbindungen Na <sub>10</sub> [MO <sub>3</sub> ][M <sub>3</sub> O <sub>6</sub> ] mit M = Mn, Fe, Zn, mit Na <sub>10</sub> Co <sub>4</sub> O <sub>9</sub>	63

---

<b>3.4</b>	<b>Eine durch <math>\text{Re}^{4+}</math> stabilisierte Modifikation von <math>\text{Na}_5\text{ReO}_6</math></b>	<b>71</b>
3.4.1	Darstellung von $\text{Na}_5\text{ReO}_6$	72
3.4.2	Kristallstrukturbestimmung von $\text{Na}_5\text{ReO}_6$	73
3.4.3	Vergleich der Kristallstruktur der neuen Modifikation von $\text{Na}_5\text{ReO}_6$ (Fddd) mit der bekannten Modifikation von $\text{Na}_5\text{ReO}_6$ (C2/m)	76
3.4.4	Spektroskopie an $\text{Na}_5\text{ReO}_6$ : $\text{Re}^{4+}$ (Fddd)	80
3.4.5	Topotaktische Reaktion von $\text{Na}_5\text{ReO}_6$ zu $\text{Na}_2\text{ReO}_3$ und $\text{Na}_3\text{ReO}_5$	82
3.4.6	MAPLE-Berechnung an $\text{Na}_5\text{ReO}_6$ (Fddd)	91
<b>3.5</b>	<b><math>\text{Na}_2\text{ReO}_3</math></b>	<b>93</b>
3.5.1	Darstellung von $\text{Na}_2\text{ReO}_3$	94
3.5.2	Kristallstrukturbestimmung von $\text{Na}_2\text{ReO}_3$	94
3.5.3	Beschreibung der Kristallstruktur von $\text{Na}_2\text{ReO}_3$	100
3.5.4	Vergleich der Kristallstruktur von $\text{Na}_2\text{ReO}_3$ mit den Strukturen von $\text{MoS}_2$ und $\text{Na}_2\text{SO}_3$	104
3.5.5	Spektroskopie an $\text{Na}_2\text{ReO}_3$	107
3.5.6	Extended-Hückel-Rechnungen für $\text{Na}_2\text{ReO}_3$	110
<b>3.6</b>	<b>Reaktivität</b>	<b>114</b>
3.6.1	Untersuchungen an „frühen“ Übergangsmetallen	115
3.6.2	Untersuchungen zur Modifizierung des anionischen Teils $(\text{X})_c$ in Verbindungen des Typs $\text{A}_a[\text{MO}_b](\text{X})_c$	119
3.6.3	Untersuchungen zur Modifikation des kationischen Teils A in Verbindungen des Typs $\text{A}_a[\text{MO}_b](\text{X})_c$	122
3.6.4	Varianten des Supertetraeders $\text{Na}_{26}\text{Mn}_{39}\text{O}_{55}$ mit anderen Übergangsmetallen	125
<b>4</b>	<b>Zusammenfassung</b>	<b>128</b>
<b>5</b>	<b>Literatur</b>	<b>132</b>
<b>6</b>	<b>Anhang</b>	<b>139</b>

# 1 Einleitung

Erste Untersuchungen zur Reaktivität von 3d- Übergangsmetallen mit Alkalimetalloxiden, -sulfaten und -sulfiden sind bereits von E. J. Kohlmeyer et al. [1] durchgeführt worden. Aus den Arbeiten von R. Hoppe et al. [2, 3, 4] ist eine große Zahl alkalimetallreicher Oxide der „späten“ 3d- Übergangsmetalle (Fe, Co, Ni, Cu) bekannt. In den Verbindungen der Oxidationsstufen +3 bis teilweise +6 findet man hauptsächlich von Sauerstoff tetraedrisch bzw. oktaedrisch umgebene Übergangsmetallkationen, wobei die Koordinationspolyeder häufig verknüpft vorliegen. Sehr wenig untersucht sind jedoch bisher die alkalimetallreichen Oxoverbindungen der 3d- Übergangsmetalle in niedrigen Oxidationsstufen. Aus der Chemie in Lösung, beispielsweise in Wasser, ist hinreichend bekannt, dass das Übergangsmetallkation in Oxoverbindungen stets sphärisch von einer sterisch maximal möglichen Anzahl an Liganden koordiniert wird, z.B.  $\text{CuSO}_4 \cdot 5 \text{H}_2\text{O}$  oder  $\text{FeSO}_4 \cdot 7 \text{H}_2\text{O} = [\text{Fe}(\text{OH}_2)_6](\text{SO}_4)(\text{H}_2\text{O})$ .

In den alkalimetallreichen Oxiden der späten 3d- Übergangsmetalle in niedrigen Oxidationsstufen werden jedoch ungewöhnlich kleine Koordinationszahlen beobachtet. So findet man in den Verbindungen der Zusammensetzung  $\text{A}_3[\text{M}^{\text{I}}\text{O}_2]$  linear koordinierte [3, 5-11], und in den Verbindungen des Typs  $\text{Na}_4[\text{M}^{\text{II}}\text{O}_3]$  trigonal-planar [12, 13] umgebene Übergangsmetallkationen. Solche Verbindungen können als „koordinativ ungesättigt“ bezeichnet werden. Es stellte sich die Frage, ob die Koordinationszahl des Übergangsmetallkations durch ein zusätzliches Angebot von komplexen Oxoanionen, z.B.  $(\text{SO}_4)^{2-}$ ,  $(\text{CO}_3)^{2-}$   $(\text{OH})^-$ , oder  $(\text{S})^{2-}$ , erhöht werden kann. Die bisher auf diesem Gebiet erhaltenen Ergebnisse zeigen jedoch, dass die komplexen Oxoanionen zwar in die Struktur eingebaut werden, aber weiterhin isoliert vorliegen. Das heißt sie koordinieren nicht an das Übergangsmetallkation, dessen lineare bzw. trigonal-planare Koordination bestehen bleibt. Aus Arbeiten von A. Möller et al. sind Beispiele für den Erhalt der linearen Koordination in den Verbindungen  $\text{Na}_5[\text{MO}_2](\text{X})$  (mit  $\text{X} = \text{CO}_3^{2-}$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$  und  $\text{S}^{2-}$  und  $\text{M} = \text{Co}, \text{Ni}, \text{Cu}$ ) [14] bekannt. In der vorliegenden Arbeit wurde die Fragestellung behandelt, ob auch die „frühen“ Übergangsmetalle Verbindungen dieser Art ausbilden. Dazu wurden die Elemente Sc, Ti, V, Cr, Mn und Fe entsprechend umgesetzt.

Bei diesen Reaktionen bauen sich jedoch die komplexen Oxoanionen nicht in die Struktur ein, sondern das zugegebene  $\text{A}_2\text{X}$  bzw.  $\text{AOH}$  (mit  $\text{A} = \text{Na}$  und  $\text{X} = \text{CO}_3^{2-}$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$  und  $\text{S}^{2-}$ ) wirkt als Mineralisator. Der Einsatz solcher Mineralisatoren ermöglicht nun den Zugang zu neuen, ternären Alkalimetalloxiden, die sich aus der direkten Umsetzung der binären Oxide nicht

darstellen lassen. Unter diesem Gesichtspunkt sollten Umsetzungen mit den Übergangsmetallen Mn und Fe untersucht werden.

Im System  $\text{Na}_2\text{O}/\text{FeO}/\text{Fe}_2\text{O}_3$  wurden systematische Untersuchungen zum Reaktionsverlauf bei der Bildung von Alkalimetall-oxoferraten durchgeführt. Insbesondere sollte der Frage nachgegangen werden, nach welchem Mechanismus die Bildung des neu dargestellten  $\text{Na}_3\text{FeO}_3$  vorgeht, da eine direkte Synthese aus den binären Oxiden, im Gegensatz zu den ebenfalls entstehenden Verbindungen  $\text{Na}_{14}\text{Fe}_6\text{O}_{16}$  und  $\text{Na}_8\text{Fe}_2\text{O}_7$  nicht gelingt.

Der Einsatz von Mineralisatoren verspricht auch den Zugang zu bisher nicht strukturell charakterisierten reduzierten Alkalirhenaten. Ausgehend von den Arbeiten von I. und W. Noddack, W. Klemm und R. Hoppe et al. [16-19] wurden systematische Untersuchungen zur Darstellung von ternären Alkalirhenaten durchgeführt. Insbesondere wurden hier auch die Elemente Nb, Ta und Mo unter analogen Bedingungen umgesetzt.

Darüber hinaus wurde der Frage nachgegangen, ob Varianten der kürzlich von P. Amann und A. Möller dargestellten und strukturell untersuchten Verbindung  $\text{Na}_{26}\text{Mn}_{39}\text{O}_{55}$  mit anderen Übergangsmetallen dargestellt werden können.

## 2 Allgemeiner Teil

### 2.1 Arbeiten unter inerten Bedingungen

Aufgrund der Hydrolyseempfindlichkeit der eingesetzten Edukte und der entstehenden Produkte ist es notwendig, alle Arbeiten unter Argon-Schutzgas durchzuführen. Die Präparation der Proben erfolgt in einem Handschuhkasten der Firma Braun (vgl. Tab. 2.6.2), bei dem das verwendete Argon mit Hilfe von Molekularsieb und einem Kupferkatalysator vor dem Einströmen in den Handschuhkasten von Sauerstoff- und Wasserspuren befreit wird. Eine Umwälzanlage gewährleistet, dass auch das Argon im Handschuhkasten kontinuierlich getrocknet und von Sauerstoff freigehalten wird. Anhand von eingebauten Analysatoren kann die Atmosphäre im Handschuhkasten stetig kontrolliert werden. Im Regelbetrieb liegen Konzentrationen von unter 1 ppm O<sub>2</sub> und H<sub>2</sub>O vor. Pulvermenge der Edukte werden mit einer Präzisionswaage (Sartorius) im Handschuhkasten eingewogen, in Achatreischalen innig verrieben und in verschließbare Reaktionscontainer gebracht, die je nach Umsetzung aus Silber, Eisen oder Kupfer in Eigenbau hergestellt werden. Zum Schutz vor Oxidation werden die verschlossenen Metallcontainer unter Argon oder Vakuum mit Kieselglas ummantelt. Hierfür wird eine Schutzgasapparatur verwendet, bei der die einseitig abgeschmolzenen Kieselglasrohre abwechselnd über eine Drehschieberölpumpe evakuiert oder mit Argon geflutet werden können. Das hierfür verwendete Argon wird über vier Trockentürme vorgetrocknet, die mit Silicagel, Kaliumhydroxid, Molekularsieb und Phosphorpentoxid auf Bimsstein gefüllt sind. Anschließend wird der getrocknete Argonstrom durch ein mit Titanschwamm gefülltes Kieselglasrohr geleitet, das in einen Röhrenofen eingebaut ist, der eine Temperatur von 800°C besitzt, um letzte Spuren von Wasser und Sauerstoff zu entfernen. Die Umsetzungen werden in stehenden Röhrenöfen (Eigenbau) durchgeführt, die mehrere kieselglasummantelte Metallampullen fassen. Üblicherweise wird in einem Schritt auf 250°C aufgeheizt. Dann wird die Temperatur mit einer Rate von 50°C pro Tag bis zur Endtemperatur gesteigert, dort je nach gewünschtem Temperaturprogramm gehalten und anschließend ebenfalls mit 50°C pro Tag bis 250°C, dann in einem Schritt bis auf Raumtemperatur abgesenkt. Das Öffnen der Reaktionsgefäße erfolgt wiederum im Handschuhkasten, der mit einem Polarisationsmikroskop ausgestattet ist, um geeignete Einkristalle auszuwählen.

## 2.2 Strukturaufklärung anhand von Beugungsmethoden

Kristalline Materialien bestehen aus sich dreidimensional periodisch wiederholenden Anordnungen von Atomen. Diese dreidimensionale Anordnung verhält sich wie ein Gitter, an dem Beugung und Interferenz auftreten, wenn Strahlung mit einer Wellenlänge auftrifft, die den interatomaren Abständen vergleichbar ist. Maximale Beugungsintensität wird erreicht, wenn die Bragg'sche Gleichung erfüllt ist:

$$n\lambda = 2d_{hkl} \sin \theta \quad (2.1)$$

mit  $n$  = Beugungsordnung  
 $\lambda$  = eingestrahlte Wellenlänge  
 $d_{hkl}$  = Netzebenenabstand  
 $\theta$  = Bragg'scher Beugungswinkel

Als Grundlage der Strukturaufklärung gilt der von M. v. Laue, W. H. und W. L. Bragg aufgezeigte Zusammenhang zwischen der Intensität der beobachteten Maxima im Interferenzmuster und der Anordnung von Atomen im Kristallgitter:

$$I_o(hkl) \propto |F_o(hkl)|^2 \quad (2.2)$$

Da Röntgenstrahlen an den Elektronenwolken der Atome gebeugt werden, besteht ein enger Zusammenhang zwischen der Anzahl und Dichte der Elektronen und der Beugungsintensität. Dieser wird vom Atomformfaktor,  $f_i$ , für jedes Atom  $i$  beschrieben. Die gebeugten Strahlen aller Atome der Sorte  $i$ , die auf einer kristallographisch äquivalenten Position liegen, sind in Phase, während bei anderen kristallographischen Lagen eine Phasenverschiebung auftritt. Diese Phasenverschiebung kann in Abhängigkeit von den Koordinaten  $x_i$ ,  $y_i$  und  $z_i$  des Atoms  $i$  beschrieben werden. Summiert man die auftretenden koordinatenabhängigen Phasenverschiebungen aller Atome, so erhält man:

$$F'(hkl) = \sum_i f_i \exp\{2\pi i(hx_i + ky_i + lz_i)\} \quad (2.3)$$

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

Da sich die Atome im Kristallgitter in ständiger thermischer Bewegung befinden, muss auch diese thermische Schwingung im Strukturfaktor berücksichtigt werden, so dass sich mit der mittleren isotropen thermischen Auslenkung des Atoms  $i$  aus seiner Gleichgewichtslage,  $U_{iso,i}$  insgesamt ergibt:

$$F(hkl) = \sum_i f_i \exp\{2\pi i(hx_i + ky_i + lz_i)\} \exp\left(-8\pi^2 U_{iso,i} \frac{\sin^2 \theta}{\lambda^2}\right) \quad (2.4)$$

mit  $U_{iso,i} = \overline{u_i^2} =$  mittlere Abweichung der isotropen Verschiebung von der Gleichgewichtslage des Atoms  $i$

Betrachtet man die thermische Auslenkung anisotrop, so erhält man den folgenden Ausdruck, wobei der koordinatenabhängige Teil der Exponentialfunktion als „Phase“,  $\phi$ , zusammengefasst wird:

$$F(hkl) = \sum_i f_i \exp\{2\pi i(hx_i + ky_i + lz_i)\} \exp\left(-B_j \frac{\sin^2 \theta}{\lambda^2}\right) = \sum |F(hkl) \cdot \exp(i\phi)| \quad (2.5)$$

mit  $B_j =$  Debye-Waller-Temperaturfaktor des Atoms  $i$   
 $\theta =$  Bragg'scher Beugungswinkel  
 $|F(hkl)| =$  Strukturamplitude

Der äquivalente thermische Verschiebungsparameter [20],  $U_{eq}$ , findet in der Röntgenstrukturanalyse häufige Verwendung und hat die Form:

$$U_{eq} = \frac{1}{3} \left[ U_{11}(aa^*)^2 + U_{22}(bb^*)^2 + U_{33}(cc^*)^2 + 2U_{12}aba^*b^* \cos \gamma \right. \\ \left. + 2U_{13}aca^*c^* \cos \beta + 2U_{23}bcb^*c^* \cos \alpha \right] \quad [20]$$

Bei der Umrechnung der gemessenen Intensitäten in Amplituden nach (2.1) kann nur deren Betrag ermittelt werden, so dass die Phaseninformation und somit der direkte Zugang zu den Ortsparametern verloren geht. Die so genannten „Direkten Methoden“ liefern jedoch trotzdem einen möglichen Ansatz zur Strukturlösung.

## 2.2.1 Ansätze zur Strukturlösung aus Einkristalldaten

### 2.2.1.1 „Direkte Methoden“

Mit Hilfe der Fourierdarstellung können Aussagen über Phasenwinkel und Vorzeichen der Strukturamplituden aufgrund der beobachteten Reflexintensitäten getroffen werden. Hierbei wird auf statistische Gesetzmäßigkeiten zwischen Miller'schen Indizes zurückgegriffen. Vorschläge für Lageparameter werden mit Hilfe des Programms SHELXS-97 [21] erarbeitet. Im Rahmen dieses Vorschlages entsteht dann ein Lösungsansatz durch sukzessives Einlesen von Atomen, beginnend mit dem Schwersten.

### 2.2.1.2 Differenz-Fouriersynthese und Parameterverfeinerung

Nach der Ermittlung der Ortskoordinaten der schwersten Atome werden die Lagen weiterer Atome durch Differenz-Fouriersynthese festgelegt. Hierbei wird die berechnete Elektronendichte sukzessiv eingelesenen Atomen zugeordnet. Die Verfeinerung der Atomlagen und der Temperaturfaktoren erfolgt durch das Programm SHELXL-97 [22] nach der Methode der kleinsten Fehlerquadrate. Eine Abschätzung der Qualität eines Strukturmodells ist aufgrund von Gütefaktoren möglich. Der „R-Wert“ (Residual-Wert) ist definiert durch:

$$R = \frac{\sum \| |F(hkl)_{ber.}| - |F(hkl)_{beob.}| \|}{\sum |F(hkl)_{beob.}|} \quad (2.6)$$

Ein Wichtungsfaktor,  $w$ , berücksichtigt die Fehler bei der experimentellen Bestimmung der Intensitäten:

$$w = \frac{k}{\sigma^2 [F(hkl)]} \quad (2.7)$$

Insgesamt erhält man den „gewichteten“ R -Wert:

$$R_w = \frac{\sum \sqrt{w} \| |F(hkl)_{ber.}| - |F(hkl)_{beob.}| \|}{\sum \sqrt{w} |F(hkl)_{beob.}|} \quad (2.8)$$

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

$$goof = \frac{\sum w (I_{beob.} - I_{ber.})^2}{m - n} \quad (2.9)$$

mit  $m = \text{Zahl der Reflexe}$   
 $n = \text{Zahl der Parameter}$

### 2.2.1.3 Intensitätsmessungen an Einkristallen

Zur Aufnahme von Intensitätsdatensätzen werden geeignete Einkristalle im Argon-Handschuhkasten unter dem Polarisationsmikroskop ausgewählt und einzeln in Glaskapillaren geeigneten Durchmessers überführt, die mit Knetgummi verschlossen werden. Außerhalb des Handschuhkastens werden diese dann abgeschmolzen. Zur Qualitätskontrolle wird von den ausgewählten Kristallen eine stehende Laue-Aufnahme angefertigt.

Intensitätsmessungen von Röntgenstrahlen, die an Einkristallen gebeugt werden, tragen zur Aufklärung unbekannter Strukturen maßgebend bei. Sie werden mit Hilfe eines Imaging Plate Diffraction Systems (IPDS, Firma STOE & Cie.) durchgeführt. Im Gegensatz zu den herkömmlichen Einkristalldiffraktometern besitzt das IPDS eine Bildplatte (imaging plate), die aus einer Schicht Bariumbromidfluorid besteht, die mit zweiwertigem Europium dotiert ist ( $\text{BaBrF:Eu}^{2+}$ ). Die am Einkristall gebeugten Röntgenstrahlen treffen auf diese Schicht und versetzen die  $\text{Eu}^{2+}$ -Ionen in einen angeregten Zustand, in dem diese auch bleiben, bis die

Platte mit einem Helium/Neon-Laser ausgelesen wird. Der Laser regt diese  $\text{Eu}^{2+}$ -Ionen zur Photoemission an. Die so erhaltenen Intensitätswerte können direkt digital gespeichert und verarbeitet werden.

### **2.2.1 Pulverdiffraktometrie**

Die Röntgenpulverdiffraktometrie bedient sich der Tatsache, dass sich in einer mikrokristallinen Probe mit einer statistischen Orientierung der Kristallite stets genügend Individuen befinden, die zufällig so orientiert sind, dass für einige Netzebenenscharen die Bragg'sche Bedingung erfüllt ist. Im Rahmen einer Messung wird ein festgelegter Winkelbereich abgefahren, und der Detektor registriert die Intensität der Reflexe der zufällig in Reflexionsstellung befindlichen Kristallite in Form eines Peak-Profiles. Bei dem Detektor kann es sich um ein Scintillationszählrohr handeln, in neuerer Zeit sind jedoch Bildplatten wie in der Einkristalldiffraktometrie (IPDS) immer gebräuchlicher geworden. Die Auswertung der aufgenommenen Diffraktogramme erfolgt mit dem Programm WinXPOW [23], mit dem ein Datenbankvergleich, Gitterkonstantenverfeinerung und Simulation von theoretischen Diffraktogrammen aus Einkristalldaten möglich ist.

Die Probenvorbereitung erfolgt im Argon-Handschuhkasten. In einer Achatreibschale wird die Probe fein verrieben und in eine Glaskapillare (Durchmesser 0,2-0,3 mm) überführt, die an einer Trägerkonstruktion (Eigenbau) befestigt ist, damit die Kapillare außerhalb des Handschuhkastens unter Schutzgas abgeschmolzen werden kann.

## **2.3 Überprüfung der Kristallstruktur**

Ein aus Einkristalldaten bestimmtes Strukturmodell sollte stets durch entsprechende Ergebnisse weiterer Berechnungen und anderer Methoden untermauert werden, auch wenn man bei einem  $R_1$ -Wert unter 10% den Strukturvorschlag als richtig ansehen kann. Dazu gehören:

- Überprüfung interatomarer Abstände und Winkel
- Übereinstimmung des Volumens der Elementarzelle mit dem Volumen, das 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
- Infrarot- und Raman- Spektren
- UV-VIS- Spektren

### 2.3.1 Berechnung des Madelung-Anteils der Gitterenergie

Die Gitterenergie einer Verbindung setzt sich aus der Nullpunktenergie,  $E_0$ , die sich aus der Quantentheorie ergibt, der anziehenden Dispersionkraft (London'sche Kraft),  $E_D$ , der Abstoßungskraft (Born'sche Abstoßungsenergie),  $E_A$ , und der elektrostatischen Coulomb-Energie,  $E_C$ , zusammen:

$$\begin{aligned}
 E &= -N_A \sum (E_0 + E_D + E_A + E_C) \\
 &= -N_A \sum \left[ \left( \frac{9}{8} h \nu_{\max} \right) + (-C_{ij} r_{ij}^{-6}) + (B_{ij} \exp(-\alpha_{ij} r_{ij})) + \left( \frac{q_i q_j e^2}{4\pi \epsilon_0 r_{ij}} \right) \right] \quad (2.10)
 \end{aligned}$$

Bei ionischen Verbindungen macht aufgrund der starken elektrostatischen Wechselwirkungen die Coulomb-Energie den Hauptanteil der Gitterenergie aus. Hierbei spielt die Koordination des einzelnen Ions eine entscheidende Rolle. Sie geht in den Madelung-Faktor, MF ein, der zur Berechnung der Coulomb-Energie verwendet wird.

$$E = -N_A \sum \left( E_0 + E_A + E_D + \frac{MF \cdot f(z_i) \cdot e^2}{R_{KA} \cdot 4\pi \epsilon_0} \right) \quad (2.11)$$

mit  $MF$  = Madelung-Faktor

$f(z_i)$  = Funktion der Ladung der Ionen

$N_A$  = Avogadrozahl

$E$  = Elementarladung

$\epsilon_0$  = Dielektrizitätskonstante

$R_{KA}$  = kürzester Abstand zwischen einem Kation und einem Anion

Der Madelung-Faktor kann als Summe von Teilbeträgen (**p**artielle **M**adelung-**F**aktoren, *PMF*), die den verschiedenen Ionen in der Elementarzelle zugeordnet werden, betrachtet werden. Es gilt dann für Verbindungen des Typs  $A_mB_n$ :

$$MF(A_mB_n) = \sum_{j=1}^{j=j} m_j \cdot PMF(A_j) + \sum_{k=1}^{k=k} n_k \cdot PMF(B_k) \quad (2.12)$$

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 Wechselwirkungen eines einzelnen Ions mit allen anderen Ionen im Gitter ergibt den Madelunganteil der Gitterenergie. Summiert man die Madelunganteile aller Ionen, die in der Struktur vorhanden sind, so erhält man den Coulombanteil der Gitterenergie.

Die Berechnung des Madelunganteils der Gitterenergie (**M**adelung **P**art of **L**attice **E**nergy) erfolgt mit dem Programm MAPLE v.4.0 [24]. Diesem zugrunde liegt ein von R. Hoppe entwickeltes Konzept [25] zur Berechnung der Coulomb-Wechselwirkungen der einzelnen in einer Struktur vorkommenden Ionen.

Zunächst wird ein effektiver Ionenradius (**M**ean **E**ffective **I**onic **R**adius, MEFIR) berechnet [205], der sich aus dem fiktiven Ionenradius (**F**ictive **I**onic **R**adius), FIR ergibt. Der FIR ist definiert durch:

$$FIR(h \rightarrow i)_j = d(h \rightarrow i)_j \frac{R(h)}{R(h) + R(i)} \quad (2.13)$$

mit  $d(h \rightarrow i)$  = Abstand zwischen einem Atom der Sorte  $h$  und einem Atom der Sorte  $i$

$R(h)$  und  $R(i)$  = Ionenradien der Atome  $h$  und  $i$ ,

nach Shannon [26], bezogen auf  $r(O^{2-}) = 140$  pm bei 6-facher Koordination

Wählt man nun die Atome der Sorte  $h$  willkürlich als unveränderbare Referenzpunkte, so können die Abstände  $d(h \rightarrow i)$  mit größer werdendem Abstand kategorisiert werden, wobei  $d(h \rightarrow i)_1$  für den kürzesten Abstand steht. Anhand der Häufigkeit des jeweiligen Abstandes,  $n[d(h \rightarrow i)]$  lässt sich ein gewichteter mittlerer fiktiver Ionenradius,  ${}^1MEFIR$ , definieren [27]:

$${}^1MEFIR(h) = \frac{\sum_i \sum_{j=1}^{\infty} FIR(h \rightarrow i)_j \cdot n(h \rightarrow i)_j \cdot \exp \left[ 1 - \left( \frac{FIR(h \rightarrow i)_j}{FIR(h \rightarrow i)_1} \right)^6 \right]}{\sum_i \sum_{j=1}^{\infty} n(h \rightarrow i)_j \cdot \exp \left[ 1 - \left( \frac{FIR(h \rightarrow i)_j}{FIR(h \rightarrow i)_1} \right)^6 \right]} \quad (2.14)$$

Es zeigt sich, dass bereits bei der Berechnung der Gitterenergie einfacher Verbindungen, beispielsweise  $TiO_2$ , wo kurze O-O-Abstände vorliegen, die oben stehende Rechnung fehlerhaft ist [27]. Zur Korrektur zieht man iterative Methoden heran: Zunächst wird  ${}^1MEFIR$  für den kürzesten Abstand berechnet, anschließend eine Konvergenzreihe gebildet.

$${}^nMEFIR(h) = \frac{\sum_i \sum_{j=1}^{\infty} FIR(h \rightarrow i)_j \cdot n(h \rightarrow i)_j \cdot \exp \left[ 1 - \left( \frac{FIR(h \rightarrow i)_j}{{}^pMEFIR(h \rightarrow i)_1} \right)^6 \right]}{\sum_i \sum_{j=1}^{\infty} n(h \rightarrow i)_j \cdot \exp \left[ 1 - \left( \frac{FIR(h \rightarrow i)_j}{{}^pMEFIR(h \rightarrow i)_1} \right)^6 \right]} \quad (2.15)$$

mit  $p = 1$

$n = 2$

${}^nMEFIR(h) - {}^mMEFIR(h) \leq 0,001 \text{ \AA}$

$n = m + 1$

Entsprechend geht man bei der Bestimmung der effektiven Koordinationszahl (**E**ffective **C**oordination **N**umber,  $ECoN$ ) vor. Die Summe aller Beträge für  $ECoN$  ergibt die effektive Koordinationszahl. Diese kann mit dieser Methode auch gebrochene Werte annehmen.

$${}^1ECoN(h \rightarrow i) = \sum_i \sum_{j=1}^{\infty} n(h \rightarrow i)_j \cdot \exp \left[ 1 - \left( \frac{FIR(h \rightarrow i)_j}{{}^1MEFIR(h \rightarrow i)} \right)^6 \right] \quad (2.16)$$

$${}^nECoN(h \rightarrow i) = \sum_i \sum_{j=1}^{\infty} n(h \rightarrow i)_j \cdot \exp \left[ 1 - \left( \frac{FIR(h \rightarrow i)_j}{{}^nMEFIR(h \rightarrow i)} \right)^6 \right] \quad (2.17)$$

Ein Vergleich des so ermittelten Coulombanteils der Gitterenergie mit demjenigen Wert, der sich aus der Summe aus den binären Komponenten ergibt, erlaubt eine recht zuverlässige Überprüfung der Kristallstruktur aufgrund der energetischen Verhältnisse, da in ionischen Verbindungen der Hauptteil der Gitterenergie auf den Coulombanteil entfällt, und zusätzliche Beiträge zur Gitterenergie weitgehend vernachlässigt werden können. Die Abweichung bei ionischen Verbindungen, zum Beispiel bei Oxiden, bewegt sich im Bereich von 1-2 %. Dieses Vergleichsprinzip geht aus dem Born-Haber-Kreisprozess für die Berechnung thermodynamischer Größen hervor.

### 2.3.2 IR- und Ramanspektroskopie

Die IR-Spektroskopie beruht auf der Anregung von Schwingungen durch elektromagnetische Strahlung im infraroten Wellenlängenbereich. Sie wird verwendet, um einzelne Baugruppen in Festkörpern nachzuweisen, wobei quantenmechanisch begründet die Auswahlregel gilt, dass nur solche Baugruppen IR-aktiv sind, die bei der Anregung ihr Dipolmoment ändern.

Während bei der IR-Spektrometrie die Absorption der eingestrahlten Strahlung gemessen wird, untersucht man in der Raman-Spektroskopie Streustrahlung. Raman-aktiv sind Moleküle und Baueinheiten in Festkörpern, bei denen sich durch das eingestrahlte Licht die Polarisierbarkeit ändert.

Der mathematische Formalismus der Gruppentheorie ermöglicht es, die Anzahl der möglichen Schwingungen eines Moleküls zu ermitteln, sofern die vorliegende Symmetrie bekannt ist. Geht man vom isolierten Molekül zu Baugruppen im Festkörper über, so verwendet man anstelle der Auswahlregeln für das freie Molekül die der Punktlagensymmetrie (site symmetry), die aus Korrelationstabellen hervorgeht [28]. Dennoch ist es nicht möglich, das Auftreten von Banden vollständig vorherzusagen, da die auftretenden Intensitäten von Übergangswahrscheinlichkeiten bestimmt sind und außerdem Überlagerungen auftreten. Üblicherweise vergleicht man daher die gemessenen Spektren mit Spektren bekannter Verbindungen [29].

Zur Aufnahme von IR-Spektren werden im Handschuhkasten etwa 5 mg der Probensubstanz mit 3 Spatelspitzen getrocknetem Kaliumbromid in einer Achatreibschale 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. Die Messungen werden in einer evakuierten Probenkammer ( $< 10^{-3}$  mbar) im MIR-Wellenlängenbereich von 400 bis  $7000\text{ cm}^{-1}$  bei Raumtemperatur aufgenommen. Für Aufnahmen im FIR-Bereich ( $500$  bis  $10\text{ cm}^{-1}$ ) wird die Probensubstanz mit trockenem PE verrieben und bei einem Druck von 5 Tonnen zu einem Pressling verarbeitet.

Zur Aufnahme von Raman-Spektren werden etwa 20 mg der Probe im Handschuhkasten in ein einseitig abgeschmolzenes Glasröhrchen (Innendurchmesser etwa 1,5 mm) gebracht, mit Knetgummi verschlossen und außerhalb des Handschuhkastens abgeschmolzen.

### 2.3.3 UV-VIS- Spektroskopie

Trifft Strahlung mit geeigneter Frequenz auf ein Molekül oder eine Baugruppe im Festkörper im 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, Abb. 2.3.1. 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 (in Abb. 2.3.1 durch + und - verdeutlicht) führt zu  $C_{3v}$ -Symmetrie.

So können Aussagen über die relative Stabilität von gleichartigen Baugruppen aus unterschiedlichen Atomen gemacht werden.

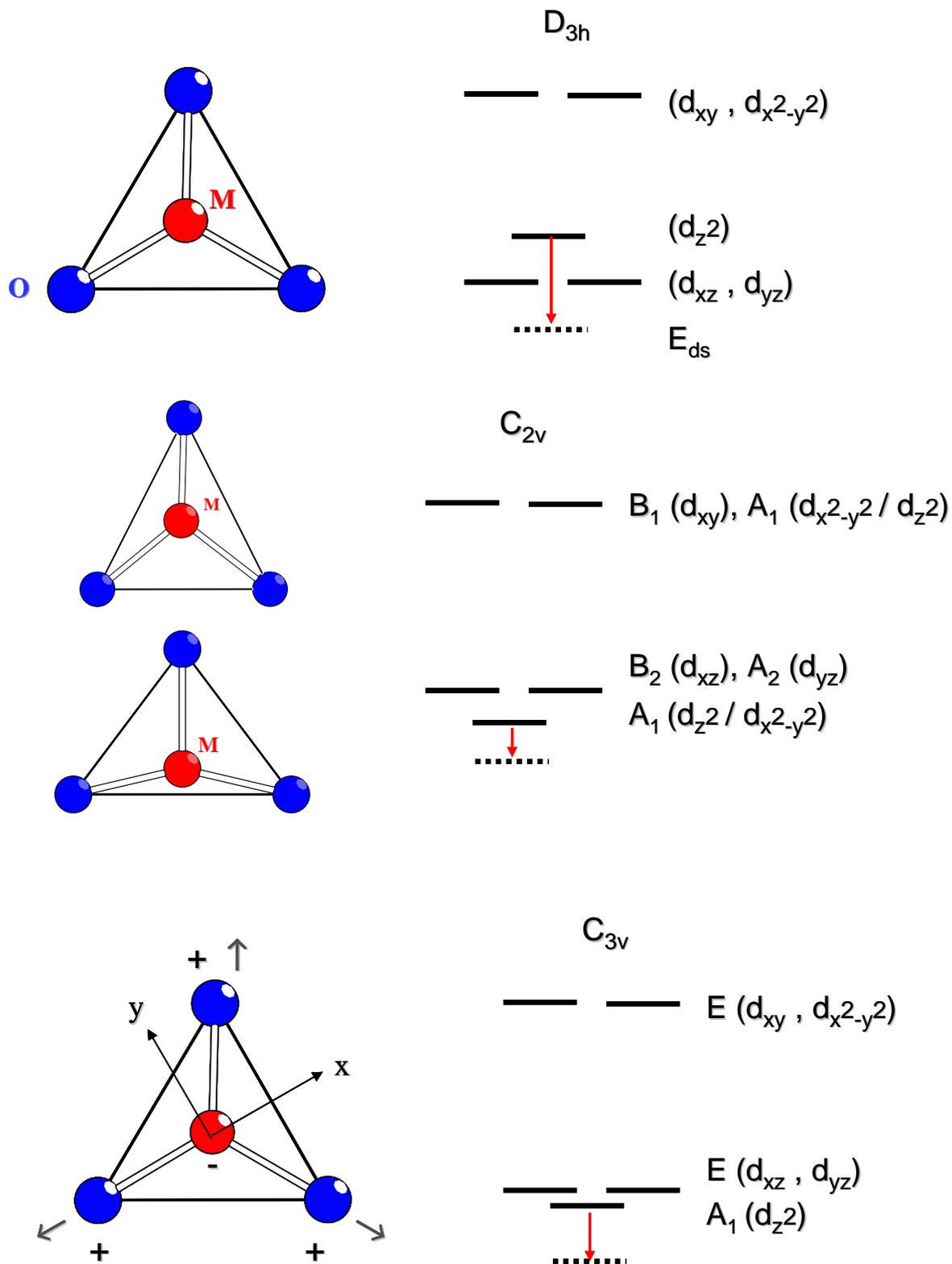


Abb. 2.3.1

Ligandenfeldaufspaltung für eine trigonal-planare Einheit mit  $D_{3h}$ -Symmetrie, für verzerrt trigonal-planare Varianten mit  $C_{2v}$ -Symmetrie und für eine nicht planare Variante mit  $C_{3v}$ -Symmetrie

Zur Aufnahme von Absorptionsspektren im Wellenlängenbereich von 25000 bis 4000  $\text{cm}^{-1}$  werden im Handschuhkasten etwa 5 mg der Probensubstanz mit 3 Spatelspitzen getrocknetem Kaliumbromid in einer Achatreibschale 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.

## 2.4 Magnetische Messungen

### 2.4.1 SQUID-Magnetometer

Das **S**uperconducting **Q**uantum **I**nterference **D**evice (SQUID) ist das empfindlichste Gerät zur Messung magnetischer Felder. Es enthält mehrere verschiedene supraleitende Bauelemente: Ein supraleitender Magnet erzeugt ein sehr gleichmäßiges Magnetfeld, supraleitende Detektionsschleifen koppeln induktiv mit der Probe und das Ganze wird durch einen supraleitenden Magneten abgeschirmt. Die Messungen werden durchgeführt, indem die Probe durch die Detektionsschleifen geführt wird, die mit den Verbindungsdrähten und der SQUID-input-Schleife einen supraleitenden Kreis bilden. Durch das magnetische Moment der Probe wird in den Detektionsschleifen ein Strom induziert. Jede Veränderung führt zu einer Veränderung im Kreis des Suprastromes, so dass diese mit einer Genauigkeit bis auf ein Flussquantum genau bestimmt werden kann.

Das magnetische Moment einer Probe steht mit dem angelegten homogenen Feld im Zusammenhang:

$$M = \chi H \tag{2.18}$$

mit  $M$  = molares magnetisches Moment  
 $\chi$  = magnetische Suszeptibilität  
 $H$  = homogenes Magnetfeld

Nach dem Curie-Gesetz gilt für einen Paramagneten die Gleichung:

$$\chi = \frac{C}{T} = \frac{Ng^2\beta^2}{3kT} S(S+1) \quad (2.19)$$

mit  $N =$  Avogadrozahl  
 $\beta =$  elektronisches Bohr-Magneton  
 $g =$  g-Faktor des Elektrons  
 $S =$  Spin  
 $k =$  Boltzmannkonstante

Trägt man  $\chi T$  gegen  $T$  auf, so erhält man für einen Curie-Paramagneten eine horizontale Gerade.

Etwa 20 mg der Probe werden im Handschuhkasten in einer Achatreibrschale fein verrieben und zwischen zwei Wattepfropfen mittig in einen Plastikstrohhalm gebracht, der mit einem Ansatzstück für den Probenhalter versehen wird. Mittels eines Shuttlegefäßes wird die Probe unter Argon an die Apparatur gebracht, anschließend schnell darin befestigt und die Probenkammer sofort evakuiert.

## 2.5 Untersuchungen der elektronischen Struktur

Bindungsverhältnisse in einem Molekül lassen sich am exaktesten mit der Molekülorbitaltheorie beschreiben. Orbitale werden mathematisch als stehende Wellen betrachtet, für die sich eine Wellenfunktion  $\psi$  formulieren lässt. Linearkombinationen der Wellenfunktionen von Atomorbitalen führen zu Wellenfunktionen von Molekülorbitalen. Zur Berechnung der Wellenfunktion für die Bindung zwischen zwei verschiedenen Atomen gehen die Funktionen der Atome mit den verschiedenen Koeffizienten  $c_1$  und  $c_2$  ein:

$$\psi_1 = c_1 \chi_1 + c_2 \chi_2 \quad (2.20a)$$

$$\psi_2 = c_2 \chi_1 + c_1 \chi_2 \quad (2.20b)$$

Die Aufenthaltswahrscheinlichkeit eines Elektrons ist gegeben durch  $\psi^2$  und muss über den gesamten Raum integriert = 1 sein.

$$1 = \int \psi_1^2 dv = \int |c_1 \chi_1 + c_2 \chi_2|^2 dv = c_1^2 + c_2^2 + 2c_1 c_2 S_{12} \quad (2.21a)$$

$$1 = \int \psi_2^2 dv = \int |c_2 \chi_1 + c_1 \chi_2|^2 dv = c_1^2 + c_2^2 - 2c_1 c_2 S_{12} \quad (2.21b)$$

mit  $S_{12}$  = Überlappungsintegral zwischen  $\chi_1$  und  $\chi_2$

$2c_1 c_2 S_{12}$  = Überlappungspopulation, Ausdruck für die Wechselwirkung zwischen den Atomen

$c_1$  und  $c_2$  = Anteile, die den Atomen 1 und 2 zugeordnet werden können

Die Überlappungspopulation ist für  $\psi_1$  positiv, das heißt es liegen bindende Wechselwirkungen vor. Für  $\psi_2$  ist der Ausdruck negativ, das heißt es liegen antibindende Wechselwirkungen vor. Die Summe über alle Überlappungspopulationen, die Mulliken-Überlappungspopulation, ermöglicht Aussagen über die Bindungsstärke im Molekül.

In einem Festkörper muss die Gesamtheit der Molekülorbitale für alle beteiligten Atome betrachtet werden, was im Rahmen der Bändertheorie geschieht. Die Überlegungen beruhen auf einer Darstellung von R. Hoffmann [30] und gehen zunächst von einer linearen Kette von  $N+1$  äquidistanten Wasserstoffatomen aus. Entsprechend der Anzahl der Atome bestehen unterschiedliche Schwingungszustände, die realisiert werden können. Hierzu trägt jedes Atom bei, und für die Wellenfunktion (Bloch-Funktion) gilt:

$$\psi_k = \sum_{n=0}^N \chi_n \cos nka \quad (2.22)$$

mit  $a$  = Abstand zwischen den Wasserstoffatomen

$n$  = n-tes Wasserstoffatom

$k = \frac{\pi k'}{Na}$ , wobei  $k'$  = Zahl der Schwingungsnoden (Knoten in der Kette)

$\chi_n$  = Funktion des Atoms  $n$

Zu jedem  $\psi_k$  gehört ein definierter Energiebetrag. Die Differenz zwischen dem höchsten und dem niedrigsten einer Wellenfunktion zugeordneten Energiebetrag ist die Bandbreite. Je stärker die Überlappung der Atomorbitale desto größer die Bandbreite. Die Bandstruktur ist die Energie als Funktion von  $k$ , wobei die Energieniveaus nicht äquidistant im Band vorliegen. Die Dichte der Abfolge der Energieniveaus ist die Zustandsdichte, DOS (**d**ensity of

states). Für die Untersuchung von Bindungszuständen in einem Festkörper hat R. Hoffmann die Kristall-Orbital-Überlappungspopulation, COOP (crystal orbital overlap population), definiert. In diese gehen sämtliche Zustände über die Mulliken-Überlappungspopulation,  $2c_i c_j S_{ij}$  ein. Bei der Betrachtung der Wechselwirkungen benachbarter Atomorbitale erhält man unter Berücksichtigung der zugehörigen Zustandsdichten ein COOP-Diagramm. Darin sind insgesamt bindende Überlappungspopulationen nach links (+) und insgesamt antibindende nach rechts (-) aufgetragen. Trägt man das Fermi-Niveau ein, so kann man anhand eines Vergleichs der Flächen, die von der Kurve unterhalb des Fermi-Niveaus eingeschlossen werden, Aussagen zu den Bindungsverhältnissen machen [31].

## 2.6 Materialien und Geräte

In den folgenden Tabellen 2.6.1, 2.6.2 und 2.6.3 sind Angaben zu den verwendeten Computerprogrammen, Geräten und Substanzen aufgelistet.

**Tabelle 2.6.1** Verwendete Computerprogramme

Programm	Verwendung
SHELXS-97 [21]	Kristallstrukturbestimmung, Strukturvorschlag durch „Direkte Methoden“
SHELXL-97 [22]	Kristallstrukturverfeinerung, Basis: $F^2$ -Werte, Methode der kleinsten Fehlerquadrate
STOE WinXPOW 1.07 [23]	Auswertung von Pulverdiffraktogrammen (Datenbankvergleich, Indizierung, Verfeinerung von Gitterparametern, Simulation von theoretischen Diffraktogrammen)
MAPLE 4.0 [24]	Berechnung des Madelunganteils der Gitterenergie, ECoN-, MEFIR- und MAPLE-Werte aus Strukturparametern
X-SHAPE [32]	Kristallgestaltoptimierung, Absorptionskorrektur
X-RED [33]	Datenreduktion der Einkristalldiffraktometerdaten

PLATON [34]	Darstellung von Differenzfourierkarten
Diamond 2.1c [35]	Bildliche Darstellung von Kristallstrukturen

**Tabelle 2.6.2** Verwendete Geräte

Gerät	Modell und Hersteller
Argon-Handschuhkasten	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
UV-VIS-Spektrometer	CARY 05E, Fa. Varian, Palo Alto, CA., USA
SQUID	Fa. Cryogenic
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 2.6.3** Verwendete Substanzen

Substanz	Bezugsquelle
Ni-Stab	Good Fellow, Cambridge, UK
Fe-Stab	Good Fellow, Cambridge, UK
Ag-Stab	Degussa, Hanau, D
Cu-Rohr	Dörrenhaus, Köln, D
Sc-Destillatbrocken	Lot GG/ 18, aus vorhandenen Beständen
Ti-Pulver	Fluka, Buchs, CH
Ti-Plättchen	ChemPur, Karlsruhe, D
V-Pulver	Aldrich, Milwaukee, WI, USA
Cr-Pulver	Ventron, Karlsruhe, 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	Good Fellow, Cambridge, UK
Ni-Plättchen (aus Stab, s.o.)	Good Fellow, Cambridge, UK
Nb-Pulver	Starck, Goslar, D
Ta-Pulver	Johnson Matthey, Karlsruhe, D
Mo-Pulver	Riedel-de-Haën, Seelze, D
W-Pulver	Riedel-de-Haën, Seelze, D
Re-Pulver	Aldrich, Milwaukee, WI, USA
Ga	Aldrich, Milwaukee, WI, USA
CuO	Riedel-de-Haën, Seelze, D
Cu <sub>2</sub> O	Aldrich, Milwaukee, WI, USA
CdO	Aldrich, Milwaukee, WI, USA
NaOH	Merck, Darmstadt, D
Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	Merck, Darmstadt, D
Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	Merck, Darmstadt, D
Na <sub>2</sub> O	Aldrich, Milwaukee, WI, USA
Na <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	Riedel-de-Haën, Seelze, D
KO <sub>2</sub>	eigene Darstellung durch direkte Oxidation mit O <sub>2</sub>
K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	Merck, Darmstadt, D
K <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	Merck, Darmstadt, D
KBr (FT-IR grade)	Aldrich, Milwaukee, WI, USA
KOH	Merck, Darmstadt, D
Li <sub>2</sub> O	Aldrich, Milwaukee, WI, USA
Li <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	Aldrich, Milwaukee, WI, USA
Rb <sub>2</sub> O	Riedel-de-Haën, Seelze, D
Rb <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	Riedel-de-Haën, Seelze, D
Cs <sub>2</sub> O	eigene Darstellung durch direkte Oxidation mit O <sub>2</sub>
Cs <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	Johnson Matthey, Karlsruhe, D
SiO <sub>2</sub>	Merck, Darmstadt, D
Argon	Linde, Hannover, D

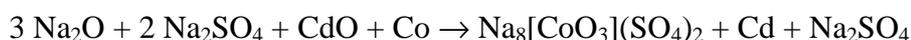
## 3 Spezieller Teil

### 3.1 $\text{Na}_8[\text{CoO}_3](\text{SO}_4)_2$

Es sind zahlreiche alkalimetallreiche Oxocobaltate(II) mit trigonal-planarer Koordination am Übergangsmetallkation bekannt, beispielsweise  $\text{Na}_4\text{CoO}_3$  [36],  $\text{Na}_{10}\text{Co}_4\text{O}_9$  [37] oder das quaternäre Oxocobaltat(II),  $\text{K}_2\text{Na}_4\text{Co}_2\text{O}_5$  [38]. Mit  $\text{Na}_8[\text{CoO}_3](\text{SO}_4)_2$  ist es erstmals gelungen, ein Oxocobaltat(II)-sulfat darzustellen, das Sulfateinheiten enthält, die isoliert von einer trigonal-planaren  $[\text{CoO}_3]$ -Einheit in der Struktur vorliegen. Dies ist insofern ungewöhnlich, da die trigonal-planare Koordinationssphäre am Cobaltion als „ungesättigt“ angesehen werden kann. Insbesondere von den Komplexverbindungen des  $\text{Co}^{2+}$  in wässriger Lösung kennt man zahlreiche Sulfato-Komplexe mit oktaedrischer Koordination. An  $\text{Na}_8[\text{CoO}_3](\text{SO}_4)_2$  als erstem natriumreichem Oxocobaltat(II) mit voneinander isoliert vorliegenden  $[\text{CoO}_3]$ -Einheiten und  $[\text{SO}_4]$ -Einheiten wurden spektroskopische und magnetische Untersuchungen durchgeführt und im Rahmen des Angular-Overlap-Modells [41] diskutiert.

#### 3.1.1 Darstellung von $\text{Na}_8[\text{CoO}_3](\text{SO}_4)_2$

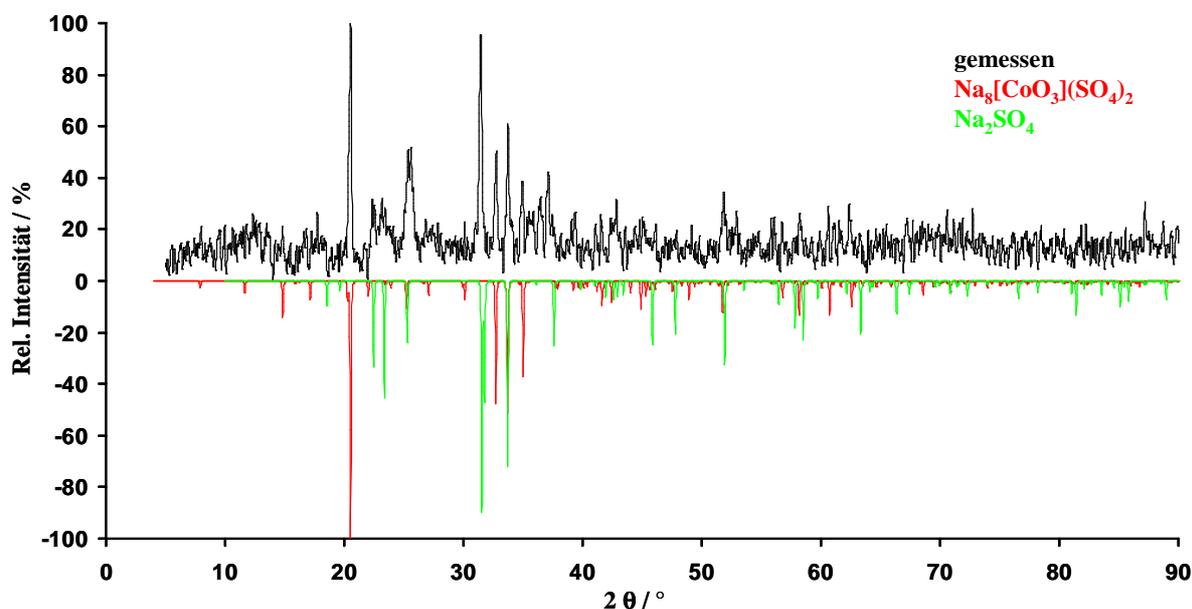
Die oben genannte Verbindung wurde durch Oxidation von metallischem Cobalt mit CdO in Gegenwart von  $\text{Na}_2\text{O}$  und getrocknetem und entgastem  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  in einer kieselglasummantelten Silberampulle erhalten. Hierzu wurden die im Verhältnis 3: 2: 1: 1 eingewogenen Substanzgemenge in einer Achatreibschale im Argon-Handschuhkasten innig verrieben und in eine Silberampulle gebracht, die mit einem Deckel verschlossen wurde. Anschließend wurde die Silberampulle unter Argon mit Kieselglas ummantelt und in einem stehenden Röhrenofen in einem Schritt auf  $250^\circ\text{C}$ , dann mit  $50^\circ\text{C}$  pro Tag auf  $550^\circ\text{C}$  aufgeheizt. Diese Temperatur wurde 15 Tage gehalten, dann mit  $50^\circ\text{C}$  pro Tag auf  $250^\circ\text{C}$ , schließlich in einem Schritt auf Raumtemperatur abgekühlt. Es kann die folgende nichtstöchiometrische Reaktionsgleichung zugrunde gelegt werden:



Hierbei wirkt CdO als Oxidationsmittel, und das entstehende elementare Cd wird durch Sublimation von den Produkten abgetrennt.  $\text{Na}_8[\text{CoO}_3](\text{SO}_4)_2$  entsteht in Form von sehr feuchtigkeitsempfindlichen, roten, transparenten Einkristallen, die unter polarisiertem Licht Dichroismus nach grün zeigen.

### 3.1.2 Kristallstrukturbestimmung von $\text{Na}_8[\text{CoO}_3](\text{SO}_4)_2$

Mit Hilfe von direkten Methoden und Differenzfouriersynthesen konnte die Struktur von  $\text{Na}_8[\text{CoO}_3](\text{SO}_4)_2$  sowohl für eine Messung bei Raumtemperatur als auch für eine Messung bei 170 K in der Raumgruppe  $\text{Cmcm}$  gelöst werden. Die Parameter der Röntgenstrukturanalyse sind in Tabelle 3.1.1 aufgeführt. Der Vergleich des gemessenen Pulverdiffraktogrammes mit den aus Einkristalldaten simulierten Diffraktogrammen von  $\text{Na}_8[\text{CoO}_3](\text{SO}_4)_2$  und dem Edukt  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  [39] ist in Abb. 3.1.1 dargestellt.



**Abb. 3.1.1**

Vergleich des gemessenen Pulverdiffraktogramms (Cu  $K\alpha$ -Strahlung) mit aus Einkristalldaten simulierten Diffraktogrammen von  $\text{Na}_8[\text{CoO}_3](\text{SO}_4)_2$  und dem Edukt  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  [39]

**Tab. 3.1.1** Kristallographische Daten für  $\text{Na}_8[\text{CoO}_3](\text{SO}_4)_2$ 

	<b>298 K</b>	<b>170K</b>
Kristallsystem	orthorhombisch	orthorhombisch
Raumgruppe	Cmcm (Nr. 63)	Cmcm (Nr. 63)
Gitterkonstanten / pm		
Einkristalldaten	a = 808,8(4)	a = 806,88(9)
(Mo $K\alpha$ -Strahlung)	b = 2250,8(9)	b = 2232,1(3)
	c = 711,4(2)	c = 705,97(9)
Pulverdaten		
(Cu $K\alpha$ -Strahlung)	a = 810,7(1)	
	b = 2256,0(9)	
	c = 708,8(2)	
Formeleinheiten/Elementarzelle	4	4
F(000)	940,0	919,6
linearer Absorptionskoeffizient	1,96 mm <sup>-1</sup>	3,02 mm <sup>-1</sup>
Kristallform,-farbe		plättchenförmig, rot-transparent
Diffraktometer	IPDS I (Fa. Stoe & Cie)	IPDS II (Fa. Stoe & Cie)
	-10 ≤ h ≤ 10;	-10 ≤ h ≤ 10;
	-29 ≤ k ≤ 29;	-29 ≤ k ≤ 29;
Meßbereich	-9 ≤ l ≤ 9;	-9 ≤ l ≤ 9;
	2θ <sub>max</sub> = 55,96°	2θ <sub>max</sub> = 56°
symmetrieunabhängige Reflexe	896 von 7576 gemessenen	889 von 15081 gemessenen
Programme	SHELXS-97 [21], SHELXL-97 [22], WinXPOW [23]	
Absorptionskorrektur	numerisch, X-Shape [32], X-Red [33]	
Lösungsverfahren	Direkte Methoden	
Parameterverfeinerung	full-matrix least squares	
Anzahl freier Parameter	77	78
R(int.)	0,0866	0,0377
R1	0,0489 für 637 F <sub>0</sub> > 4σ(F <sub>0</sub> ); 0,0741 für alle Daten	0,0436 für 773 F <sub>0</sub> > 4σ(F <sub>0</sub> ); 0,0495 für alle Daten
wR2	0,1274	0,1255
Goof	1,040	1,091

### 3.1.3 Beschreibung der Kristallstruktur von $\text{Na}_8[\text{CoO}_3](\text{SO}_4)_2$

Hervorstechendes Strukturmerkmal in  $\text{Na}_8[\text{CoO}_3](\text{SO}_4)_2$  ist die trigonal planare  $[\text{CoO}_3]^{4-}$ -Einheit, die isoliert von den Sulfateinheiten in der Struktur vorliegt. Eine Projektion der Kristallstruktur mit eingezeichneter Elementarzelle ist in Abb. 3.1.2 dargestellt. Es liegen zwei kristallographisch unterscheidbare Sulfateinheiten vor, von denen eine,  $[\text{S}_2\text{O}_4]^{2-}$ , statistisch fehlgeordnet ist. In der Abbildung ist eine mögliche Anordnung gezeigt. Die Kristallstrukturbestimmung erfolgte bei Raumtemperatur und bei 170 K, wobei eine

Ausordnung der Sulfateinheit durch Abkühlen nicht beobachtet werden konnte. In den Tabellen 3.1.2 und 3.1.3 sind Lageparameter und Äquivalente Temperaturkoeffizienten aufgelistet.

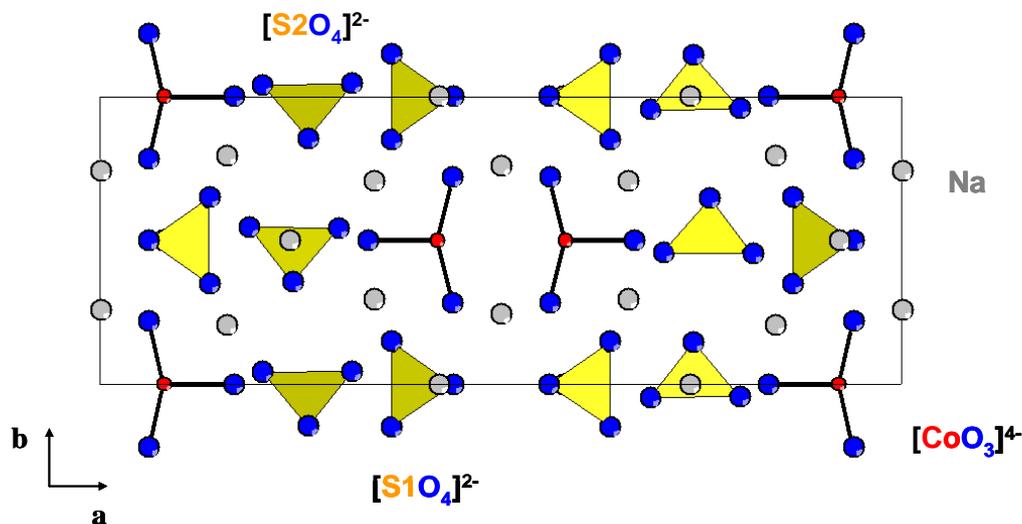


Abb. 3.1.2 Projektion der Kristallstruktur von  $\text{Na}_8[\text{CoO}_3](\text{SO}_4)_2$

Tab. 3.1.2

Lageparameter und Koeffizienten der äquivalenten Temperaturfaktoren in  $\text{pm}^2$  für  $\text{Na}_8[\text{CoO}_3](\text{SO}_4)_2$  bei 170 K

Atom	Lage	x	y	z	$U_{\text{eq}}$
Co	4c	0	0,07939(3)	0,25	116(3)
O1	8g	0,2179(4)	0,0609(2)	0,25	193(7)
O2	4c	0	0,1660(2)	0,25	164(9)
Na1	8e	0,2577(2)	0	0	218(5)
Na2	16h	0,2058(2)	0,15820(7)	0,0278(2)	290(4)
Na3	4c	0	0,2638(1)	0,25	527(12)
Na4	4c	0,5	0,0777(1)	0,25	202(6)
S1	4c	0,5	0,09741(7)	0,75	146(4)
O11	8f	0,5	0,0600(2)	0,9199(5)	295(8)
O12	8g	0,3518(6)	0,1363(2)	0,75	418(11)
S2	8g <sup>a)</sup>	0,4767(14)	0,7585(1)	0,75	399(22)
O21	16h <sup>a)</sup>	0,3545(8)	0,7599(2)	0,5831(8)	325(13)
O22	8g <sup>a)</sup>	0,5425(20)	0,7027(4)	0,75	881(54) <sup>c)</sup>
O23	16h <sup>b)</sup>	0,5450(22)	0,8139(5)	0,6979(27)	881(54) <sup>c)</sup>

Äquivalenter Temperaturfaktor,  $U_{\text{eq}}$ , nach [20]

<sup>a)</sup> statistisch zu  $\frac{1}{2}$  besetzt,

<sup>b)</sup> statistisch zu  $\frac{1}{4}$  besetzt,

<sup>c)</sup> gekoppelt anisotrop verfeinert

**Tab. 3.1.3**

Lageparameter und Koeffizienten der äquivalenten Temperaturfaktoren in  $\text{pm}^2$  für  $\text{Na}_8[\text{CoO}_3](\text{SO}_4)_2$  bei 298 K

Atom	Lage	x	y	z	$U_{\text{eq}}$
Co	4c	0	0,07943(5)	0,25	128(3)
O1	8g	0,2167(5)	0,0608(2)	0,25	223(9)
O2	4c	0	0,1653(3)	0,25	202(12)
Na1	8e	0,2559(4)	0	0	281(6)
Na2	16h	0,2063(3)	0,15797(9)	0,0285(3)	349(5)
Na3	4c	0	0,2629(2)	0,25	589(17)
Na4	4c	0,5	0,0759(2)	0,25	298(9)
S1	4c	0,5	0,09705(9)	0,75	171(4)
O11	8f	0,5	0,0597(3)	0,9183(8)	403(13)
O12	8g	0,3530(9)	0,1353(3)	0,75	519(17)
S2	8g <sup>a)</sup>	0,479(3)	0,7585(2)	0,75	430(40)
O21	16h <sup>a)</sup>	0,357(1)	0,7593(4)	0,586(1)	430(19)
O22	8g <sup>a)</sup>	0,545(4)	0,7035(7)	0,75	1079(101) <sup>c)</sup>
O23	16h <sup>b)</sup>	0,464(5)	0,8119(8)	0,695(4)	1079(101) <sup>c)</sup>

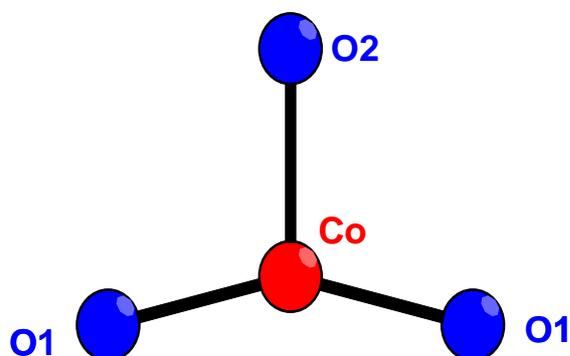
Äquivalenter Temperaturfaktor,  $U_{\text{eq}}$ , nach [20]

<sup>a)</sup> statistisch zu  $\frac{1}{2}$  besetzt,

<sup>b)</sup> statistisch zu  $\frac{1}{4}$  besetzt,

<sup>c)</sup> gekoppelt anisotrop verfeinert

Ein zentrales Strukturmerkmal von  $\text{Na}_8[\text{CoO}_3](\text{SO}_4)_2$  ist die isoliert vorliegende, verzerrt trigonal-planare  $[\text{CoO}_3]^{4-}$ -Einheit, Abb.3.1.3. Die interatomaren Abstände und Winkel sind in nebenstehender Tabelle 3.1.4 aufgeführt. Auffällig ist hier, dass sich die  $[\text{CoO}_3]^{4-}$ -Einheit mit zwei kurzen und einer langen Bindung, sowie einem mit  $153^\circ$  stark aufgeweiteten Winkel deutlich von Strukturelementen der bisher bekannten Natriumoxocobaltaten [36] unterscheidet. Ein solches Strukturelement wurde bisher nur bei verbrückenden Einheiten, beispielsweise bei  $\text{K}_2\text{CoO}_2$  [40], beobachtet.

**Abb. 3.1.3**

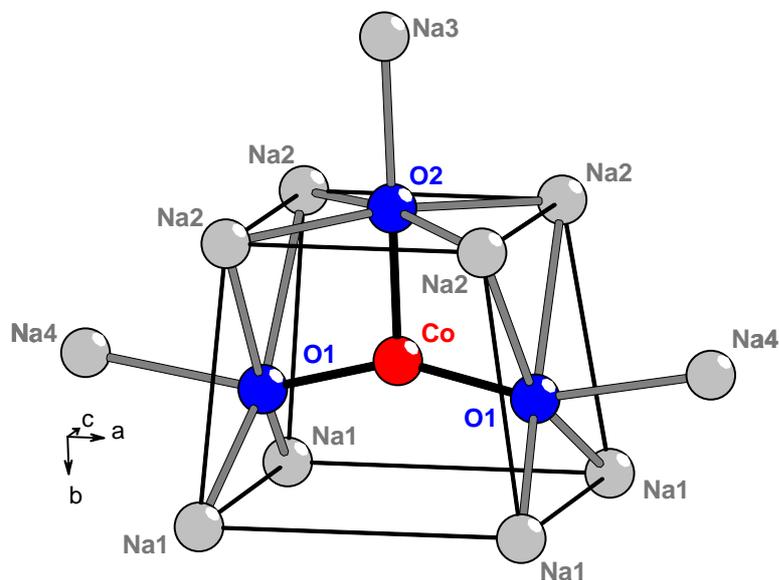
Verzerrt trigonal-planare  $[\text{CoO}_3]^{4-}$ -Einheit

**Tab. 3.1.4**

Interatomare Abstände in pm und ausgewählte Winkel in Grad der  $[\text{CoO}_3]^{4-}$ -Einheit

Co-O1	180,6(3) (2x)
Co-O2	193,4(4)
O1-Co-O1	153,5(2)
O1-Co-O2	103,2(1) (2x)

Die weitere Koordinationssphäre der isolierten  $[\text{CoO}_3]^{4-}$ -Einheit durch Natriumionen ( $d_{\text{max}} \text{ Na-O} = 290 \text{ pm}$ ) kann als verzerrter, dreifach überkappter Würfel beschrieben werden, Abb. 3.1.4. Dadurch ergibt sich für jedes  $\text{O}^{2-}$ , das an ein Cobaltkation koordiniert, eine Koordinationszahl von 6.



**Abb. 3.1.4**

Koordination der  $[\text{CoO}_3]^{4-}$ -Einheit durch Natriumionen in der zweiten Koordinationssphäre

In der Struktur liegen zwei kristallographisch unterscheidbare Sulfat-Einheiten vor,  $[\text{S1O}_4]^{2-}$  und  $[\text{S2O}_4]^{2-}$ , von denen eine,  $[\text{S2O}_4]^{2-}$ , statistisch fehlgeordnet ist, Abb. 3.1.5. Die interatomaren Abstände sowie ausgewählte Winkel für die Sulfateinheiten sind in Tabelle 3.1.5 aufgeführt.

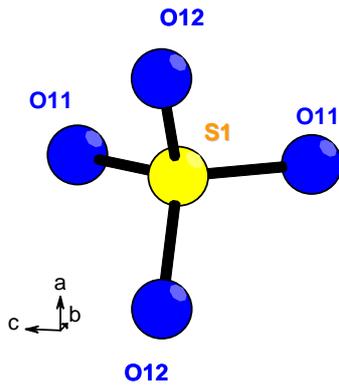


Abb. 3.1.5 a

Sauerstoffumgebung von S1

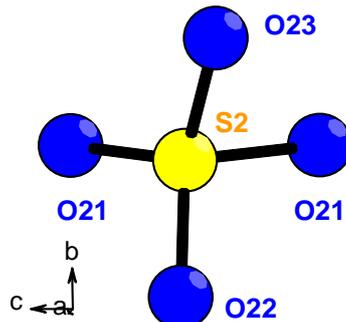


Abb. 3.1.5 b

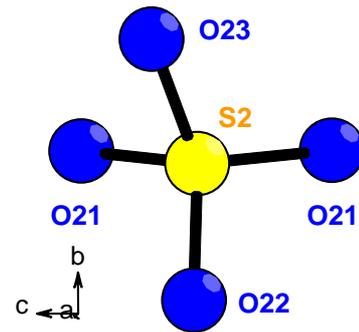
Sauerstoffumgebung der  
ersten statistisch  
fehlbesetzten Schwefellage

Abb. 3.1.5 c

Sauerstoffumgebung der  
zweiten statistisch  
fehlbesetzten Schwefellage

Die beiden kristallographisch unterscheidbaren Sulfateinheiten  $[S1O_4]^{2-}$  und  $[S2O_4]^{2-}$  sind in zweiter Koordinationssphäre ebenso wie die  $[CoO_3]^{4-}$ -Einheiten von Natriumionen in Form eines dreifach überkappten verzerrten Würfels koordiniert, Abb. 3.1.6 und 3.1.7. Die interatomaren Abstände und Winkel in der nicht fehlgeordneten  $[S1O_4]^{2-}$ -Einheit sind typisch für isolierte Sulfateinheiten und weisen mit einem mittleren O-S-O-Winkel von 109,5 Grad eine nur geringe Abweichung vom idealen Tetraeder ( $T_d$ ) auf. Für die  $[S2O_4]^{2-}$ -Einheit treten bei den in Tabelle 3.1.5 angegebenen Werten Abweichungen von den üblichen Werten für isolierte Sulfateinheiten auf, die sicher auf die Fehlordnung zurückzuführen sind.

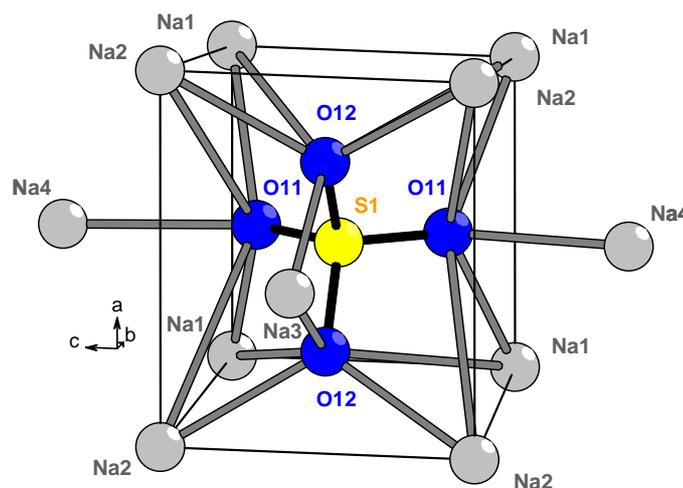
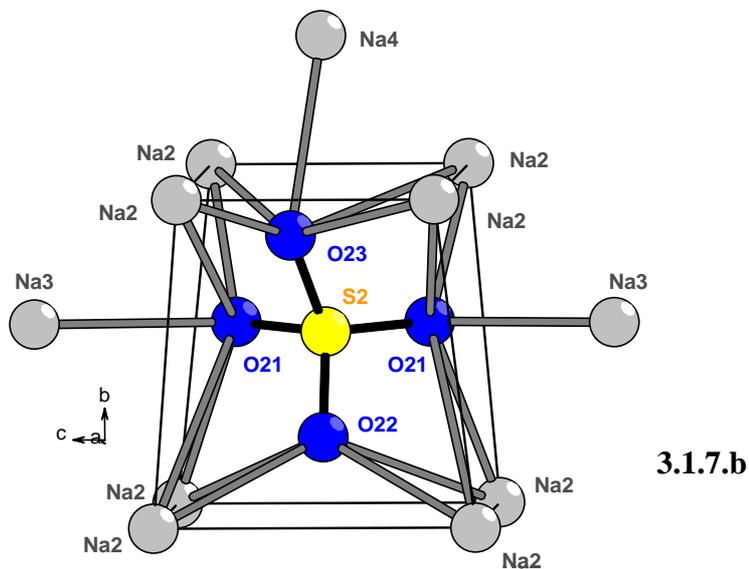
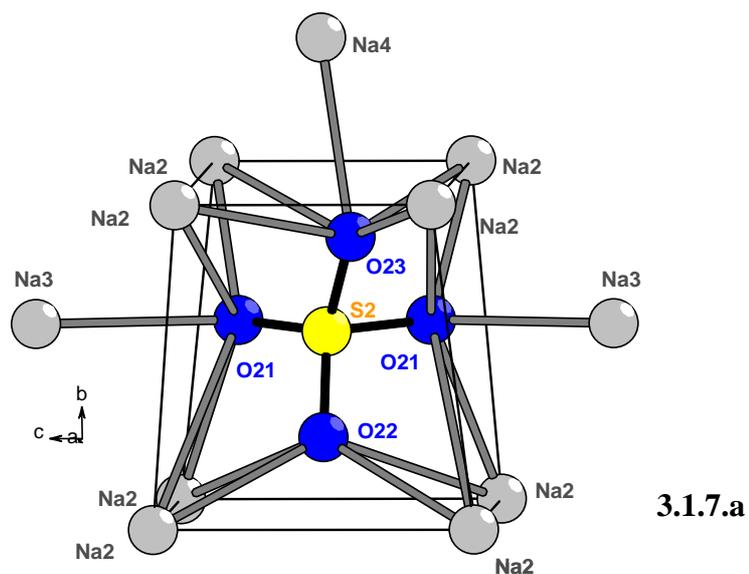


Abb. 3.1.6

Die weitere Koordinationssphäre der  $[S1O_4]^{2-}$ -Einheit, ein dreifach-überkappter, verzerrter Würfel aus Natriumatomen



**Abb. 3.1.7 a, b**

Die weitere Koordinationssphäre der zwei Anordnungsmöglichkeiten der  $[S_2O_4]^{2-}$ -Einheit, ein dreifach-überkappter, verzerrter Würfel aus Natriumatomen

Insgesamt lässt sich die Kristallstruktur von  $Na_8[CoO_3](SO_4)_2$  als Variante des CsCl-Strukturtyps beschreiben, Abb. 3.1.8. Die Natriumionen der Sorte Na1 und Na2 (hellgrau dargestellt) bilden eine primitive Packung, deren Lücken durch die isolierten Oxoanionen (Schwefel gelb und Cobalt rot dargestellt) und die Natriumkationen der Sorte Na3 (hellgrün schraffiert) und Na4 (dunkelgrün) besetzt werden:  $[Na_6][Co, \Delta, S1, S2, Na3, Na4]$ . Die Leerstelle befindet sich entlang  $[001]$  zwischen den durch Co zentrierten Würfeln.

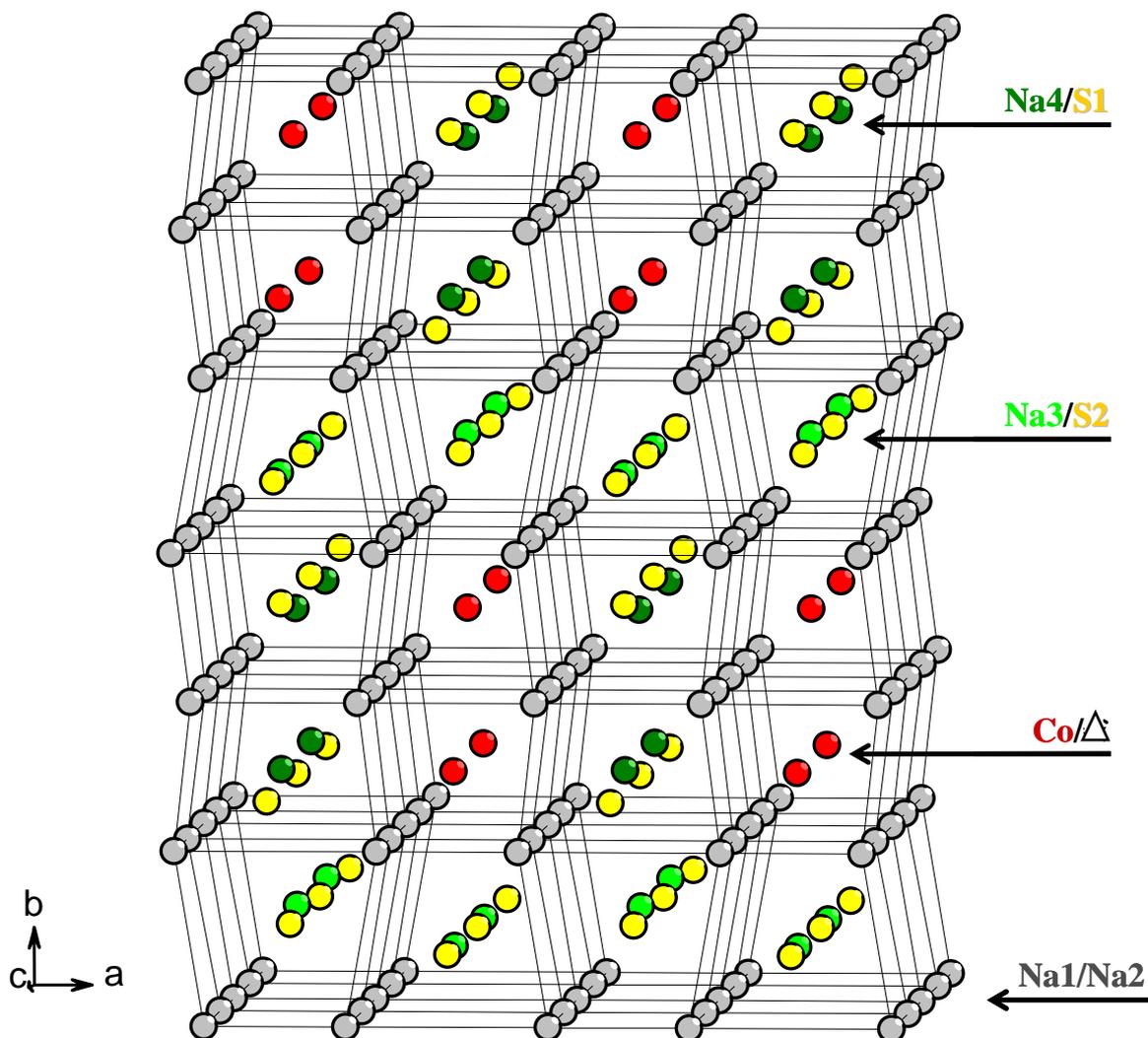


Abb. 3.1.8

Kationenstruktur von  $\text{Na}_8[\text{CoO}_3](\text{SO}_4)_2$  als Variante der CsCl-Struktur entlang  $[001]$ . Die Leerstellen,  $\Delta$ , befinden sich in den durch Co zentrierten Kanälen. Dargestellt ist eine der oben beschriebenen möglichen Besetzungen von S2.

### 3.1.4 MAPLE-Berechnung an $\text{Na}_8[\text{CoO}_3](\text{SO}_4)_2$

Zur Überprüfung der Strukturlösung wurden Berechnungen im Rahmen des MAPLE-Konzepts durchgeführt. Hierbei wurde eine Statistik für die Anordnung der  $[\text{S2O}_4]^{2-}$ -Einheit zugrunde gelegt, wie sie in Abb. 3.1.6 dargestellt ist. Die für  $\text{Na}_8[\text{CoO}_3](\text{SO}_4)_2$  erhaltenen Werte sind im Vergleich zur Summe aus CoO,  $2x \text{Na}_2\text{O}$  und  $2x \text{Na}_2\text{SO}_4$  in Tabelle 3.1.5 aufgeführt.

**Tab. 3.1.6**Madelung-Anteil der Gitterenergie (MAPLE) [24] in kcal/mol für  $\text{Na}_8[\text{CoO}_3](\text{SO}_4)_2$ 

		MAPLE (Edukte)	MAPLE (Produkt)
Co	1 x	544,1 <sup>a)</sup>	561,7
O1	2 x	482,9 <sup>b)</sup>	438,9
O2	1 x	482,9 <sup>b)</sup>	451,0
Na1	2 x	136,6 <sup>c)</sup>	138,8
Na2	4 x	136,6 <sup>c)</sup>	127,3
Na3	1 x	136,6 <sup>c)</sup>	137,2
Na4	1 x	136,6 <sup>c)</sup>	172,4
S1	1 x	4778,8 <sup>d)</sup>	4729,3
O11	2 x	734,7 <sup>e)</sup>	749,6
O12	2 x	734,7 <sup>e)</sup>	775,9
S2	1 x	4778,8 <sup>d)</sup>	4804,5
O21	2 x	734,7 <sup>e)</sup>	720,9
O22	1 x	734,7 <sup>e)</sup>	830,6
O23	1 x	734,7 <sup>e)</sup>	802,2
$\Sigma$		18520,8	18658,1

<sup>a)</sup>  $\text{MAPLE}(\text{Co}^{2+}(\text{CoO}))$  $\Delta$  MAPLE (Edukte-Produkt)<sup>b)</sup> Mittelwert aus  $2\text{MAPLE}(\text{O}^{2-}(\text{Na}_2\text{O})) + \text{MAPLE}(\text{O}^{2-}(\text{CoO}))$ = -137,3 kcal/mol = -0,74 %<sup>c)</sup> Mittelwert aus  $4\text{MAPLE}(\text{Na}^+(\text{Na}_2\text{O})) + 4\text{MAPLE}(\text{Na}^+(\text{Na}_2\text{SO}_4))$ <sup>d)</sup>  $\text{MAPLE}(\text{S}^{6+}(\text{Na}_2\text{SO}_4))$ <sup>e)</sup>  $\text{MAPLE}(\text{O}^{2-}(\text{Na}_2\text{SO}_4))$ 

Die Übereinstimmung zwischen den Werten für die Edukte und denen für  $\text{Na}_8[\text{CoO}_3](\text{SO}_4)_2$  ist gut,  $\Delta$  MAPLE (Edukte - Produkt) beträgt -137,3 kcal/mol, was einer Abweichung von -0,74 % entspricht. Die mit -96 bzw. -68 kcal/mol größte Abweichung zwischen Edukten und Produkt zeigt sich zwischen  $\text{MAPLE}(\text{O}^{2-}(\text{Na}_2\text{SO}_4))$  und  $\text{MAPLE}(\text{O}^{2-}(\text{Na}_8[\text{CoO}_3](\text{SO}_4)_2))$ . Dies ist auf die statistische Fehlordnung der  $[\text{S}_2\text{O}_4]^{2-}$ -Einheiten zurückzuführen, aufgrund derer die Lagen der Atome O22 und O23 nur unzureichend lokalisiert werden konnten.

### 3.1.5 Spektroskopie an $\text{Na}_8[\text{CoO}_3](\text{SO}_4)_2$

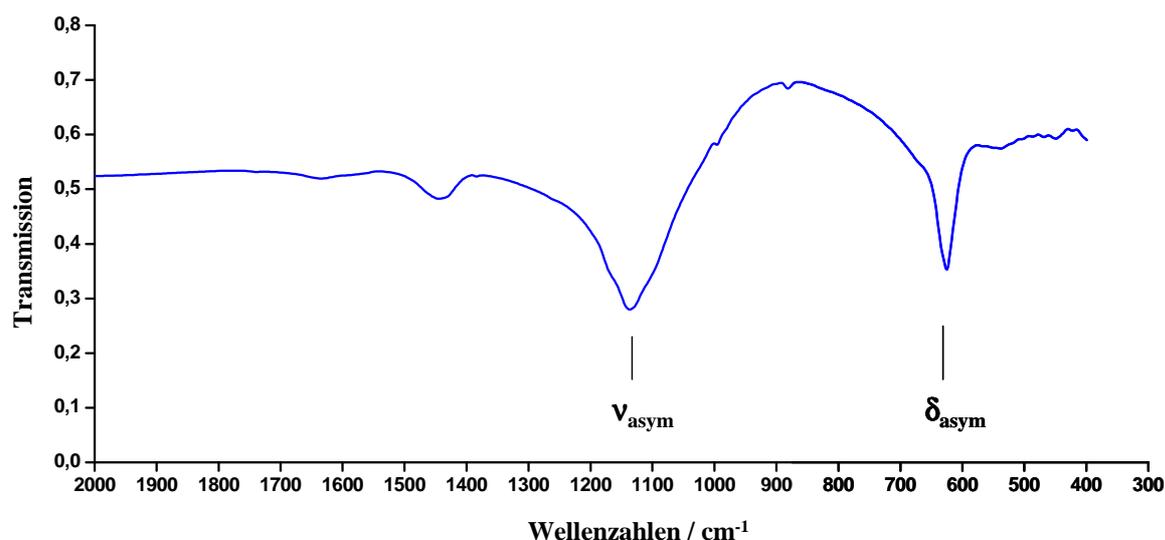
Eine Anzahl Einkristalle von  $\text{Na}_8[\text{CoO}_3](\text{SO}_4)_2$  wurde aus dem Ansatz ausgewählt, die optisch vom  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  gut zu unterscheiden sind, und diese IR-spektroskopisch untersucht.

Für isolierte Sulfationen mit idealer  $T_d$ -Symmetrie werden vier Schwingungsmoden erwartet, die alle Raman-aktiv sind. IR-aktiv sind jedoch lediglich  $\nu_3$  ( $\nu_d(\text{XY})$ ) und  $\nu_4$  ( $\delta_d(\text{YXY})$ ), [29], Tabelle 3.1.7.

**Tab. 3.1.7** Erwartete und beobachtete Banden im IR-Spektrum

			$\text{SO}_4^{2-}$ ( $T_d$ -Symmetrie)	$\text{Na}_8[\text{CoO}_3](\text{SO}_4)_2$
$\nu_1$	$\nu_s(\text{XY})$	$A_1$	983	IR-inaktiv
$\nu_2$	$\delta_d(\text{YXY})$	E	450	IR-inaktiv
$\nu_3$	$\nu_d(\text{XY})$	$F_2$	1105	1130
$\nu_4$	$\delta_d(\text{YXY})$	$F_2$	611	624

Es wurden die für isolierte Sulfationen ( $T_d$ ) typischen Banden beobachtet:  $\nu_{\text{asym}} = 1130 \text{ cm}^{-1}$  und  $\delta_{\text{sym}} = 624 \text{ cm}^{-1}$ , vgl. Abb. 3.1.9. Es liegt also annähernd  $T_d$ -Symmetrie für die beiden Sulfat-Einheiten, auch für die fehlgeordnete  $[\text{S}_2\text{O}_4]^{2-}$ -Einheit, vor. Beide Gruppen weisen also der idealen Tetraederanordnung vergleichbare Abstände und Winkel auf, s. auch Tab. 3.1.4.

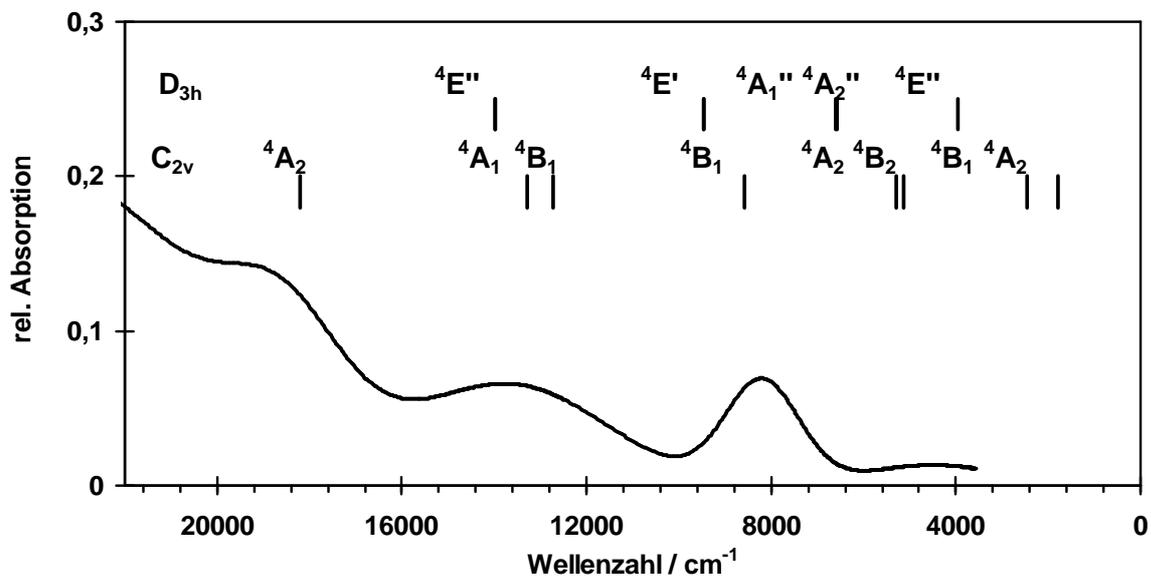


**Abb. 3.1.9**

MIR-Spektrum von  $\text{Na}_8[\text{CoO}_3](\text{SO}_4)_2$  mit den für isolierte Sulfationen typischen Banden

Das Absorptionsspektrum von unter dem Polarisationsmikroskop ausgewählten Kristallen von  $\text{Na}_8[\text{CoO}_3](\text{SO}_4)_2$ , die verrieben und zu einem KBr-Pressling verarbeitet wurden, ist in Abb. 3.1.10 gezeigt. Die Verzerrung der  $[\text{CoO}_3]^{2-}$ -Baueinheit führt zu einer Symmetrierniedrigung von  $D_{3h}$  nach  $C_{2v}$ . Dies führt zu einer Bandenaufspaltung, da die zweifache Entartung der Zustände  $E'$  und  $E''$  aufgehoben wird.

Die im Rahmen des Angular-Overlap-Modells [41] berechneten Bandenlagen sind in Tabelle 3.1.8 neben den beobachteten Bandenlagen aufgeführt. Als Grundlage für die Berechnung wurden ähnliche  $\sigma$ -bindende und  $\pi$ -antibindende Wechselwirkungen angenommen wie für das von A. Möller bereits untersuchte  $\text{Na}_4[\text{CoO}_3]$  [42]. Entsprechend der interatomaren Abstände wurden  $e_\sigma$ - und  $e_\pi$ -Wechselwirkungsparameter von  $7200\text{cm}^{-1}$  und  $1700\text{cm}^{-1}$  für  $d(\text{Co-O}_2) = 180\text{ pm}$  und  $6500\text{ cm}^{-1}$  und  $1500^{-1}$  für  $d(\text{CoO}_2) = 193\text{ pm}$  respektive verwendet. Der interelektronische Abstoßungsparameter,  $B$ , beträgt  $650\text{ cm}^{-1}$ . Das gemessene Spektrum stimmt mit den berechneten elektronischen Übergängen gut überein, wobei von einem  ${}^4B_2$ -Grundzustand ( $C_{2v}$ ) ausgegangen wird.



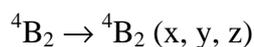
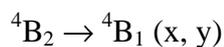
**Abb. 3.1.10** Absorptionsspektrum von  $\text{Na}_8[\text{CoO}_3](\text{SO}_4)_2$  mit Zuordnung der Banden

**Tab. 3.1.8**

Beobachtete (Gauß-Kurven-Anpassung) und berechnete Energien in  $\text{cm}^{-1}$  und ihre Zuordnung für das Absorptionsspektrum von  $\text{Na}_8[\text{CoO}_3](\text{SO}_4)_2$

beobachtet	berechnet	$C_{2v}$
22875	23347	${}^4B_2$
18600	18205	${}^4A_2$
13530	13287, 12727	${}^4A_1, {}^4B_1$
8370	8568	${}^4B_1$
4830	5296, 5126	${}^4A_2, {}^4B_1$
-	2470	${}^4B_1$
-	1803	${}^4A_2$

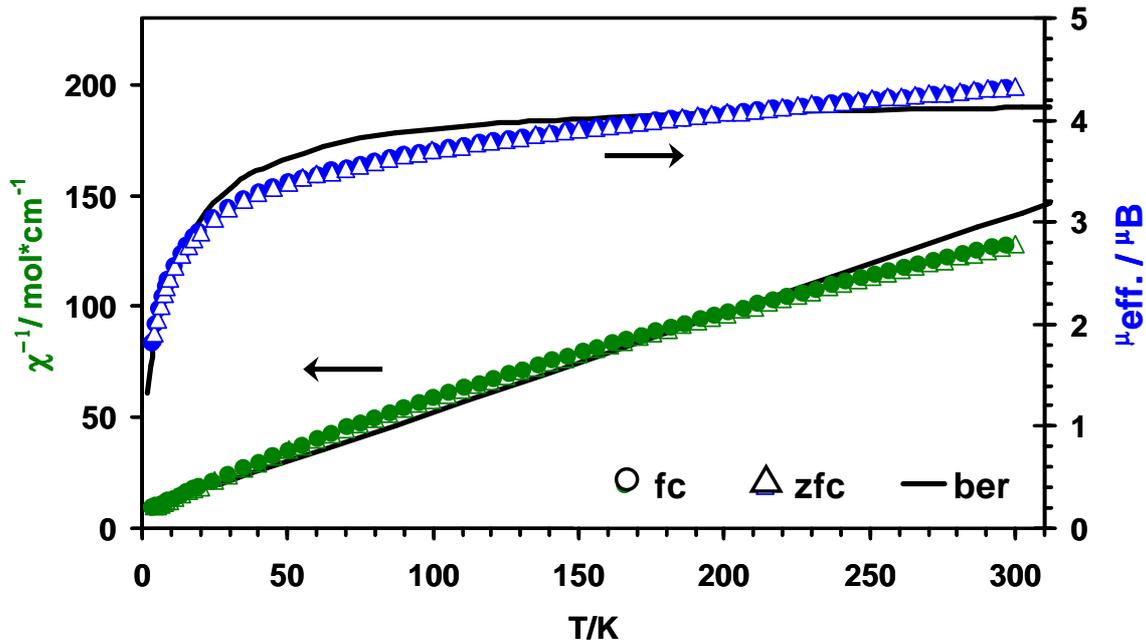
Die erhaltenen Einkristalle von  $\text{Na}_8[\text{CoO}_3](\text{SO}_4)_2$  zeigen beim Durchstrahlen mit polarisiertem Licht Dichroismus von rot-orange nach grün. Diese Beobachtung lässt sich anhand des Spektrums bestätigen. Geht man davon aus, dass die elektronischen Übergänge vibronisch induziert sind, so ergeben sich die folgenden Polarisierungen:



Für alle Polarisationsrichtungen ist aufgrund der Übergänge  ${}^4B_2 \rightarrow {}^4A_1 (y, z)$  und  ${}^4B_2 \rightarrow {}^4B_1 (x, y)$  bei ca.  $13000 \text{ cm}^{-1}$  eine Bande zu erwarten. Der Übergang  ${}^4B_2 \rightarrow {}^4A_2 (x, z)$  bei ca.  $18400 \text{ cm}^{-1}$  sollte in y-Richtung jedoch nicht zu beobachten sein, so dass diese Orientierung den Kristall bei polarisiertem Licht grün erscheinen lässt, vgl. Abb. 3.1.8.

### 3.1.6 Magnetische Untersuchungen an $\text{Na}_8[\text{CoO}_3](\text{SO}_4)_2$

Mit einem SQUID-Magnetometer wurden magnetische Messungen an ausgewählten Einkristallen von  $\text{Na}_8[\text{CoO}_3](\text{SO}_4)_2$  durchgeführt. Die temperaturabhängigen reziproken Suszeptibilitäten und das magnetische Moment (zero-field-cooled und field-cooled) sind in Abb. 3.1.11 dargestellt.



**Abb. 3.1.11**

Beobachtete und gemessene magnetische Momente und Suszeptibilitäten in Abhängigkeit von der Temperatur von  $\text{Na}_8[\text{CoO}_3](\text{SO}_4)_2$

Die Probe zeigt Curie-Weiss-Verhalten mit leichten Abweichungen, die möglicherweise auf Orientierungseffekte innerhalb der Probe zurückzuführen sind. Die Weiss'sche Konstante beträgt  $\Theta = -14\text{K}$ . Das ermittelte magnetische Moment bei 300K entspricht mit  $\mu \sim 4,18 \mu_B$  dem Erwartungswert für einen  ${}^4\text{B}_2$ -Grundzustand mit einem Beitrag aus der Spin-Bahn-Kopplung. Die Rechnungen wurden mit dem Programmsystem CAMMAG [43] durchgeführt. Den Rechnungen liegen die oben angegebenen Parameter aus dem Angular-Overlap-Modell zugrunde, sowie eine Spin-Bahn-Kopplungskonstante von  $\lambda = -110 \text{ cm}^{-1}$  und ein Bahnreduktionsfaktor von  $k = 0,7$ . Die so erhaltenen Werte für die reziproke Suszeptibilität wurden entsprechend dem vorliegenden antiferromagnetischen Verhalten korrigiert.

## 3.2 $\text{Na}_3\text{FeO}_3$

Mittlerweile ist eine Vielzahl von ternären Natriumoxoferraten synthetisiert und strukturell aufgeklärt worden. Es existieren Beispiele für Eisen in den Oxidationsstufen +6 bis +2, die weitaus meisten Natriumoxoferrate wurden jedoch mit Eisen in der Oxidationsstufe +3 dargestellt. Die Existenz von  $\text{Na}_3\text{FeO}_3$  ist jahrzehntelang vorausgesagt und die Verbindung mehrmals in der Literatur erwähnt und als Edukt verwendet worden, ohne dass Informationen über die Kristallstruktur vorlagen [44-49].

$\text{Na}_3\text{FeO}_3$  ist das erste Natriumoxoferrat(III) mit Kettenstruktur. Es stellt das lange gesuchte Bindeglied zwischen bereits bekannten Oxoferraten(III) im System Na/Fe(III)/O dar: In  $\text{Na}_5[\text{FeO}_4]$  [50] liegen isolierte  $[\text{FeO}_4]^{5-}$ -Einheiten, in  $\text{Na}_8[\text{Fe}_2\text{O}_7]$  [51] eckenverknüpfte Dimere, in  $\text{Na}_{14}\text{Fe}_6\text{O}_{16}$  [52] zu Bändern verknüpfte Dimere und in  $\text{Na}_4\text{Fe}_2\text{O}_5$  [53] über Ecken zu Schichten verknüpfte Tetraeder vor. Kettenstruktur ist bisher nur bei gemischten, quaternären Alkalioxoferraten des Typs  $\text{AB}_2\text{FeO}_3$  [54, 55] mit A = K und B = Na oder A = Na und B = K sowie von  $\text{Na}_{10}\text{Cs}_2\text{Fe}_4\text{O}_{12}$  [56] beschrieben worden. Die höheren Alkalimetallhomologen bevorzugen ein ganz anderes Verknüpfungsmuster; beispielsweise ist bei  $\text{K}_6\text{Fe}_2\text{O}_6$  [57] eine Kantenverknüpfung von  $[\text{FeO}_4]$ Tetraedern zu Dimeren belegt. Es ist also davon auszugehen, dass Natrium einen strukturdirigierenden Einfluss auf die Bildung von Ketten hat.

### 3.2.1 Kristallstruktur von $\text{Na}_3\text{FeO}_3$

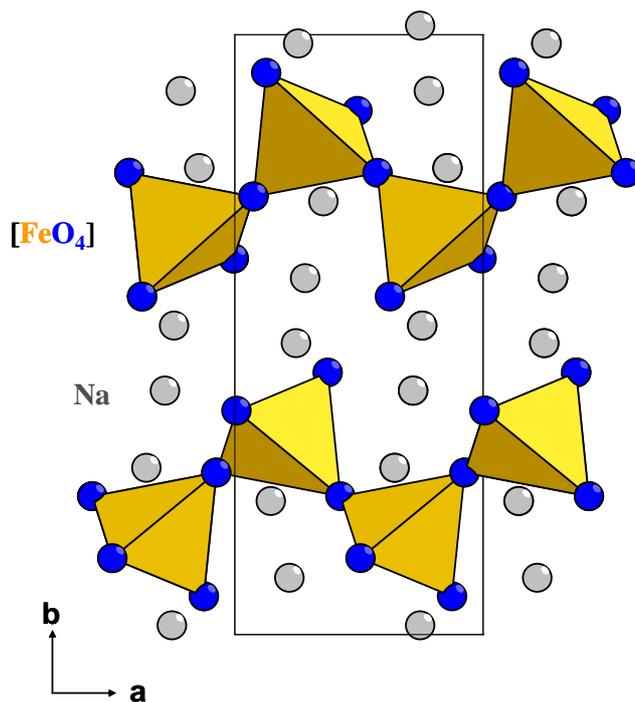
Die Kristallstruktur wurde mit Hilfe von Direkten Methoden und Differenzfouriersynthese in der Raumgruppe  $\text{P2}_1/\text{n}$  gelöst. Die Parameter der Röntgenstrukturanalyse sind in Tabelle 3.2.1 aufgeführt. Das aufgenommene Pulverdiffraktogramm wird von den Reflexen des Mineralisators  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ [58] dominiert.

**Tab. 3.2.1** Kristallographische Daten für  $\text{Na}_3\text{FeO}_3$ 

Kristallsystem	monoklin
Raumgruppe	$P2_1/n$ (Nr. 14)
Gitterkonstanten / pm	
Einkristalldaten (293 K)	$a = 579,9(1)$ $b = 1265,9(2)$ $c = 582,8(1)$ $\beta = 116,02(2)^\circ$
Formeleinheiten/Elementarzelle	4
F(000)	332
linearer Absorptionskoeffizient	$4,09 \text{ mm}^{-1}$
Kristallform,-farbe	Derbe Würfel, cognacfarben
Diffraktometer	IPDS I (Fa. Stoe & Cie)
Meßbereich	$-14 \leq h \leq 14$ ; $-16 \leq k \leq 16$ ; $-7 \leq l \leq 7$ ; $2\theta_{\text{max}} = 55,99^\circ$
symmetrieunabhängige Reflexe	920 von 3663 gemessenen
Programme	SHELXS-97 [21], SHELXL-97 [22], WinXPOW [23]
Absorptionskorrektur	numerisch, X-Shape [32], X-Red [33]
Lösungsverfahren	Direkte Methoden
Parameterverfeinerung	full-matrix least squares
Anzahl freier Parameter	64
R(int.)	0,0676
R1	0,0338 für $664 F_0 > 4\sigma(F_0)$ ; 0,0576 alle Daten
wR2	0,0721
Goof	0,959

### 3.2.2 Beschreibung der Kristallstruktur von $\text{Na}_3\text{FeO}_3$

$\text{Na}_3\text{FeO}_3$  ist das erste Natriumoxoferrat mit Kettenstruktur. Die Eisenatome sind verzerrt tetraedrisch von Sauerstoff umgeben. Diese  $[\text{FeO}_4]$ -Einheiten verknüpfen über Ecken zu unendlichen Zickzackketten, die isoliert voneinander vorliegen. Eine Projektion der Kristallstruktur mit eingezeichneter Elementarzelle ist in Abb. 3.2.2 dargestellt; Lageparameter und Koeffizienten der äquivalenten Temperaturfaktoren sind in Tabelle 3.2.2 aufgeführt.



**Abb. 3.2.2** Projektion der Elementarzelle von Na<sub>3</sub>FeO<sub>3</sub>

**Tab. 3.2.2** Lageparameter und äquivalente Temperaturfaktoren in pm<sup>2</sup> für Na<sub>3</sub>FeO<sub>3</sub>

Atom	Lage	x	y	z	U <sub>eq</sub>
Fe	4e	0,177(1)	0,33505(4)	0,2580(1)	43(2)
Na1	4e	0,2181(3)	0,0940(1)	0,1451(4)	129(4)
Na2	4e	0,2457(3)	0,4851(1)	0,7789(3)	104(4)
Na3	4e	0,1435(3)	0,2224(1)	0,6979(3)	120(4)
O1	4e	0,3745(5)	0,4366(2)	0,1950(6)	88(6)
O2	4e	0,0060(5)	0,3731(2)	0,4500(6)	87(6)
O3	4e	0,9253(5)	0,2698(2)	0,9549(6)	92(6)

Äquivalenter Temperaturfaktor, U<sub>eq</sub>, nach [20]

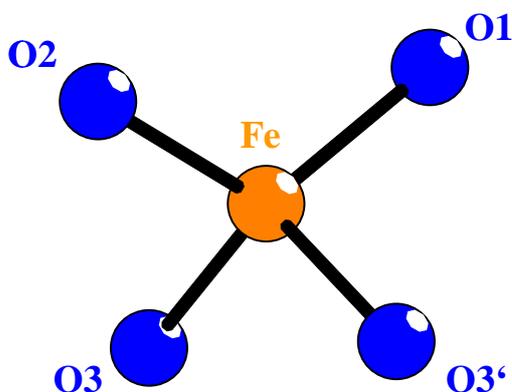


Abb. 3.2.3 [FeO<sub>4</sub>]-Polyeder

Tab. 3.2.3

Ausgewählte interatomare Abstände  
in pm und Winkel in Grad

Fe-O1	186,2(3)
Fe-O2	185,6(3)
Fe-O3	191,6(3)
Fe-O3'	192,4(3)
O1-Fe-O2	118,5(1)
O1-Fe-O3'	103,3(1)
O1-Fe-O3	113,7(1)
O2-Fe-O-O3	106,1(1)
O2-Fe-O3'	106,0(1)
O3-Fe-O3	108,70(5)
Fe-O3-Fe	156,3(2)

Es werden typische Fe<sup>III</sup>-O-Abstände beobachtet, welche für terminale Sauerstoffatome zwischen 182 und 190 pm und für verbrückende Sauerstoffatome zwischen 187 und 195 pm anzusiedeln sind [50-57].

In der Kristallstruktur liegen neben den verzerrt tetraedrisch von Sauerstoffatomen umgebenen Eisenatomen drei kristallographisch unterscheidbare Natriumatome vor. Die zwei Natriumatome der Sorte Na1 sind verzerrt tetraedrisch von vier Sauerstoffatomen im Abstand von 236-240 pm umgeben. Jeweils zwei Na1 werden über zwei O1 zu einem Dimer kantenverknüpft. Ein fünftes, weiter entferntes Sauerstoffatom ( $d(\text{Na1-O3}) = 272 \text{ pm}$ ) verbrückt diese Dimere zu Schichten, Abb. 3.2.4. Na2 ist von vier Sauerstoffatomen verzerrt tetraedrisch umgeben und über gemeinsame Kanten zu unendlichen Strängen verknüpft, Abb. 3.2.5. Na3 wird verzerrt trigonal-bipyramidal von Sauerstoff umgeben und bildet mit seinesgleichen Ketten aus, Abb. 3.2.6.

Alle Sauerstoffatome sind verzerrt oktaedrisch von Natrium und Eisen umgeben. O1 und O2 sind von einem Eisen und fünf Natriumatomen umgeben, Abb. 3.2.6 und Abb. 3.2.7, während O3 von zwei Eisen in trans-Stellung und vier Natriumatomen koordiniert wird, Abb. 3.2.8.

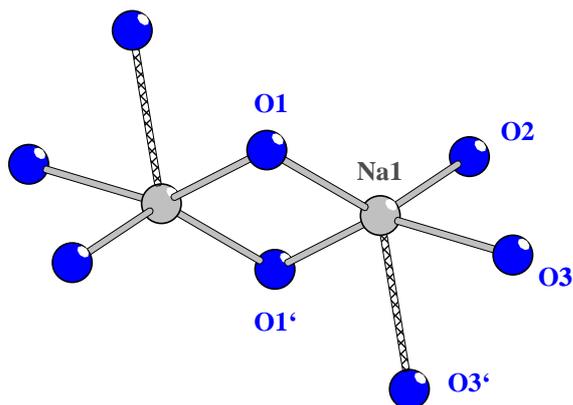


Abb. 3.2.4 Sauerstoffkoordination von Na1

Tab. 3.2.4

Ausgewählte interatomare  
Abstände in pm

Na1-O1	235,9(3)
Na1-O1'	253,3(3)
Na1-O2	243,3(3)
Na1-O3	240,3(3)
Na1O3'	272,2(3)

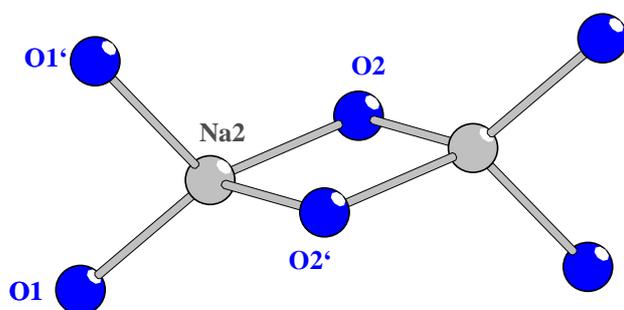


Abb. 3.2.5 Sauerstoffkoordination von Na2

Tab. 3.2.5

Ausgewählte interatomare  
Abstände in pm

Na2-O1'	235,8(3)
Na2-O1	228,6(4)
Na2-O2	229,8(3)
Na2-O2'	232,8(3)

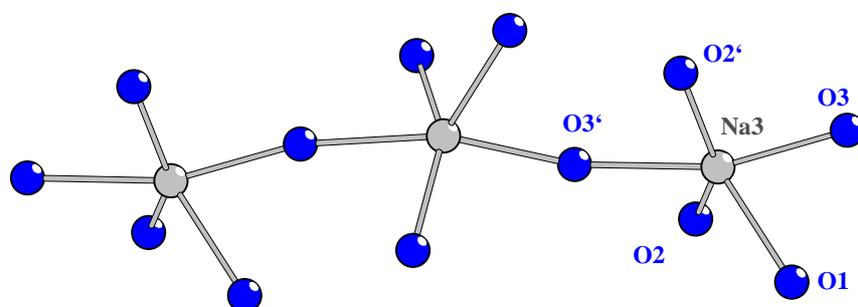


Abb. 3.2.6 Sauerstoffkoordination von Na3

Tab. 3.2.6

Ausgewählte  
interatomare

Abstände in pm

Na3-O1	254,2(3)
Na3-O2'	231,4(3)
Na3-O2	230,9(3)
Na3-O3'	259,2(3)
Na3-O3	242,2(3)

### 3.2.3 MAPLE-Berechnung an $\text{Na}_3\text{FeO}_3$

Zur Überprüfung der Strukturlösung wurden Berechnungen im Rahmen des MAPLE-Konzepts durchgeführt. Die für  $\text{Na}_3\text{FeO}_3$  erhaltenen Werte sind im Vergleich zur Summe aus  $3/2 \text{Na}_2\text{O}$  und  $1/2 \alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  in Tabelle 3.2.3 aufgeführt. Die Übereinstimmung ist mit einer Abweichung von 0,8 % gut.

**Tabelle 3.2.7** Madelung-Anteil der Gitterenergie (MAPLE) [24] in kcal/mol für  $\text{Na}_3\text{FeO}_3$

	MAPLE (binär)	MAPLE (ternär)
Na1	121,7 <sup>a)</sup>	128,74
Na2	121,7 <sup>a)</sup>	145,57
Na3	121,7 <sup>a)</sup>	124,48
Fe	1198,3 <sup>b)</sup>	1149,71
O1	512,55 <sup>c)</sup>	497,58
O2	512,55 <sup>c)</sup>	509,61
O3	512,55 <sup>c)</sup>	571,51
$\Sigma$	3101,05	3127,2

<sup>a)</sup> MAPLE ( $\text{Na}^+(\text{Na}_2\text{O})$ )

<sup>b)</sup> MAPLE ( $\text{Fe}^{3+}(\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3)$ )

<sup>c)</sup> MAPLE ( $\text{O}^{2-}$ ) =

$$1/3 [1,5 \text{MAPLE}(\text{O}^{2-}(\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3)) + 1,5 \text{MAPLE}(\text{O}^{2-}(\text{Na}_2\text{O}))]$$

$\Delta$  MAPLE (ternär-binär)

$$= 26,12 \text{ kcal/ mol} = \underline{0,8 \%}$$

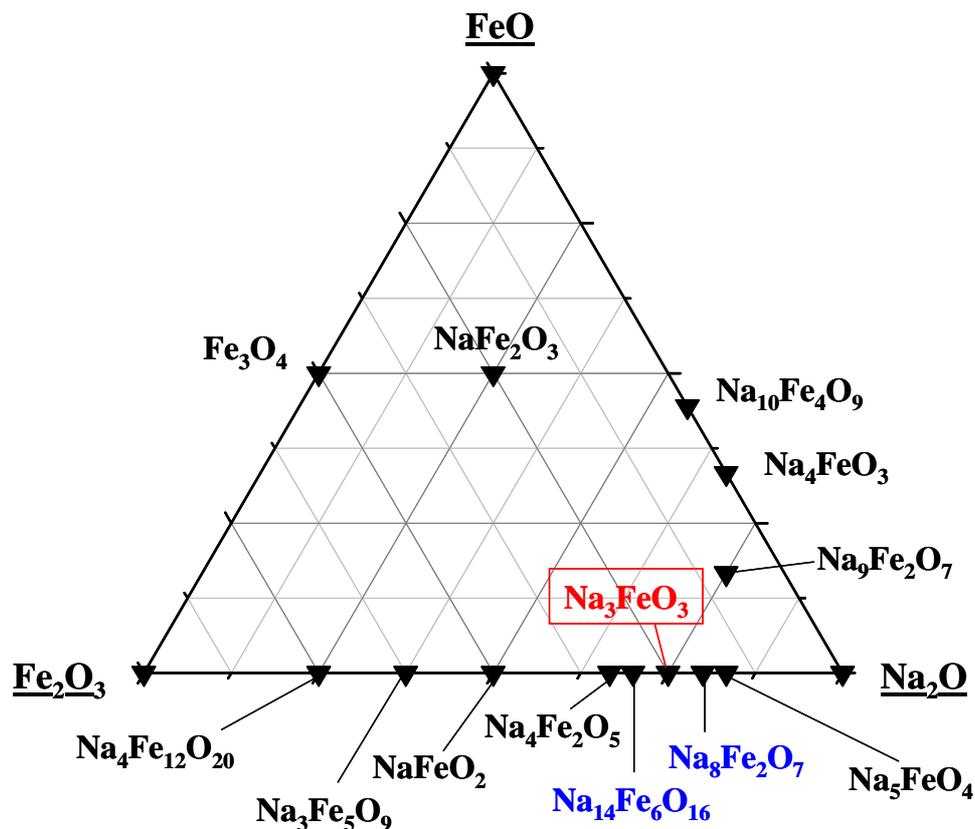
### 3.2.4 Darstellung von $\text{Na}_3\text{FeO}_3$ / Reaktivität im System Na/Fe/O

Die Darstellung von  $\text{Na}_3\text{FeO}_3$  ist jahrelang nicht gelungen, eine Vielzahl anderer ternärer Oxoferrate ist jedoch strukturell aufgeklärt worden. Abb. 3.2.10 gibt eine Übersicht über die bisher strukturell bekannten ternären Oxoferrate.

In der Gruppe der Natriumoxoferrate(III) ist die direkte und phasenreine Synthese von  $\text{Na}_{14}\text{Fe}_6\text{O}_{16}$  [52] und  $\text{Na}_8\text{Fe}_2\text{O}_7$  [51] aus  $\text{Na}_2\text{O}$  und dem binären Oxid  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  möglich. Eine solche Darstellung aus den binären Komponenten gelingt mit  $\text{Na}_3\text{FeO}_3$  nicht.

Wählt man den Weg über eine Oxidation von elementarem Eisen mit CdO in Anwesenheit von  $\text{Na}_2\text{O}$ , entstehen Einkristalle von  $\text{Na}_{14}\text{Fe}_6\text{O}_{16}$  und  $\text{Na}_8\text{Fe}_2\text{O}_7$  in Abhängigkeit vom  $\text{Na}_2\text{O}$ -Anteil bei Reaktionstemperaturen zwischen  $480^\circ\text{C}$  und  $550^\circ\text{C}$ .

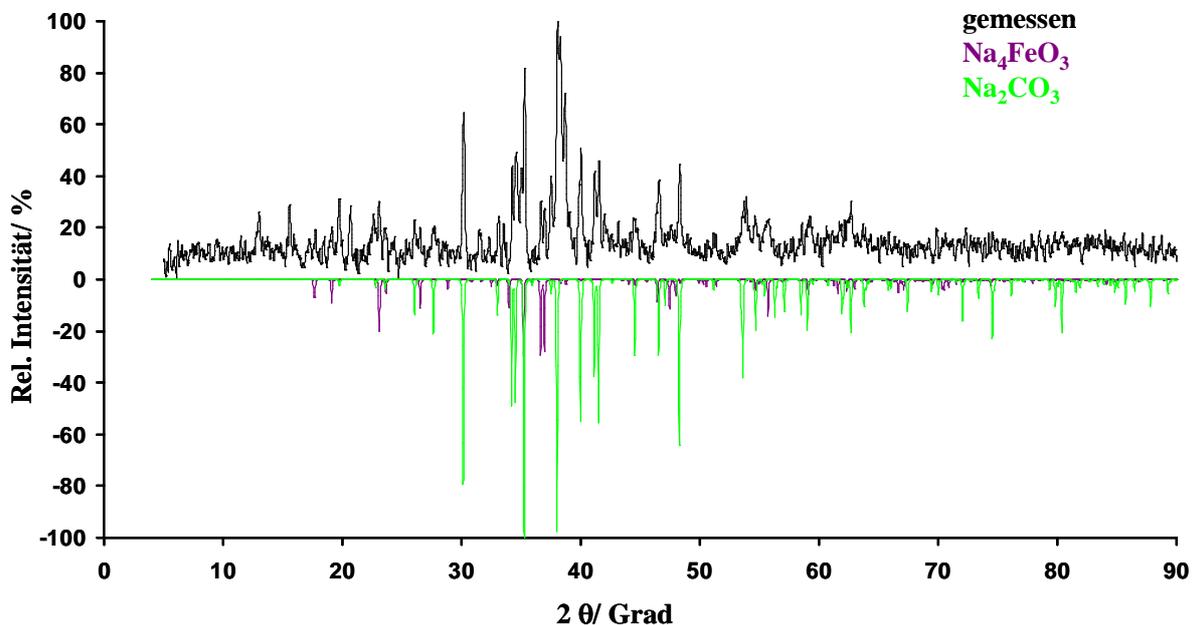
Führt man solche Redox-Reaktionen in Anwesenheit von Mineralisatoren, beispielsweise  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ,  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  oder  $\text{NaOH}$  durch, so wird zusätzlich zum Entstehen bekannter Verbindungen wie  $\text{Na}_{14}\text{Fe}_6\text{O}_{16}$  [52],  $\text{Na}_8\text{Fe}_2\text{O}_7$  [51],  $\text{Na}_5\text{FeO}_4$  [50] und  $\text{Na}_4\text{FeO}_3$  [59] der Zugang zu neuen Verbindungen wie  $\text{Na}_9\text{Fe}_2\text{O}_7$  [60] oder  $\text{Na}_{10}\text{Fe}_4\text{O}_9$  [61] ermöglicht.



**Abb. 3.2.10** Strukturell bekannt ternäre Natriumoxoferrate im System  $\text{Na}_2\text{O}/\text{FeO}/\text{Fe}_2\text{O}_3$

$\text{Na}_3\text{FeO}_3$  wird durch Oxidation von metallischem Eisen aus dem Reaktionsgefäß (R. Hoppe, Reaktion mit der Wand [62, 63]) mit CdO in Gegenwart von  $\text{Na}_2\text{O}$  und getrocknetem  $\text{Na}_3\text{CO}_3$  bei  $650^\circ\text{C}$  (14d) in einer kieselglasummantelten Eisenampulle erhalten. Die Eduktgemenge wurden im molaren Verhältnis  $\text{Na}_2\text{O}/\text{Na}_2\text{CO}_3/\text{CdO}$  von 3: 2: 1 fein verrieben und eingewogen. Es entstehen sehr feuchtigkeitsempfindliche, bernsteinfarbene Einkristalle von  $\text{Na}_3\text{FeO}_3$ . Das Röntgenpulverdiffraktogramm wird von den Reflexen des Mineralisators  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  bestimmt. Aus dem Ansatz wurden neben  $\text{Na}_3\text{FeO}_3$  auch Einkristalle ausgewählt, die der Zusammensetzung  $\text{Na}_8\text{Fe}_2\text{O}_7$  entsprachen. Ihre Gesamtmenge liegt offenbar jedoch

jenseits der Messgenauigkeit des Pulverdiffraktometers. Eine gleichartige Umsetzung bei 450°C führt zu  $\text{Na}_4\text{FeO}_3$  [59], Abb. 3.2.11.



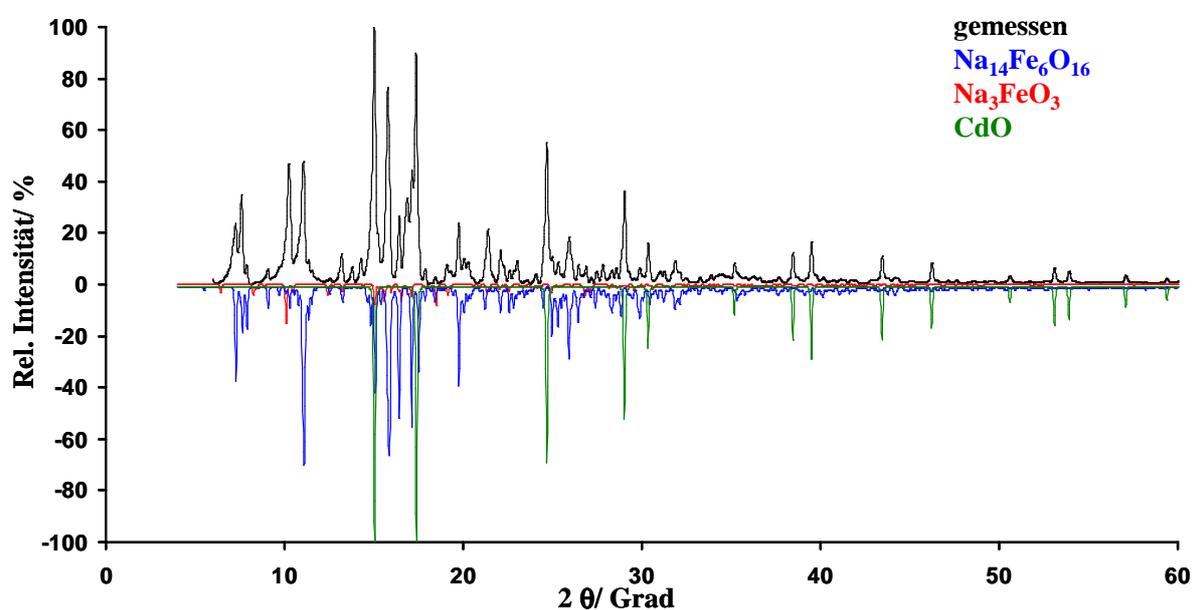
**Abb. 3.2.11**

Vergleich des aufgenommenen Pulverdiffraktogramms (Cu  $K\alpha$ -Strahlung) der Produkte der Umsetzung bei 450°C mit aus Einkristalldaten simulierten Pulverdiffraktogrammen von  $\text{Na}_4\text{FeO}_3$  [59] und dem Mineralisator  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  [58]

Führt man die Reaktion ohne Mineralisator durch und setzt entsprechend der Zielverbindung  $\text{Na}_3\text{FeO}_3$  innige Gemenge von 3  $\text{Na}_2\text{O}$ : 3  $\text{CdO}$ : 1  $\text{Fe}$  in kieselglasummantelten, argongefluteten Silberampullen um, so erhält man bei einer Umsetzung bei 650°C (14d)  $\text{Na}_{14}\text{Fe}_6\text{O}_{16}$  als Hauptkomponente und  $\text{Na}_3\text{FeO}_3$  als Nebenkomponente, sowie nicht umgesetztes  $\text{CdO}$ , Abb. 3.2.12. Eine Übersicht über die betrachteten Umsetzungen und die entstandenen Produkte ist in Tabelle 3.2.8. gegeben.

**Tab. 3.2.8** Übersicht über Umsetzungen und Produkte

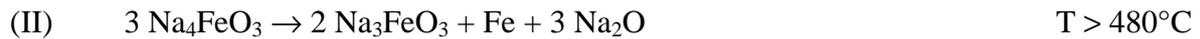
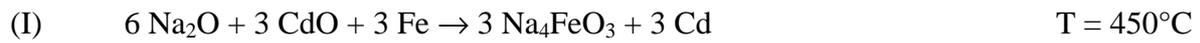
	Verhältnis	Mineralisator	T/ °C	Hauptprodukt	Nebenprodukt
	Na <sub>2</sub> O: CdO: Fe				
A	3: 1 in Fe	2 Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	450	Na <sub>4</sub> FeO <sub>3</sub>	Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>
B	3: 1 in Fe	2 Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	650	Na <sub>3</sub> FeO <sub>3</sub>	Na <sub>8</sub> Fe <sub>2</sub> O <sub>7</sub> Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>
C	3: 3: 1		650	Na <sub>14</sub> Fe <sub>6</sub> O <sub>16</sub>	Na <sub>3</sub> FeO <sub>3</sub> <b>CdO</b>

**Abb. 3.2.12**

Vergleich des aufgenommenen Pulverdiffraktogrammes (Mo K $\alpha$ -Strahlung) der Produkte aus der Umsetzung eines stöchiometrisch in Silberampullen auf Na<sub>3</sub>FeO<sub>3</sub> eingewogenen Substanzgemenges mit den aus Einkristalldaten simulierten Diffraktogrammen von Na<sub>14</sub>Fe<sub>6</sub>O<sub>16</sub> [52], Na<sub>3</sub>FeO<sub>3</sub> und dem Edukt CdO [64].

Dies scheint ein Hinweis darauf zu sein, dass der erste Schritt der Oxidation gemäß (I) des unten angegebenen Verlaufs zu Natriumoxoferraten(II) verläuft, z.B. zu Na<sub>4</sub>FeO<sub>3</sub>. In diesem Reaktionsschritt wird 1/3 des eingesetzten CdO nicht umgesetzt. In einem zweiten Schritt, (II) könnte bei höheren Temperaturen eine Disproportionierungsreaktion, vgl. [65], zu Na<sub>3</sub>FeO<sub>3</sub>

eintreten. Hierbei bildet sich hoch aktives und fein verteiltes metallisches Eisen, das bei den herrschenden Temperaturen mit  $\text{Na}_2\text{O}$  zu metallischem Natrium reagieren kann [59, 66, 67]. Eine Folgereaktion zwischen dem im Reaktionsverlauf entstehenden metallischen Cd und Na zu  $\text{Cd}_2\text{Na}$  oder  $\text{Cd}_{11}\text{Na}_2$  [68] würde diesen Ablauf begünstigen und die Konkurrenzreaktion der Oxidation des metallischen Eisens durch CdO bei diesen Temperaturen zurückdrängen.



Dieser mehrschrittige Reaktionsverlauf, in dem durch Disproportionierung und anschließende Legierungsbildung dem Reaktionsgemenge überschüssiges Natrium entzogen wird, liefert eine Erklärung dafür, dass statt  $\text{Na}_3\text{FeO}_3$  das natriumärmere Oxoferrat(III),  $\text{Na}_{14}\text{Fe}_6\text{O}_{16}$ , als Hauptprodukt gebildet wird.

Eine höhere Konzentration an  $\text{Na}_2\text{O}$  oder alkalihaltigem Mineralisator in Eisenampullen führt einerseits zur vollständigen Oxidation durch CdO, andererseits zu einer Verschiebung der Produkte zu  $\text{Na}_3\text{FeO}_3$  und  $\text{Na}_8\text{Fe}_2\text{O}_7$ . Diese Beobachtung spricht ebenfalls dafür, dass das im Überschuß vorhandene  $\text{Na}_2\text{O}$  nicht zur Bildung des natriumreicheren  $\text{Na}_5\text{FeO}_4$  führt, sondern mit im Rahmen der Disproportionierung gebildetem metallischem Eisen reagiert. Zusätzliches Eisen aus der Containerwand sollte nicht zur Verfügung stehen, da man davon ausgehen kann, dass die Containerwand durch bereits gebildetes metallisches Cd passiviert ist, da ansonsten bei 600-900°C eine Komproportionierung zu  $\text{Na}_4\text{FeO}_3$  einsetzen würde [59].

Unter der Annahme, dass die Reaktionsschritte I - III vollständig ablaufen, sollte ein Verhältnis von Na: Fe: Cd von 4: 1: 1 zur Bildung von  $\text{Na}_3\text{FeO}_3$  (A), ein Verhältnis von Na Fe: Cd von 3,33: 1: 1 zu  $\text{Na}_{14}\text{Fe}_6\text{O}_{16}$  (B) und ein Verhältnis von 5: 1: 1 zu  $\text{Na}_8\text{Fe}_2\text{O}_7$  (C) führen.



Die Darstellung von phasenreinen Proben war bisher nicht möglich. In Abhängigkeit von der Reaktionsführung wurden jeweils die benachbarten ternären Oxide,  $\text{Na}_{14}\text{Fe}_6\text{O}_{16}$  und

$\text{Na}_8\text{Fe}_2\text{O}_7$ , gebildet. Diese bevorzugte Bildung der beiden Randphasen erklärt möglicherweise auch, warum die Synthese und Züchtung von Einkristallen der Zusammensetzung  $\text{Na}_3\text{FeO}_3$  so lange erfolglos blieb.

### 3.3 $\text{Na}_{10}[\text{MnO}_3][\text{Mn}_3\text{O}_6]$

Ternäre Alkalimetalloxomanganate sind mittlerweile in großer Zahl synthetisiert und strukturchemisch untersucht. Hierbei hat man Mangan in den Oxidationsstufen +2 bis +7 gefunden. Ternäre Natriumoxomanganate sind in den Oxidationsstufen +3, wie z. B. in  $\text{NaMnO}_2$  [69], + 4, wie in  $\text{Na}_2\text{Mn}_3\text{O}_7$  [70], und + 6, wie in  $\text{Na}_2\text{MnO}_4$  [71], bekannt. Die Oxidationsstufe +5 konnte bisher nur in den gemischten Alkalimetalloxomanganaten des Typs  $\text{AB}_2\text{MnO}_4$  mit  $\text{A} = \text{Na}$  und  $\text{B} = \text{K}$  [72] oder  $\text{A} = \text{Li}$  und  $\text{B} = \text{Cs}$  [73] und  $\text{Li}_2\text{Na}_{10}\text{Mn}_4\text{O}_{16}$  [74] und  $\text{K}_{11}\text{Li}(\text{OMnO}_3)_4$  [75] stabilisiert werden. Die Oxidationsstufe +2 ist in  $\text{Li}_2\text{MnO}_2$  [76] und in den gemischten Alkalioxomanganaten des Typs  $\text{ABMnO}_2$  mit  $\text{A} = \text{Li}$ ,  $\text{B} = \text{K}$  [77] und  $\text{A} = \text{Na}$  und  $\text{B} = \text{K}$  [78], oder  $\text{K}_2\text{Mn}_2\text{O}_3$  [79] und  $\text{Li}_5\text{Na}_3\text{Mn}_3\text{O}_9$  [80] realisiert. Das erste ternäre Natriumoxomanganat(II),  $\text{Na}_{14}\text{Mn}_2\text{O}_9$  [81], wurde 1978 strukturell charakterisiert. Mit der Darstellung von  $\text{Na}_{10}[\text{MnO}_3][\text{Mn}_3\text{O}_6]$  ist es nun gelungen, das zweite Natriumoxomanganat(II) zu synthetisieren und strukturchemisch zu untersuchen. Es ist außerdem das erste Oxomanganat(II) mit  $\text{Mn}^{2+}$  in trigonal-planarer Koordination.

#### 3.3.1 Darstellung von $\text{Na}_{10}[\text{MnO}_3][\text{Mn}_3\text{O}_6]$

Die oben genannte Verbindung wurde durch Oxidation von metallischem Mangan mit  $\text{CdO}$  in Gegenwart von  $\text{Na}_2\text{O}$  und getrocknetem  $\text{Na}_2\text{S}$  in einer kieselglasummantelten Silberampulle bei  $650^\circ\text{C}$  erhalten. Hierzu wurden im Argon-Handschuhkasten die Edukte  $\text{Na}_2\text{O}$ ,  $\text{Mn}$ ,  $\text{CdO}$  und  $\text{Na}_2\text{S}$  im Verhältnis 7: 2: 2: 1 eingewogen, in einer Achatreibschale innig verrieben und in einen Silbercontainer gebracht, der mit einem Deckel verschlossen wurde. Der Silbercontainer wird anschließend unter Argonatmosphäre mit Kieselglas ummantelt und in einem stehenden Röhrenofen zunächst in einem Schritt auf  $250^\circ\text{C}$ , dann in Schritten von  $50^\circ\text{C}$  pro Tag auf  $650^\circ\text{C}$  aufgeheizt, dort 5 Tage getempert und in Schritten  $50^\circ\text{C}$  pro Tag auf  $250^\circ\text{C}$ , dann in einem Schritt auf Raumtemperatur abgekühlt.

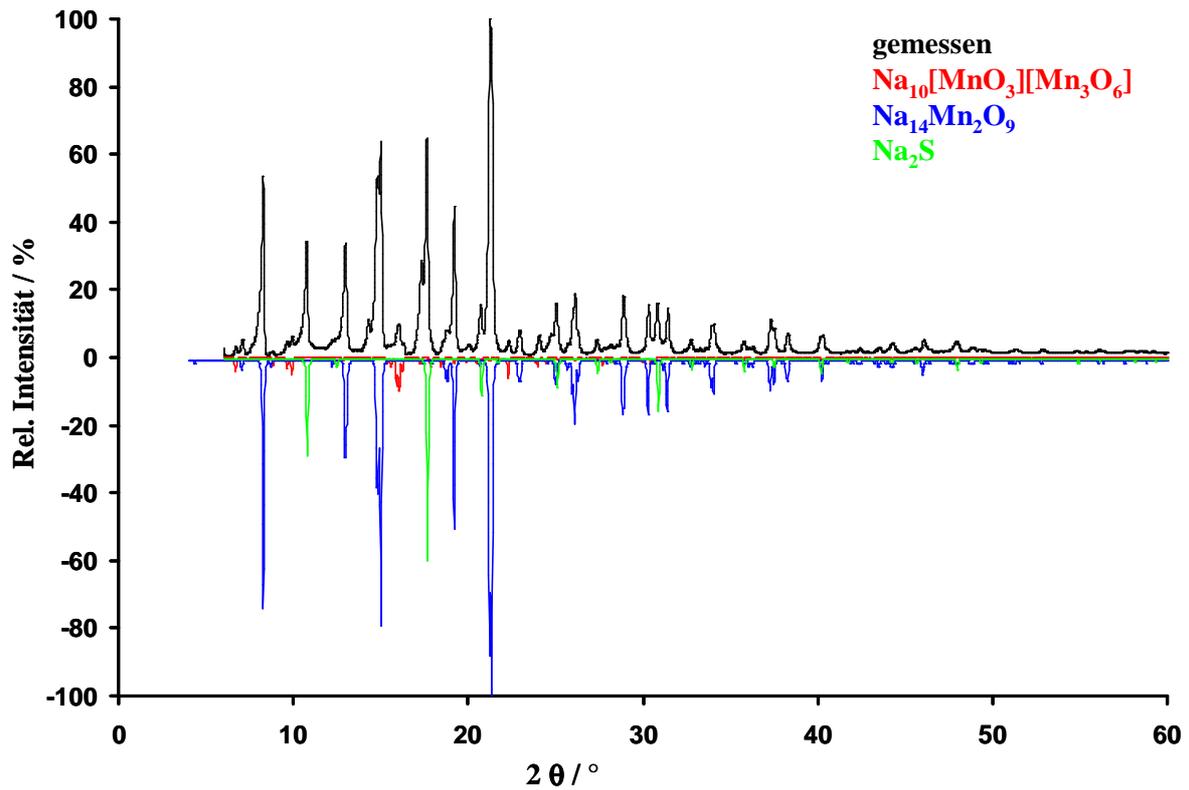
$\text{Na}_{10}[\text{MnO}_3][\text{Mn}_3\text{O}_6]$  entsteht als dunkel-rotbraune, sehr feuchtigkeitsempfindliche Einkristalle.

### 3.3.2 Kristallstrukturbestimmung von $\text{Na}_{10}[\text{MnO}_3][\text{Mn}_3\text{O}_6]$

Mit Hilfe von direkten Methoden und Differenzfouriersynthesen konnte die Struktur von  $\text{Na}_{10}[\text{MnO}_3][\text{Mn}_3\text{O}_6]$  in der trigonalen Raumgruppe R-3m gelöst werden. Die Parameter der Röntgenstrukturanalyse, sowie Lageparameter und thermische Verschiebungsparameter sind in den Tabellen 3.3.1, 3.3.2 und 3.3.3 aufgeführt. Der Vergleich des aufgenommenen Pulverdiffraktogramms mit aus Einkristalldaten simulierten Diffraktogrammen von  $\text{Na}_{10}[\text{MnO}_3][\text{Mn}_3\text{O}_6]$ ,  $\text{Na}_{14}\text{Mn}_2\text{O}_9$  [81] und  $\text{Na}_2\text{S}$  [82] ist in Abb. 3.3.1 dargestellt.

**Tab. 3.3.1** Kristallographische Daten für  $\text{Na}_{10}[\text{MnO}_3][\text{Mn}_3\text{O}_6]$

Kristallsystem	trigonal
Raumgruppe	R-3m (Nr. 166)
Gitterkonstanten / pm	
Einkristalldaten (293 K)	$a = b = 1101,0(2)$
(Mo $K\alpha$ -Strahlung)	$c = 1821,6(4)$
Formeleinheiten/ Elementarzelle	6
F(000)	1692,0
linearer Absorptionskoeffizient	$4,25 \text{ mm}^{-1}$
Kristallform,-farbe	derbe Würfel, dunkel-rotbraun
Diffraktometer	IPDS I (Fa. Stoe & Cie)
Meßbereich	$-14 \leq h \leq 14; -14 \leq k \leq 14; -23 \leq l \leq 23;$ $2\theta_{\text{max}} = 55,98^\circ$
symmetrieunabhängige Reflexe	604 von 6063 gemessenen
Programme	SHELXS-97 [21], SHELXL-97 [22], WinXPOW [23]
Absorptionskorrektur	numerisch, X-Shape [32], X-Red [33]
Lösungsverfahren	Direkte Methoden
Parameterverfeinerung	full-matrix least squares
Anzahl freier Parameter	54
R(int.)	0,1072
R1	0,0623 für $450 F_0 > 4\sigma(F_0)$ ; 0,0929 alle Daten
wR2	0,1447
Goof	1,145



**Abb. 3.3.1**

Vergleich des gemessenen Pulverdiffraktogramms (Mo  $K\alpha$ -Strahlung) mit aus Einkristalldaten simulierten Diffraktogrammen von  $\text{Na}_{10}[\text{MnO}_3][\text{Mn}_3\text{O}_6]$ ,  $\text{Na}_{14}\text{Mn}_2\text{O}_9$  [81] und dem Edukt  $\text{Na}_2\text{S}$  [82]

**Tabelle 3.3.2**

Lageparameter und Koeffizienten der äquivalenten Temperaturfaktoren in  $\text{pm}^2$  für  $\text{Na}_{10}[\text{MnO}_3][\text{Mn}_3\text{O}_6]$

Atom	Lage	sof <sup>a)</sup>	x	y	z	$U_{\text{eq}}$
Mn1	18h		0,43262(6)	0,56738(6)	0,03416(6)	113(2)
O11	18h		0,5353(3)	0,4647(3)	0,0750(3)	151(11)
O12	18h		0,2279(3)	0,4558(7)	0,0617(4)	318(16)
Mn2	6c		0	0	0,0821(1)	203(5)
O21	18h		0,2054(6)	0,1027(3)	0,0951(3)	164(12)
Na1	18f		0	0,2675(3)	0	253(8)
Na3	3b		0,33333	0,66667	0,16667	300(22)
Na4	18h		0,2113(3)	0,1057(2)	0,2301(2)	208(7)
Na21	18h	0,15356	0,1413(6)	0,283(1)	0,1360(5)	133(16) <sup>b)</sup>
Na22	18g	0,09095	0,633(2)	0,66667	0,16667	133(16) <sup>b)</sup>
Na23	36i	0,17771	0,609(1)	0,601(1)	0,1819(6)	133(16) <sup>b)</sup>
Na24	36i	0,15174	0,565(2)	0,522(1)	0,1913(8)	133(16) <sup>b)</sup>

<sup>a)</sup>Besetzungsfaktor bezogen auf die höchste Zähligkeit (36)

<sup>b)</sup>gekoppelt anisotrop verfeinert

Äquivalenter Temperaturfaktor,  $U_{\text{eq}}$ , nach [20].

**Tabelle 3.3.3**

Koeffizienten der anisotropen Temperaturfaktoren in  $\text{pm}^2$  für  $\text{Na}_{10}[\text{MnO}_3][\text{Mn}_3\text{O}_6]$

Atom	$U_{11}$	$U_{22}$	$U_{33}$	$U_{23}$	$U_{13}$	$U_{12}$
Mn1	121(3)	121(3)	101(5)	2(2)	-2(2)	65(4)
O11	258(14)	258(14)	35(21)	17(9)	-17(9)	202(18)
O12	110(20)	227(34)	656(43)	227(31)	113(16)	113(17)
Mn2	204(7)	204(7)	203(10)	0	0	102(4)
O21	195(29)	184(20)	117(23)	-5(11)	-11(22)	97(14)
Na1	273(29)	219(12)	284(16)	48(7)	95(14)	137(9)
Na3	401(33)	401(33)	99(35)	0	0	200(16)
Na4	191(18)	147(11)	301(16)	-7(7)	14(15)	96(9)
Na21 <sup>b)</sup>	171(23)	177(45)	53(22)	50(31)	25(15)	88(23)
Na22 <sup>b)</sup>	171(23)	177(45)	53(22)	50(31)	25(15)	88(23)
Na23 <sup>b)</sup>	171(23)	177(45)	53(22)	50(31)	25(15)	88(23)
Na24 <sup>b)</sup>	171(23)	177(45)	53(22)	50(31)	25(15)	88(23)

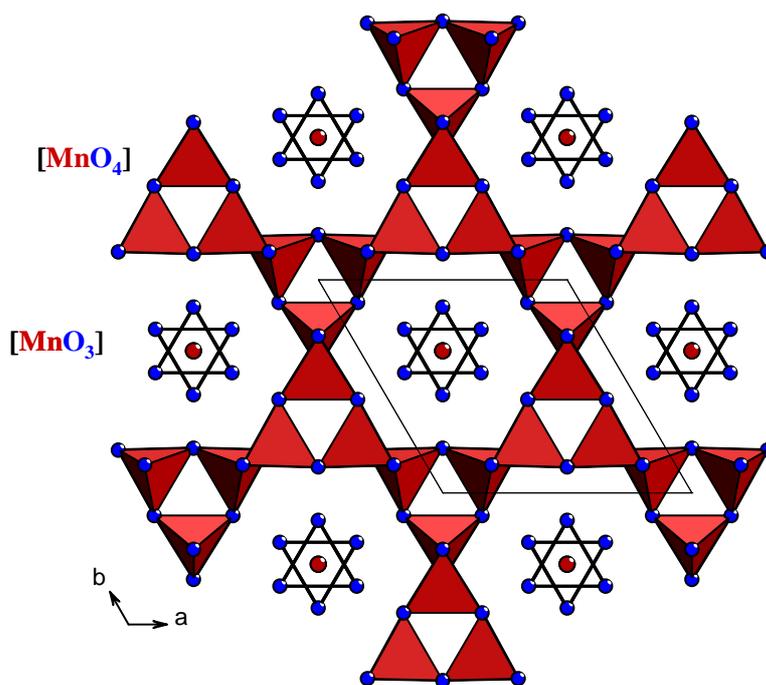
<sup>b)</sup>gekoppelt anisotrop verfeinert

Der anisotrope Temperaturfaktor hat die Form:

$$U_{ij} = \exp[2\pi i(U_{11}h^2a^{*2} + U_{22}k^2b^{*2} + U_{33}l^2c^{*2} + 2U_{12}hka^*b^* + 2U_{13}hla^*c^* + 2U_{23}klb^*c^*)]$$

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

$\text{Na}_{10}[\text{MnO}_3][\text{Mn}_3\text{O}_6]$  ist das erste ternäre Natriumoxomanganat(II) mit  $\text{Mn}^{2+}$  in trigonalplanarer Koordination. Es kristallisiert isotyp zu  $\text{Na}_{10}[\text{FeO}_3][\text{Fe}_3\text{O}_6]$  [61] und  $\text{Na}_{10}[\text{ZnO}_3][\text{Zn}_3\text{O}_6]$  [83]. Eine Projektion der Kristallstruktur mit eingezeichneter Elementarzelle ist in Abb. 3.3.2 abgebildet. Hierbei sind der Übersichtlichkeit halber zunächst die Natriumatome weggelassen, die teilweise fehlgeordnet sind. Die Struktur enthält tetraedrische  $[\text{MnO}_4]$ -Einheiten und isolierte, trigonale  $[\text{MnO}_3]$ -Einheiten. Drei über Ecken verknüpfte Tetraeder bilden Dreiringe, die wiederum über Kanten verknüpft Schichten ausbilden, so dass hexagonale Kanäle resultieren. Die derartig gebildeten hexagonalen Kanäle sind von Paaren von  $[\text{MnO}_3]$ -Einheiten zentriert, die gestaffelt zueinander liegen.



**Abb. 3.3.2**

Projektion der Mn/O Teilstruktur in  $\text{Na}_{10}[\text{MnO}_3][\text{Mn}_3\text{O}_6]$  mit eingezeichneter Elementarzelle

Hervorstechendes Merkmal der Kristallstruktur von  $\text{Na}_{10}[\text{MnO}_3][\text{Mn}_3\text{O}_6]$  ist die trigonale  $[\text{MnO}_3]$ -Einheit. Die Winkel betragen alle  $118,58^\circ$  und die Mn-O-Abstände  $197,3 \text{ pm}$ , Abb. 3.3.3. und Tab. 3.3.4. Die Einheit ist nicht planar, das Zentralatom Mn2 ist aus der durch die drei Sauerstoffliganden aufgespannten Ebene um  $23,6 \text{ pm}$  ausgelenkt, Abb. 3.3.4.

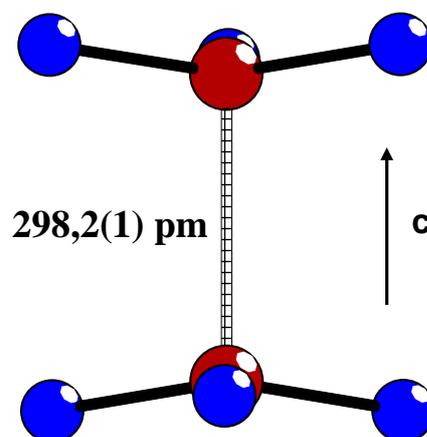
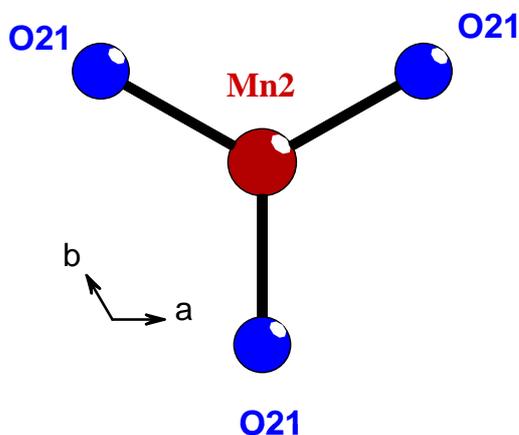


Abb. 3.3.3 Trigonalen  $[\text{Mn}_2\text{O}_3]$ -Einheit.

Tabelle 3.3.4

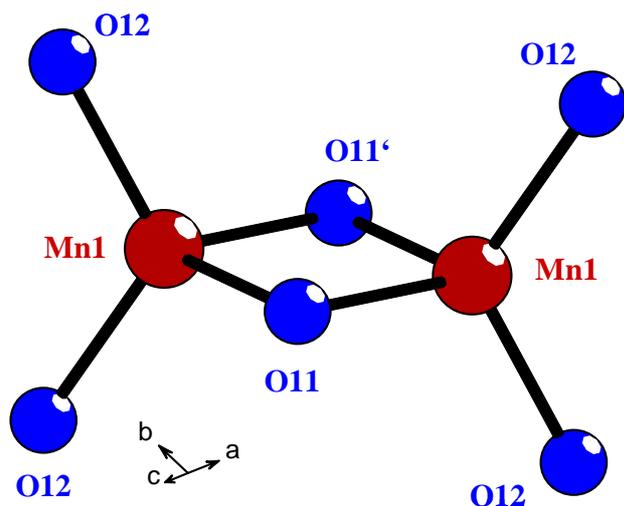
Interatomare Abstände in pm und Winkel in Grad

Mn2-O (3 x)	197,2(5)
Mn2-O21-Mn2 (3 x)	118,59(6)

Abb. 3.3.4

Paar von trigonalen  $[\text{Mn}_2\text{O}_3]$ -Einheiten parallel zur c-Achse mit aufeinander zu ausgelenkten Mn2-Zentralatomen

Die tetraedrischen  $[\text{MnO}_4]$ -Einheiten, Abb. 3.3.5, bilden kantenverknüpfte Dimere. Die interatomaren Abstände und Winkel sind in Tabelle 3.3.5 aufgeführt. Durch die Kantenverknüpfung sind die beiden Mn1-Zentralatome aufgrund von elektrostatischer Abstoßung aus dem jeweiligen Zentrum des Tetraeders herausgerückt. Aus diesem Grund kommt es auch zu einer Abweichung der Bindungswinkel vom idealen Tetraederwinkel.

**Tabelle 3.3.5**

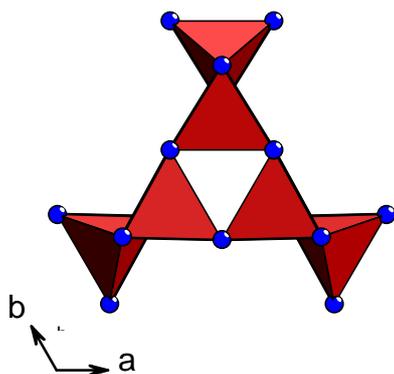
Interatomare Abstände in pm  
und ausgewählte Winkel in Grad

Mn1-O12 (4 x)	201,8(4)
Mn1-O11	209,4(6)
Mn1-O11'	208,0(5)
Mn1-Mn1	285,5(2)
O11-Mn1-O11'	93,7(2)
O11-Mn1-O12 (2 x)	108,9(2)
O11'-Mn1-O12 (2x)	111,5(2)
O12-Mn1-O12	119,3(4)

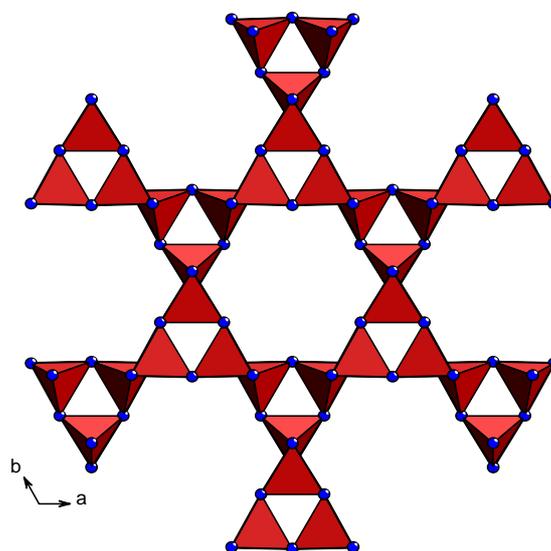
**Abb. 3.3.5**

[Mn1O<sub>4</sub>]-Tetraedereinheit über Ecken zum Dimer  
verknüpft

Die [MnO<sub>4</sub>]-Tetraederdimere sind über die vier freien Ecken zu Dreiringen verknüpft, Abb. 3.3.6. Diese wiederum bilden sternförmige Schichten, Abb. 3.3.7.

**Abb. 3.3.6**

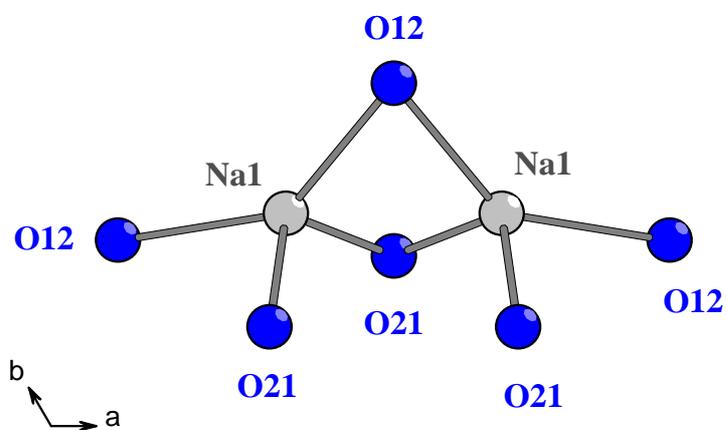
Verknüpfung der [MnO<sub>4</sub>]-Tetraeder-  
dimere über freie Ecken zu  
Dreiringen

**Abb. 3.3.7**

Verknüpfung der Dreiringe zu sternförmigen  
Schichten mit hexagonalen Kanälen

Die Struktur wird von Natriumatomen vervollständigt, die verschiedene kristallographisch unterscheidbare Lagen besetzen. Na1, Na3 und Na4 sind vollständig besetzt, während die Natriumlagen Na21 und Na22 jeweils durch eine Splitposition (Na23 und Na24) ergänzt werden.

Die Natriumatome der Sorte Na1 sind verzerrt tetraedrisch von Sauerstoff umgeben, Abb. 3.3.8 und Tab. 3.3.6. Diese  $\text{Na1O}_4$ -Tetraeder sind über gemeinsame Kanten zu Sechsringen verknüpft, die die vom  $\text{Mn1O}$ -Teilgerüst gebildeten hexagonalen Kanäle zentrieren und außerdem an die  $[\text{Mn}_2\text{O}_3]$ -Einheiten koordinieren, Abb. 3.3.9 und 3.3.10.



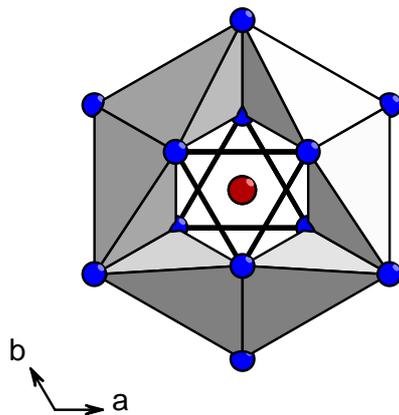
**Abb. 3.3.8**

Zwei  $\text{Na1O}_4$ -Tetraeder über eine gemeinsame Kante verknüpft

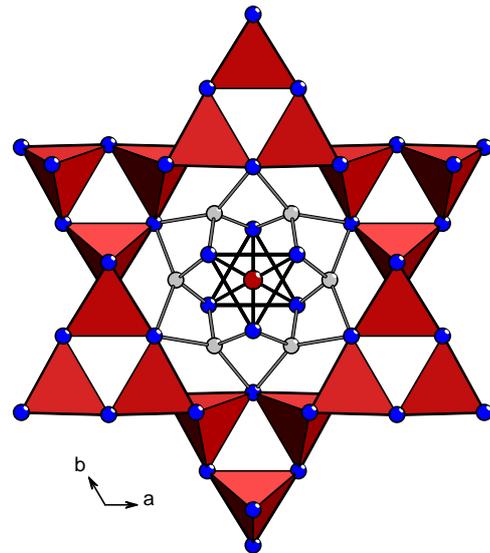
**Tabelle 3.3.6**

Interatomare Abstände in pm  
und ausgewählte Winkel in  
Grad für eine  $[\text{Na1O}_4]_2$ -Einheit

Na1-O12	258,0(6)
Na1-O21	235,0(4)
O12-Na1-O12	143,0(2)
O12-Na1-O21	101,5(2) (2 x)
O21-Na1-O21	98,0(2) (2 x)
O21-Na1-O21	115,7(3)

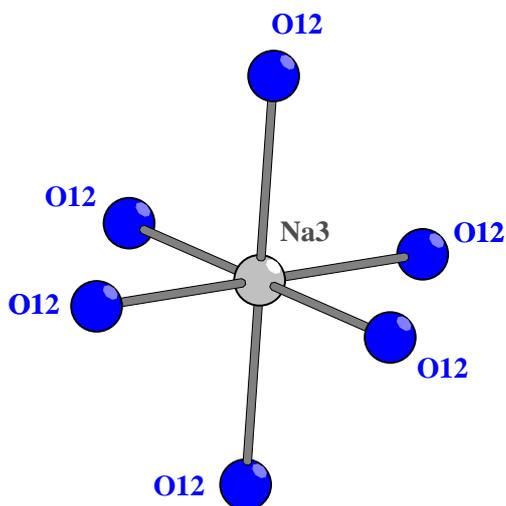


**Abb. 3.3.9**  
Sechsring aus  $\text{NaIO}_4$ -Tetraeder,  
Koordination an zwei  $[\text{Mn}_2\text{O}_3]$ -Einheiten



**Abb. 3.3.10**  
Hexagonaler Kanal in der  $\text{Mn1/O}$ -  
Teilstruktur zentriert durch Sechsring

Die Natriumatome der Sorte  $\text{Na}_3$  sind verzerrt oktaedrisch von Sauerstoff der Sorte  $\text{O}_{12}$  umgeben. Die  $\text{Na-O}$ -Bindungslängen sind mit  $277,5(7)$  sehr lang, Abb. 3.3.11 und Tab. 3.3.7. Die  $(\text{Na}_3)(\text{O}_{12})_6$ -Oktaeder verbinden die  $[\text{Mn}_3\text{O}_6]$ -Schichten der Struktur, Abb. 3.3.12.

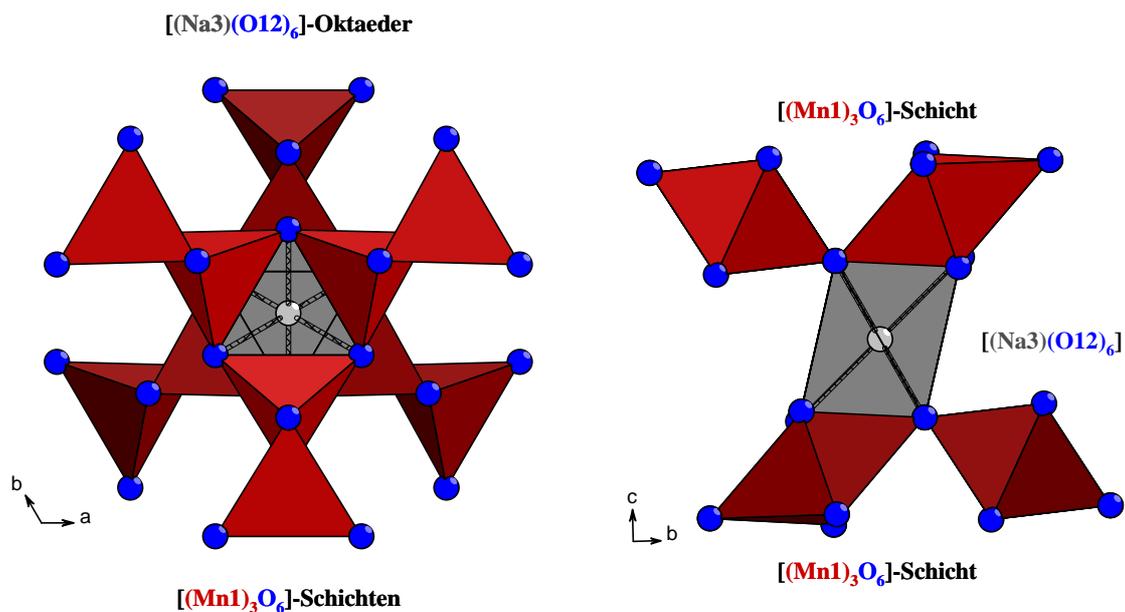


**Abb. 3.3.11**  
Oktaedrische Koordination von  $\text{Na}_3$  durch  $\text{O}_{12}$

**Tabelle 3.3.7**

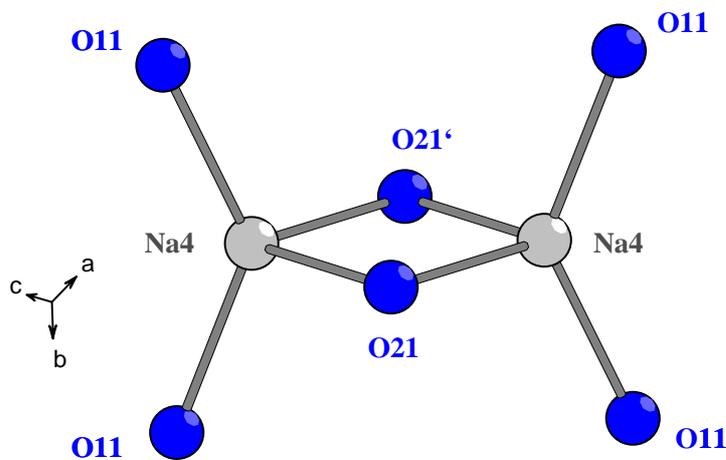
Interatomare Abstände in pm und  
ausgewählte Winkel in Grad

$\text{Na}_3\text{-O}_{12}$ (6 x)	277,5(7)
$\text{O}_{12}\text{-Na}_3\text{-O}_{12}$ (6 x)	102,3(2)
$\text{O}_{12}\text{-Na}_3\text{-O}_{12}$ (6 x)	77,7(2)
$\text{O}_{12}\text{-Na}_3\text{-O}_{12}$ (3 x)	180


**Abb. 3.3.12**

Zwei benachbarte [(Mn<sub>1</sub>)<sub>3</sub>O<sub>6</sub>]-Schichten werden von [(Na<sub>3</sub>)(O<sub>12</sub>)<sub>6</sub>]-Oktaedern verbunden, links abgebildet der Blick entlang der kristallographischen c-Achse, rechts entlang a

Für Natriumatome der Sorte Na<sub>4</sub> wird eine tetraedrische Umgebung gefunden, Abb. 3.3.13 und Tab. 3.3.8. Die [Na<sub>4</sub>O<sub>4</sub>]-Tetraeder verknüpfen über gemeinsame Kanten zu Dimeren, die wiederum über die freien Ecken zu Dreiringen verknüpft sind und sternförmige Schichten ausbilden. Das Verknüpfungsmuster der [Na<sub>4</sub>O<sub>4</sub>]-Tetraeder ist identisch zu dem der [(Mn<sub>1</sub>)<sub>3</sub>O<sub>6</sub>]-Schichten, Abb. 3.3.14. Die Anordnung der [(Mn<sub>1</sub>)<sub>3</sub>O<sub>6</sub>]-Schichten zu den [(Na<sub>4</sub>)<sub>3</sub>O<sub>6</sub>]-Schichten ist in Abb. 3.3.15 dargestellt.

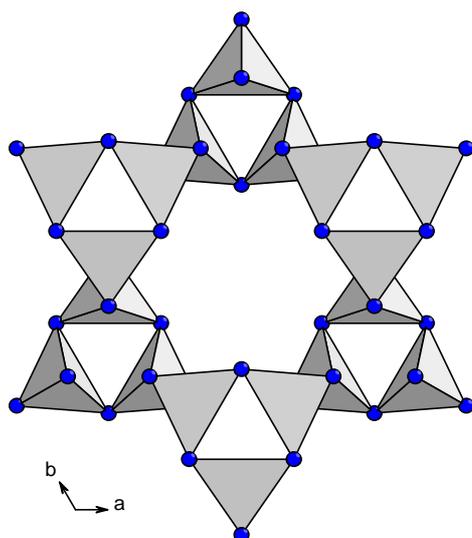
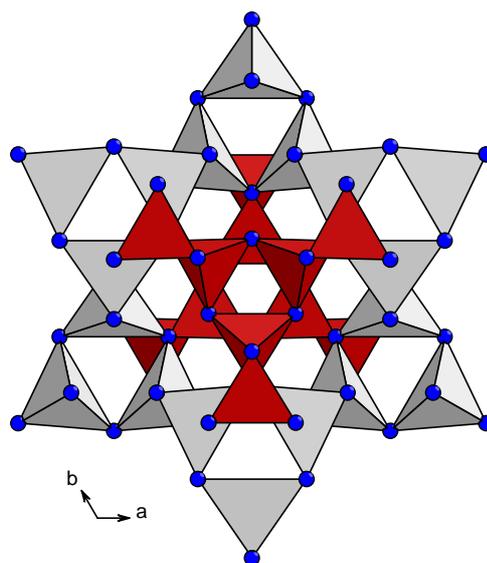

**Abb. 3.3.13**

Zwei [Na<sub>4</sub>O<sub>4</sub>]-Tetraeder verknüpfen über eine Kante

**Tabelle 3.3.8**

Interatomare Abstände in pm  
und Winkel in Grad

Na4-O11 (2 x)	235,7(4)
Na4-O21	238,8(6)
Na4-O21'	246,1(6)
O11-Na4-O11	134,1(3)
O11-Na4-O21 (2 x)	108,0(1)
O11-Na4-O21' (2 x)	102,2(2)
O21-Na4-O21'	94,9(2)

**Abb. 3.3.14**Sternförmige  $[(\text{Na}_4)_3\text{O}_6]$ -Schichten**Abb. 3.3.15**Anordnung der  $[(\text{Mn}_1)_3\text{O}_6]$ -Schichten zu den  $[(\text{Na}_4)_3\text{O}_6]$ -Schichten

Die Struktur wird von Natriumatomen der Sorte Na2 vervollständigt. Für diese stehen 61 Lagen zur Verfügung, von denen jedoch nur 21 statistisch besetzt sind. Die beiden unterscheidbaren kristallographischen Lagen Na21 und Na22 werden durch jeweils eine Split-Position, Na23 und Na24, ergänzt. Während Na21 tetraedrisch von Sauerstoff umgeben ist, Abb. 3.3.16 und Tabelle 3.3.9, wird Na22 oktaedrisch von sechs Sauerstoffatomen koordiniert, Abb. 3.3.17 und Tabelle 3.3.10. Aufgrund der statistischen Besetzung sind die Na-O-Abstände teilweise stark verlängert.

Na21 (mittelgrau) verbrückt über eine Kante die trigonale  $[\text{Mn}_2\text{O}_3]$ -Einheit mit einer Ecke eines  $[\text{Mn}_1\text{O}_4]$ -Tetraeders aus der  $[(\text{Mn}_1)_3\text{O}_6]$ -Schicht, Abb. 3.3.18. Zwei Na22 (hellgrau) verbinden jeweils eine Ecke der trigonalen  $[\text{Mn}_2\text{O}_3]$ -Einheit mit derselben Ecke des  $[\text{Mn}_1\text{O}_4]$ -Tetraeders, an die auch Na21 koordiniert. Die Splitpositionen Na23 und Na24 sind durch Schraffierung kenntlich gemacht. Einen Gesamteindruck der Koordinationsverhältnisse hinsichtlich der teilbesetzten Natriumatome vermittelt Abb. 3.3.19.

Die interatomaren Abstände von Na21 und Na22 betragen lediglich 191,9(6) pm. Die starke abstoßende Wechselwirkung wegen dieses zu geringen Abstandes führt zu einer Verschiebung der Lagen und die zugehörigen Splitpositionen Na23 und Na24 werden unter Wahrung der Gesamtladungsneutralität teilweise besetzt, so dass die resultierenden Na-Na-Abstände typischen Kation-Kation-Abständen entsprechen.

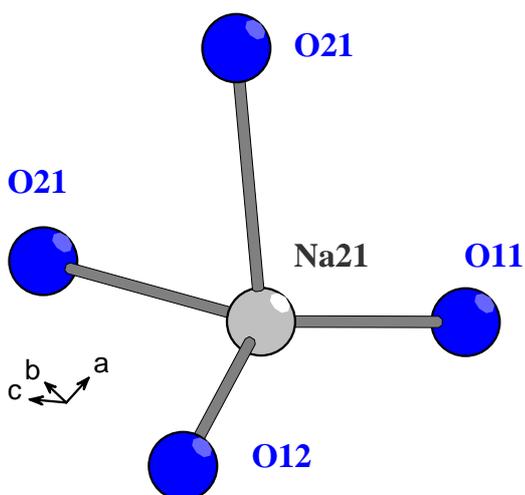


Abb. 3.3.16

Tetraedrische Sauerstoffkoordination von Na21

Tab. 3.3.9

Interatomare Abstände in pm und ausgewählte Winkel in Grad für ein Na<sub>21</sub>O<sub>4</sub>-Tetraeder

Na21-O11	223,7(11)
Na21-O12	213,6(13)
Na21-O21	252,4(9)
Na21-O21	252,4(9)
O11-Na21-O12	134,2(5)
O11-Na21-O21	103,7(4)
O11-Na21-O21	103,8(4)
O12-Na21-O21	109,8(5)
O12-Na21-O21	109,7(5)
O21-Na21-O21	84,8(3)

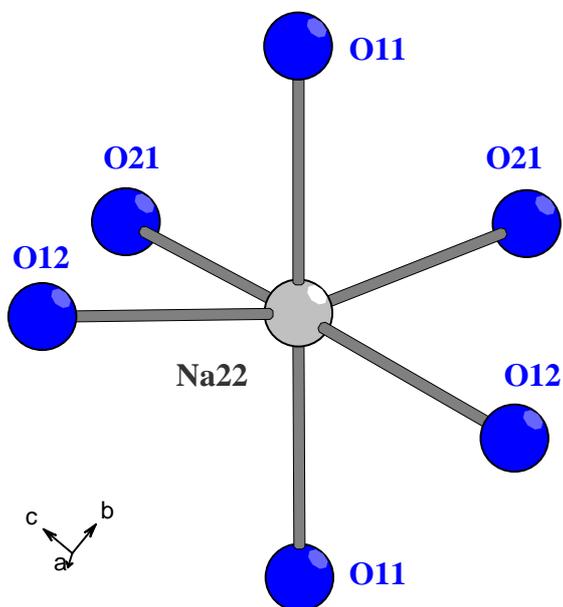


Abb. 3.3.17

Oktaedrische Sauerstoffkoordination von Na22

Tab. 3.3.10

Interatomare Abstände in pm und ausgewählte Winkel in Grad für ein Na<sub>22</sub>O<sub>6</sub>-Oktaeder

Na22-O11	254,9(4) (2 x)
Na22-O12	266,4(11) (2 x)
Na22-O21	283,8(13) (2 x)
O11-Na22-O11	178,4(11)
O11-Na22-O12	101,1(1) (2 x)
O11-Na22-O12	79,8(1) (2 x)
O11-Na22-O21	88,0(1)
O11-Na22-O21	90,7(1)
O12-Na22-O12	108,4(2)
O12-Na22-O21	87,8(2) (2 x)
O12-Na22-O21	161,3(2) (2 x)

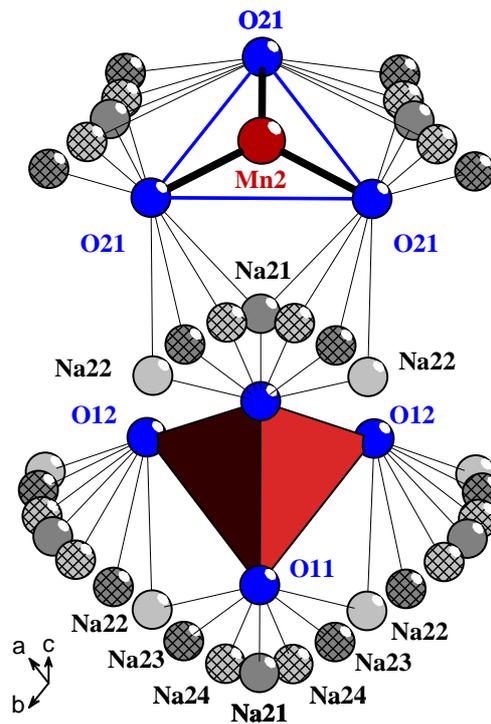


Abb. 3.3.18

Verbrückung der trigonalen  $[\text{Mn}_2\text{O}_3]$ -Einheiten und der  $[\text{Mn}_1\text{O}_4]$ -Tetraeder der  $[(\text{Mn}_1)_3\text{O}_6]$ -Schichten durch Natriumatome der Sorte Na21 (mittelgrau) und Na22 (hellgrau), die durch die schraffiert dargestellten Splitpositionen Na23 und Na24 ergänzt werden

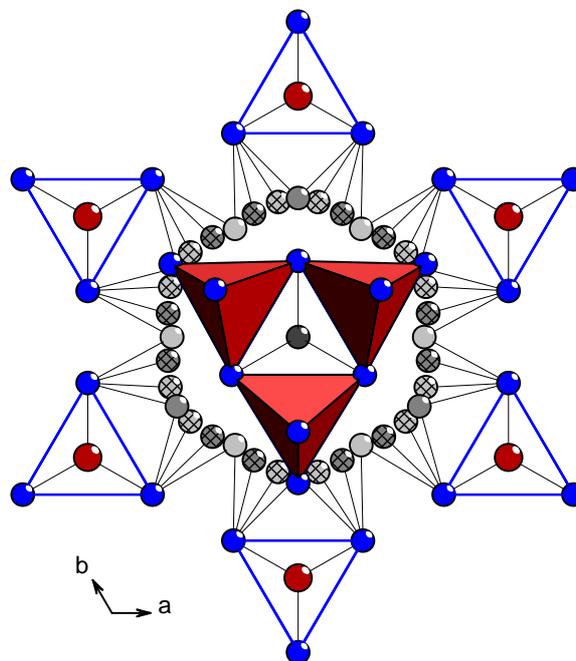


Abb. 3.3.19

Die  $[(\text{Mn}_1)_3\text{O}_6]$ -Tetraederschichten werden über statistisch fehlgeordnete Natriumatome mit den trigonalen  $[\text{Mn}_2\text{O}_3]$ -Einheiten, die eine Ebene darunter angesiedelt sind, verknüpft.

### 3.3.4 MAPLE-Berechnung an $\text{Na}_{10}[\text{MnO}_3][\text{Mn}_3\text{O}_6]$

Zur Überprüfung der Strukturlösung wurden Berechnungen im Rahmen des MAPLE-Konzepts durchgeführt. Hierbei wurde eine der möglichen Anordnungen von Natriumatomen zugrunde gelegt, wie sie in den Abbildungen 3.3.20 bis 3.3.22 dargestellt ist. Die 36-zähligen Splitpositionen Na23 und Na24 wurden der Übersichtlichkeit halber nicht berücksichtigt.

Die für  $\text{Na}_{10}[\text{MnO}_3][\text{Mn}_3\text{O}_6]$  erhaltenen Werte sind im Vergleich zur Summe aus 4 MnO und 5  $\text{Na}_2\text{O}$  in Tabelle 3.3.11 aufgeführt. Tabelle 3.3.12 enthält die Koordinaten der besetzten Natrium-Lagen, die der MAPLE-Rechnung zugrunde liegen.

**Tabelle 3.3.11**

Madelung-Anteil der Gitterenergie (MAPLE) [24] in kcal/mol für  $\text{Na}_{10}[\text{MnO}_3][\text{Mn}_3\text{O}_6]$

		MAPLE (binär)	MAPLE (ternär)
Na1	3 x	121,69 <sup>a)</sup>	118,51
Na3	0,5 x	121,69 <sup>a)</sup>	121,61
Na4	3 x	121,69 <sup>a)</sup>	124,97
Na21	1,5 x	121,69 <sup>a)</sup>	158,56
Na22	2 x	121,69 <sup>a)</sup>	129,89
Mn1	3 x	521,69 <sup>b)</sup>	482,02
Mn2	1 x	521,69 <sup>b)</sup>	515,29
O11	3 x	483,16 <sup>c)</sup>	508,25
O12	3 x	483,16 <sup>c)</sup>	533,84
O21	3 x	483,16 <sup>c)</sup>	463,88
$\Sigma$		7652,11	7768,14

<sup>a)</sup> MAPLE( $\text{Na}^+(\text{Na}_2\text{O})$ )

<sup>b)</sup> MAPLE( $\text{Mn}^{2+}(\text{MnO})$ )

<sup>c)</sup> MAPLE( $\text{O}^{2-}$ ) = 1/9 [5 MAPLE( $(\text{O}^{2-})\text{Na}_2\text{O}$ ) + 4 MAPLE( $(\text{O}^{2-})\text{MnO}$ )]

$\Delta$  MAPLE (binär-ternär)

= -116,03 kcal/mol = -1,5 %

**Tab. 3.3.12**

Koordinaten der besetzten Lagen der statistisch fehlgeordneten Natriumatome, die der MAPLE-Rechnung zugrunde liegen. Kursiv angegeben sind die ursprünglichen Koordinaten.

	x	y	z
Na21	0.19213	0.80797	0.53067
	0.80787	0.61583	0.46933
	0.47453	0.94917	0.80267
	0.38417	0.19203	0.46933
	0.80797	0.19213	0.46933
	0.52537	0.05083	0.19733
	0.19203	0.38417	0.53067
	0.61583	0.80787	0.53067
	0.94917	0.47453	0.19733
	Na22	0.63307	0.96643
0.33337		0.36693	0.16663
0.33330		0.96640	0.16670
0.63310		0.66670	0.16670
0.96643		0.33337	0.83337
0.36693		0.03357	0.83337
0.66663		0.63307	0.83337
0.03360		0.36690	0.16670
0.66670		0.03360	0.83330
0.36690		0.33330	0.83330
0.03357		0.66663	0.16663
0.96640		0.63310	0.83330

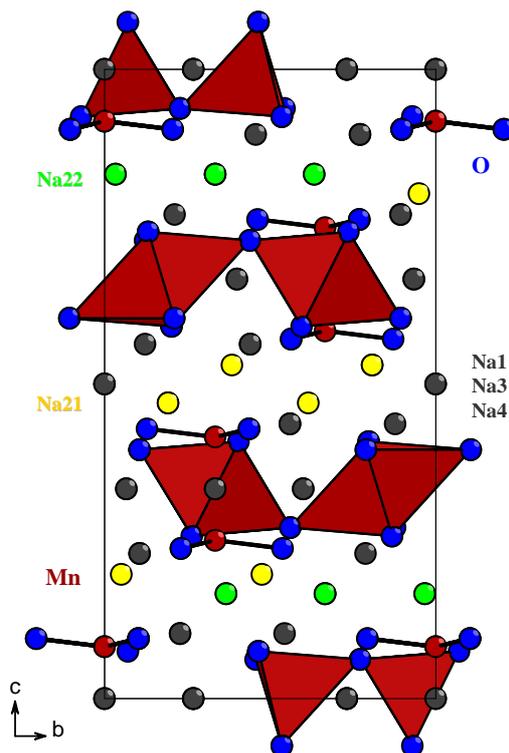


Abb. 3.3.20

Darstellung der Anordnung von Natriumatomen in  $\text{Na}_{10}[\text{MnO}_3][\text{Mn}_3\text{O}_6]$ , die der MAPLE-Rechnung zugrunde liegt

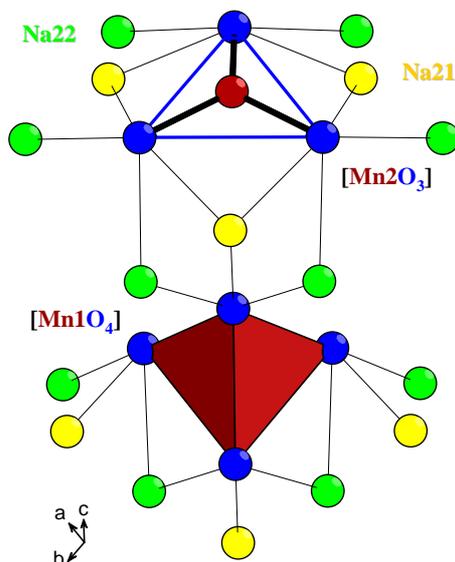
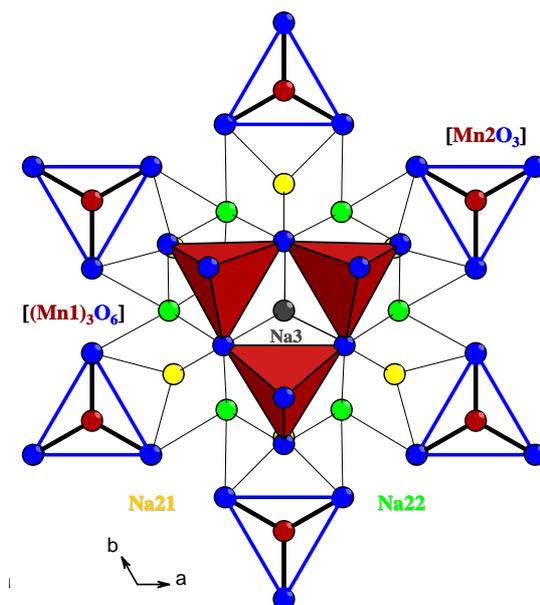


Abb. 3.3.21

Verbrückung der trigonalen  $[\text{Mn}_2\text{O}_3]$ -Einheiten und der  $[\text{Mn}_1\text{O}_4]$ -Tetraeder der  $[(\text{Mn}_1)_3\text{O}_6]$ -Schichten durch Natriumatome der Sorte Na21 und Na22 im Rahmen des Besetzungsmodells, das den MAPLE-Rechnungen zugrunde liegt



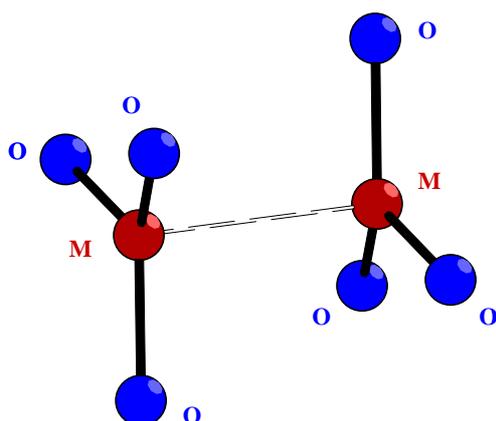
**Abb. 3.3.22**

Verknüpfung der trigonalen  $[Mn_2O_3]$ -Einheiten mit den  $[(Mn_1)_3O_6]$ -Tetraederschichten im Rahmen des für die MAPLE-Rechnungen angewendeten Besetzungsmodells

Die Übereinstimmung zwischen den Werten für die binären Komponenten und denen für  $Na_{10}[MnO_3][Mn_3O_6]$  ist für diese Näherung gut. Die Fehlordnung trägt weiteren Permutationen Rechnung. Die regelmäßige Verknüpfung der zwei unterschiedlichen Struktureinheiten (trigonal-planare Einheiten und Tetraeder) ist aufgrund ihrer unterschiedlichen Symmetrie problematisch.

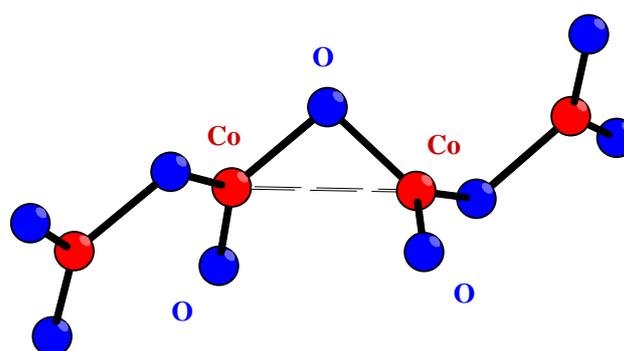
### 3.3.5 Vergleich der isotypen Verbindungen $\text{Na}_{10}[\text{MO}_3][\text{M}_3\text{O}_6]$ mit $\text{M} = \text{Mn, Fe, Zn}$ mit $\text{Na}_{10}\text{Co}_4\text{O}_9$

Es werden die vier Verbindungen mit der Summenformel  $\text{Na}_{10}\text{M}_4\text{O}_9$ , mit  $\text{M} = \text{Mn, Fe}$  [61],  $\text{Co}$  [37],  $\text{Zn}$  [83] verglichen. Während die Verbindungen mit  $\text{M} = \text{Mn, Fe}$  und  $\text{Zn}$  isotyp kristallisieren, bevorzugt  $\text{Na}_{10}\text{Co}_4\text{O}_9$  einen anderen Strukturtyp. Allen Verbindungen gemeinsam sind trigonale  $[\text{MO}_3]^{4-}$ -Einheiten, deren Symmetrie und Verknüpfungsmuster jedoch unterschiedlich sind: Bei den isotypen Verbindungen  $\text{Na}_{10}[\text{MO}_3][\text{M}_3\text{O}_6]$  mit  $\text{M} = \text{Mn, Fe}$  und  $\text{Zn}$  liegen die trigonalen  $[\text{MO}_3]^{4-}$ -Einheiten mit  $\text{C}_{3v}$ -Symmetrie isoliert in der Struktur vor, bilden aber Paare in gestaffelter Anordnung, Abb. 3.3.23. In  $\text{Na}_{10}\text{Co}_4\text{O}_9$  verknüpfen trigonale  $[\text{CoO}_3]$ -Einheiten mit  $\text{C}_{2v}$ - bzw.  $\text{C}_s$ -Symmetrie über Ecken und Tetramere, Abb. 3.3.24.



**Abb. 3.3.23**

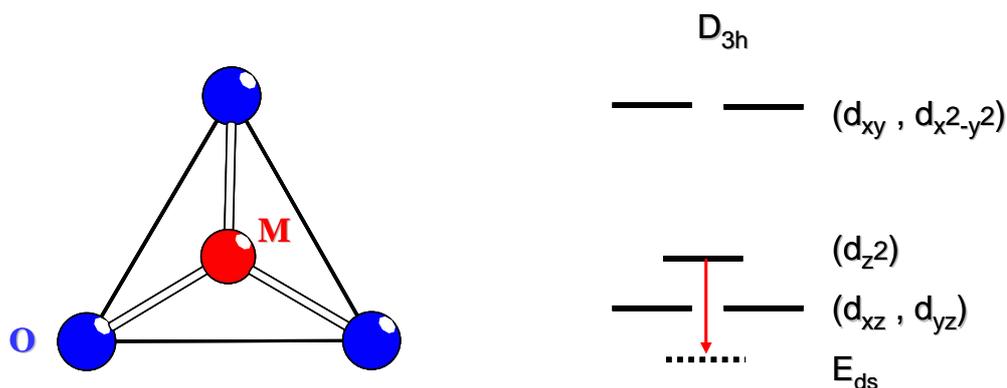
Paare von  $[\text{MO}_3]$ -Einheiten in gestaffelter Anordnung in  $\text{Na}_{10}[\text{MO}_3][\text{M}_3\text{O}_6]$  mit  $\text{M} = \text{Mn, Fe, Zn}$



**Abb. 3.3.24**

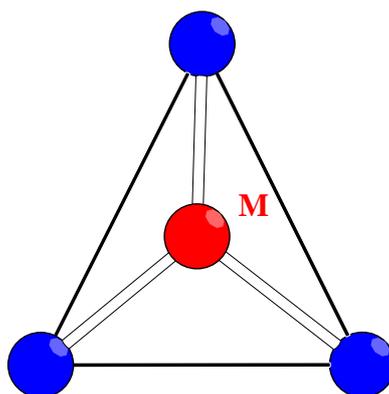
Kette von eckenverknüpften  $[\text{CoO}_3]$ -Einheiten in  $\text{Na}_{10}\text{Co}_4\text{O}_9$

Es sind keine Beispiele für  $\text{D}_{3h}$ -Symmetrie bei Alkalimetalloxometallaten mit trigonalplanarer Koordination bekannt, die Betrachtung der Ligandenfeldaufspaltung für einen solchen Fall ist jedoch ein guter Ausgangspunkt für Untersuchungen an verzerrten trigonalen Einheiten, Abb. 3.3.25.



**Abb. 3.3.25** Ligandenfeldaufspaltung einer  $[MO_3]$ -Einheit mit  $D_{3h}$ -Symmetrie

Bei  $D_{3h}$ -Symmetrie liegt das  $d_{z^2}$ -Orbital energetisch über den  $d_{xz}$ - und  $d_{yz}$ -Orbitalen. Eine energetische Absenkung des  $d_{z^2}$ -Orbitals kann jedoch durch Wechselwirkung mit dem  $4s$ -Orbital ( $E_{ds}$ -mixing) erfolgen. Eine Verzerrung der  $[MO_3]$ -Einheit durch Verlängerung von M-O-Bindungen und ein gleichzeitiges Aufweiten bzw. Verkleinern der Winkel führt zu zwei verschiedenen Verzerrungsvarianten mit  $C_{2v}$ -Symmetrie. Bei der einen Variante ergeben sich zwei lange M-O-Abstände und ein kurzer, und zwei vergrößerte Winkel und ein verkleinerter, Abb. 3.3.26. Diese Verzerrung findet man beispielsweise bei den Verbindungen  $Na_4CoO_3$  [36],  $Na_4FeO_3$  [59] oder  $Na_5[CoO_3](OH)$  [84], Tab. 3.3.13.



**Abb. 3.3.26**

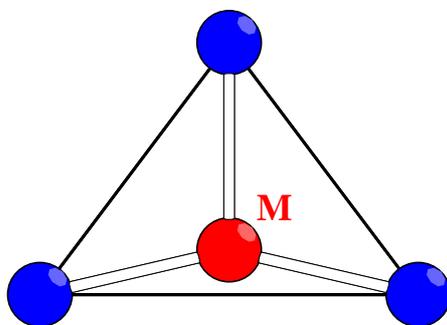
Verzerrungsvariante mit  $C_{2v}$ -Symmetrie, in der zwei lange M-O-Abstände und ein kurzer, und zwei vergrößerte Winkel und ein verkleinerter vorliegen

**Tab. 3.3.13**

M-O-Abstände in pm und (O-M-O)-Winkel in Grad für einige Beispiele für die Verzerrungsvariante mit  $C_{2v}$ -Symmetrie, in der zwei lange M-O-Abstände und ein kurzer, und zwei vergrößerte Winkel und ein verkleinerter vorliegen

	$\text{Na}_4\text{CoO}_3$	$\text{Na}_4\text{FeO}_3$	$\text{Na}_5[\text{CoO}_3](\text{OH})$
d (M-O)/ pm	180,9	186,0	182,9
	192,2	188,0	188,3
	186,9	189,0	188,3
Winkel (O-M-O)/ Grad	129,9	126,1	125,1
	124,8	124,8	125,1
	105,0	108,3	109,4

Die zweite Verzerrungsvariante beinhaltet zwei kürzere und einen längeren M-O-Abstand sowie zwei kleinere Winkel und einen größeren, Abb. 3.3.27. Eine solche Verzerrung findet man bei den Verbindungen  $\text{Na}_8[\text{CoO}_3](\text{SO}_4)_2$  [85] oder  $\text{Na}_7\text{Rb}[\text{CoO}_3]_2$  [86], Tab. 3.3.14.

**Abb. 3.3.27**

Verzerrungsvariante mit  $C_{2v}$ -Symmetrie, in der zwei kürzere und ein längerer M-O-Abstand sowie zwei kleinere Winkel und ein größerer vorliegen

**Tabelle 3.3.14**

M-O-Abstände in pm und (O-M-O)-Winkel in Grad für einige Beispiele für die Verzerrungsvariante mit  $C_{2v}$ -Symmetrie, in der zwei kürzere und ein längerer M-O-Abstand sowie zwei kleinere Winkel und ein größerer vorliegen

	$Na_8[CoO_3](SO_4)_2$	$Na_7Rb[CoO_3]_2$
d (M-O)/ pm	193,4	190,6
	108,6	182,3
	108,6	183,1
Winkel (O-M-O)/ Grad	103,2	111,6
	103,2	111,5
	153,5	136,88

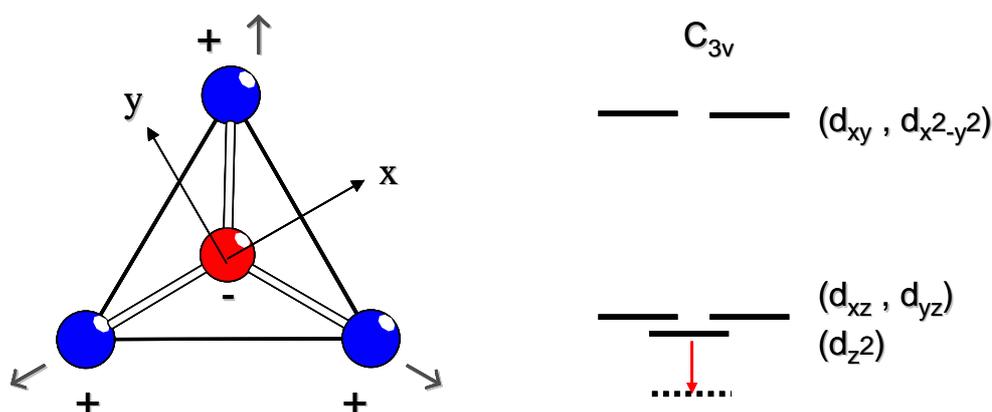
Bei den Cobaltaten tritt aufgrund des  $d^7$ -Systems zusätzlich eine Jahn-Teller-Verzerrung auf, und die Symmetrie der trigonalen  $[MO_3]$ -Einheit kann bis auf  $C_s$  erniedrigt werden. Ein Vergleich von  $Na_4FeO_3$  mit  $Na_4CoO_3$  belegt dies, Tabelle 3.3.13.  $Na_{10}Co_4O_9$  enthält in seinen  $[CoO_3]$ -Tetrameren beide Verzerrungsvarianten, wobei durch den Jahn-Teller-Effekt bei zwei  $[CoO_3]$ -Einheiten eine Symmetrierniedrigung auf  $C_s$  erfolgt, während die beiden anderen Einheiten in  $C_{2v}$ -Symmetrie vorliegen, Tab. 3.3.15.

**Tab. 3.3.15**

M-O-Abstände in pm und (O-M-O)-Winkel in Grad für die vier verschiedenen  $[MO_3]$ -Einheiten im Tetramer in der Struktur von  $Na_{10}Co_4O_9$

	1	2	3	4
d (M-O)/ pm	196,2	177,6	179,4	195,9
	181,1	194,0	185,8	180,1
	181,2	186,6	193,7	182,5
Winkel (O-M-O)/ Grad	106,8	131,2	123,4	106,1
	118,5	125,9	130,4	119,9
	134,4	102,4	105,9	133,7

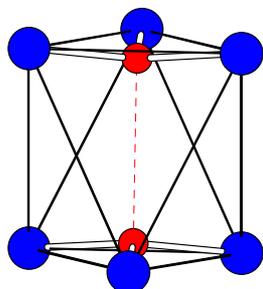
Eine zweite Möglichkeit der Symmetrierniedrigung besteht in der Auslenkung des Zentralteilchens aus der Sauerstoffebene (durch + und - gekennzeichnet) und Verlängerung der Metall-Sauerstoff-Bindungen (durch graue Pfeile gekennzeichnet) und somit eine Erniedrigung der Symmetrie von  $D_{3h}$  nach  $C_{3v}$ , Abb. 3.3.28. Eine Verzerrung dieser Art findet man in den Verbindungen des Typs  $Na_{10}[MO_3][M_3O_6]$  mit  $M = Mn, Fe, \text{ und } Zn$ .



**Abb. 3.3.28** Ligandenfeldaufspaltung einer  $[MO_3]$ -Einheit mit  $C_{3v}$ -Symmetrie.

Bei den gestaffelt angeordneten trigonalen  $MO_3$ -Einheiten mit  $C_{3v}$ -Symmetrie in  $Na_{10}[MO_3][M_3O_6]$  mit  $M = Fe, Zn$  sind die M-O-Abstände mit 192,4(5) und 191,5(1) pm etwa gleich lang und um 6 pm länger als in den Verbindungen mit Fe und Co mit  $C_{2v}$ -Symmetrie. Der M-M-Abstand für  $M = Fe, Zn$  beträgt 324,6(3) bzw. 319,4(2) pm, was typischen Kation-Kation-Abständen entspricht und keine M-M-Wechselwirkung erkennen lässt. Die Auslenkung der Metallzentralatome aus der durch die Sauerstoffliganden aufgespannten Ebene aufeinander zu beträgt 13,8 bzw. 12,6 pm, Tab. 3.3.10. Dagegen beobachtet man für  $M = Mn$  eine deutliche Verlängerung der Mn-O-Bindungen auf 197,2(5) pm; die Mn-Mn-Abstände sind mit 298,2(1) pm stark verkürzt. Die Auslenkung der Mn-Atome aus der Sauerstoffebene ist mit 23,5 pm um 10 pm größer als bei den Verbindungen mit  $M = Fe, Zn$ , Tab. 3.3.16. Die größere Auslenkung der Mn-Zentralatome aus der durch die Sauerstoffliganden aufgespannten Ebene und die Aufweitung der Mn-O-Abstände bei gleichzeitiger Verkürzung des M-M-Abstandes bei  $M = Mn$  im Vergleich zu  $M = Fe, Zn$  deutet darauf hin, dass die Mn-Mn-Wechselwirkung gegenüber Fe-Fe und Zn-Zn deutlich an attraktiver Qualität gewinnt. Mn-Mn-Abstände im Bereich von 290 bis 296 pm sind darüber hinaus von Mangancarbonylen, beispielsweise  $Mn_2(CO)_{10}$  [87] bekannt, wo eine Mn-Mn-Einfachbindung vorliegt.

Es wurden vergleichende Extended-Hückel-Rechnungen für  $[\text{M}_2\text{O}_6]^{8-}$ -Einheiten durchgeführt, wobei in allen Fällen ein trigonales Antiprisma als Modell zugrunde gelegt wurde (Rechnungen: A.-V. Mudring), Abb.3.3.29.



**Abb. 3.3.29**

Trigonales Antiprisma als Grundlage des Rechenmodells

**Tabelle 3.3.16**

Bindungslängen und Auslenkung der Zentralatome aus der Ebene in pm für die Verbindungen mit der Summenformel  $\text{Na}_{10}\text{M}_4\text{O}_9$

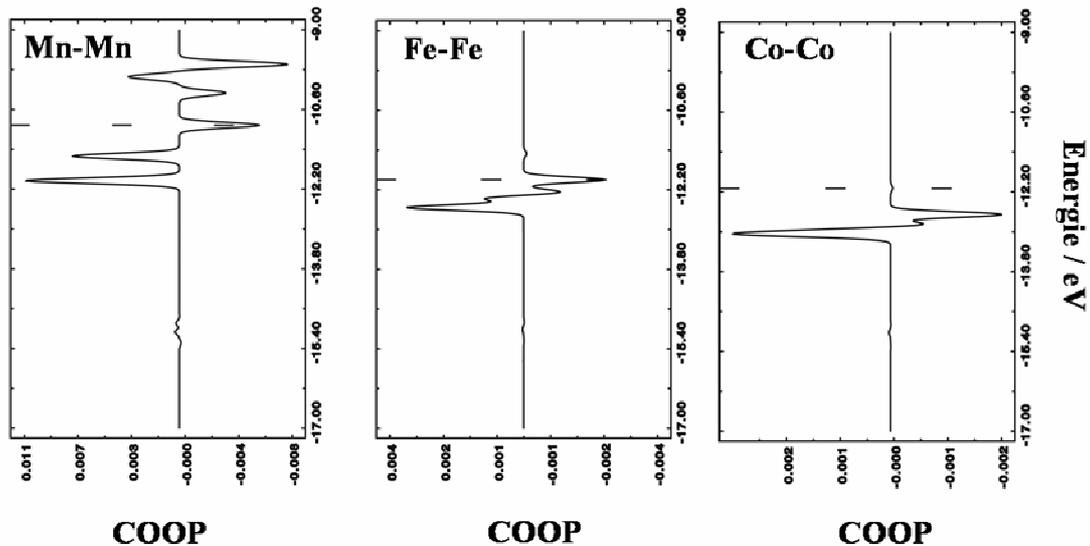
	Mn	Fe	Zn	Co
d(M-O)	197,2(5)	192,4(5)	191,5(1)	186 <sup>a)</sup>
d(M-(O <sub>3</sub> ))	23,5	13,8	12,6	5 <sup>b)</sup>
d(M-M)	298,2(1)	324,6(3)	319,4(2)	288,7(1)

<sup>a)</sup> Mittelwerte allen Co-O-Abständen des Tetramers

<sup>b)</sup> Mittelwert

Die Diagramme der Kristall-Orbital-Überlappungspopulationen, die auf der Grundlage eines trigonalen Antiprismas berechnet wurden, sind in Abb. 3.3.30 dargestellt. Bei der Manganverbindung, Abb. 3.3.30 links, sind hauptsächlich bindende Zustände besetzt, darüber hinaus wird aber auch eine Besetzung antibindender Zustände berechnet. Es liegt insgesamt eine anziehende Mn-Mn-Wechselwirkung bindender Art vor. Für  $[\text{Fe}_2\text{O}_6]^{8-}$ , Abb. 3.3.30, Mitte, ergibt sich ebenfalls eine hauptsächliche Besetzung von bindenden Zuständen, allerdings ist hier auch ein größerer Anteil antibindender Zustände populiert. Da hier die antibindenden Zustände jedoch wesentlich stärker besetzt sind, als in der isotypen Manganverbindung, kann man hier nur von einer schwächeren Fe-Fe-Wechselwirkung eher nichtbindender Natur ausgehen. Bei  $[\text{Co}_2\text{O}_6]^{8-}$ , Abb. 3.3.30, rechts, erhält man eine vollständige Besetzung der bindenden und antibindenden d-Zustände, so dass man davon ausgehen kann, dass hier keine anziehende Co-Co-Wechselwirkung mehr vorliegt. Ähnliches gilt auch für  $[\text{Fe}_2\text{O}_6]^{8-}$  mit einem Fe-Fe-Abstand, der typisch für eine Kation-Kation-Abstoßung ist.

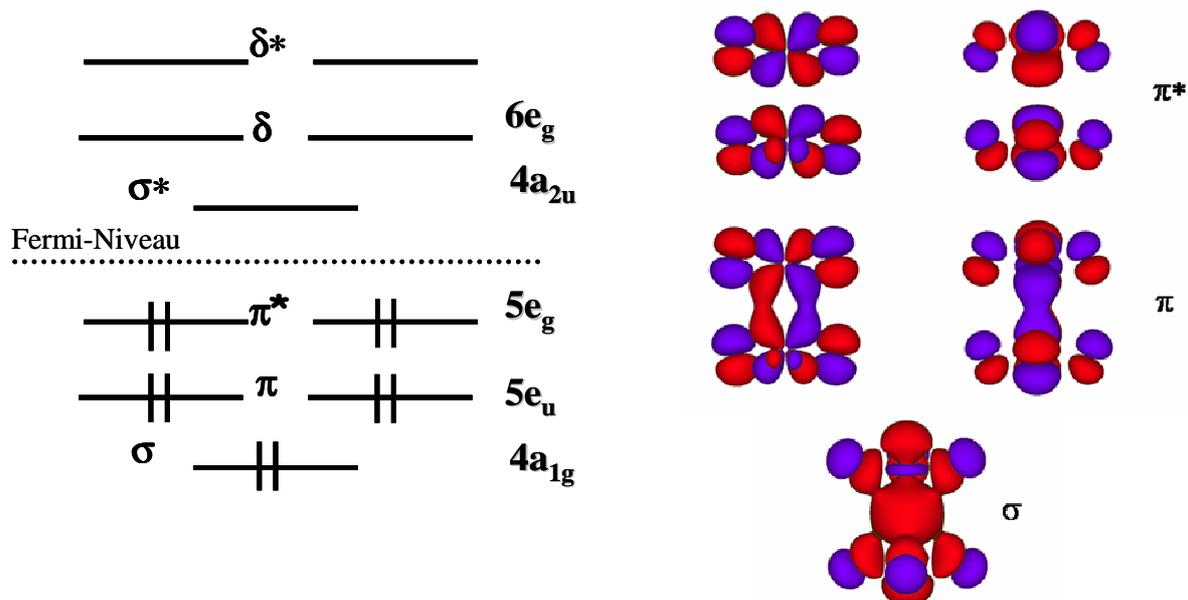
Die Tatsache, dass  $\text{Na}_{10}\text{Co}_4\text{O}_9$  einen eigenen Strukturtyp ausbildet, ist wohl als Konsequenz des Jahn-Teller-Effektes zu verstehen, wodurch die  $\text{C}_{3v}$ -Symmetrie gebrochen wird.



**Abb. 3.3.30**

Kristall-Orbital-Überlappungspopulationen (COOP) für eine  $[M_2O_6]^{8-}$ -Einheit mit  $D_{3d}$ -Symmetrie in  $Na_{10}[MnO_3][Mn_3O_6]$  (links),  $Na_{10}[FeO_3][Fe_3O_6]$  (Mitte) und für  $Na_{10}Co_4O_9$  (rechts)

Auf der Grundlage eines trigonalen Antiprismas als Rechenmodell kann auch das Molekülorbitalschema für eine  $[MnO_3]_2^{8-}$ -Einheit berechnet werden, Abb. 3.3.31. Ein bindendes  $\sigma$ -Orbital ist vollständig besetzt, zwei bindende  $\pi$ - und zwei antibindende  $\pi^*$ -Orbitale ebenfalls, Abb. 3.3.31 links. Eine bindende Wechselwirkung  $\sigma$ -Orbitals mit den  $\pi$ -Orbitalen der Sauerstoffliganden führt zu einer Stärkung der  $\sigma$ -Bindung, während sich die Wirkung der bindenden  $\pi$ -Orbitale und die der antibindenden  $\pi^*$ -Orbitale aufhebt, Abb. 3.3.31 rechts. Zusätzlich ist bei den  $\pi$ -Orbitalen die Wechselwirkung bezüglich der Sauerstoffliganden antibindend. Insgesamt kann also von einer bindenden Mn-Mn-Wechselwirkung ausgegangen werden, die, ausgehend von der Mulliken-Überlappungspopulation, einer Einfachbindung entspricht.



**Abb. 3.3.24** Molekülorbitalschema für eine  $[\text{MnO}_3]_2^{8-}$ -Einheit auf der Basis eines trigonalen Antiprismas.

Der Vergleich der Verbindungen  $\text{Na}_{10}\text{Co}_4\text{O}_9$ ,  $\text{Na}_{10}[\text{MO}_3][\text{M}_3\text{O}_6]$  mit  $\text{M} = \text{Fe}$  und  $\text{Zn}$  und  $\text{Na}_{10}[\text{MnO}_3][\text{Mn}_3\text{O}_6]$  zeigt, dass für eine bindende M-M-Wechselwirkung über das  $d_{z^2}$  eine Elektronenkonfiguration von  $d^n$  mit  $n \leq 5$  Voraussetzung ist, da eine bindende Metall-Metall-Wechselwirkung in diesen Verbindungen lediglich über das  $\sigma$ -Orbital erfolgen kann. Das erklärt die fehlende Wechselwirkung im Fall des  $\text{Fe}^{2+}$  ( $d^6$ ), des  $\text{Co}^{2+}$  ( $d^7$ ) und sowieso des  $\text{Zn}^{2+}$  ( $d^{10}$ ).

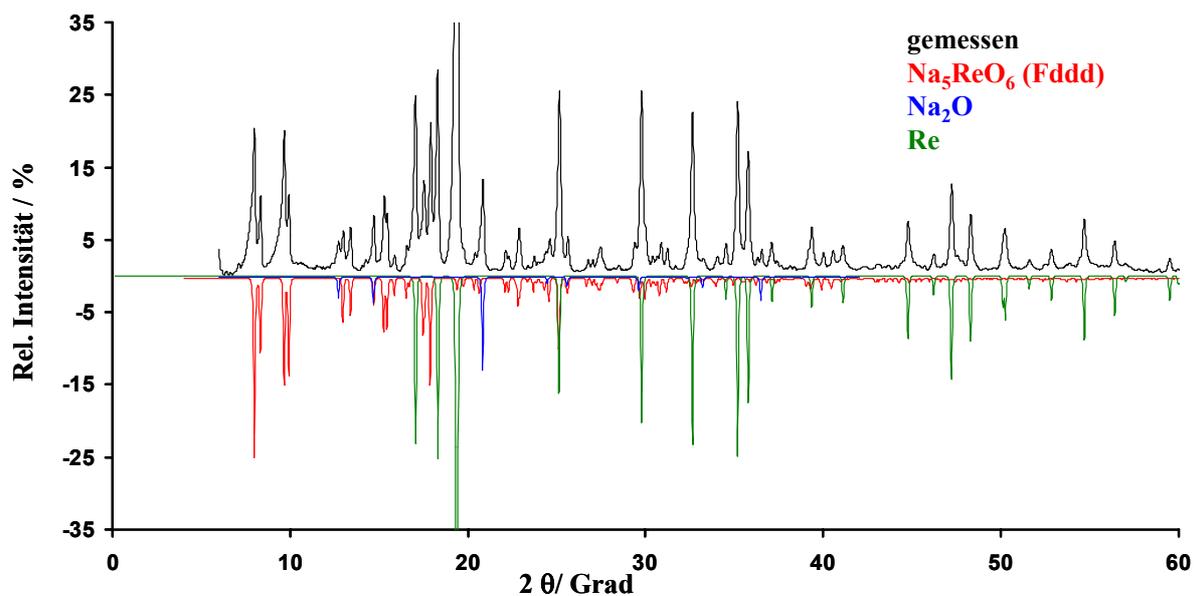
### 3.4 Eine durch $\text{Re}^{4+}$ stabilisierte Modifikation von $\text{Na}_5\text{ReO}_6$

Möchte man mehr über die Koordinationszahl 3 bei Oxometallaten sowie das Vorliegen von Metall-Metall-Wechselwirkungen erfahren, so muss man zu den höheren Gruppenhomologen des Mangan, beispielsweise zum Rhenium gehen. Bereits in den dreißiger Jahren des letzten Jahrhunderts haben I. und W. Noddack ausführliche Untersuchungen zu Sauerstoffverbindungen des Rheniums durchgeführt [15, 16]. Sie beschrieben das binäre Oxorhenat der Oxidationsstufe +7, gelbes  $\text{Re}_2\text{O}_7$ , das mit Wasser zur Perrheniumsäure,  $\text{HReO}_4$ , reagiert und deren Salze, die Perrhenate  $\text{A}^{\text{I}}\text{ReO}_4$  mit  $\text{A}^{\text{I}} = \text{Na}, \text{K}, \text{NH}_4, \text{Ag}$ , und  $\text{A}^{\text{II}}(\text{ReO}_4)_2$  mit  $\text{A}^{\text{II}} = \text{Ba}$  und  $\text{Nd}$ . Ebenfalls konnten sie das rote  $\text{ReO}_3$  darstellen, das mit Wasser zur Rheniumsäure, „ $\text{H}_2\text{ReO}_4$ “ reagieren und Salze der Form „ $\text{A}_2\text{ReO}_4$ “ mit  $\text{A} = \text{Na}, \text{K}$  bilden soll. Rhenium in der Oxidationsstufe +IV konnte als schwarzes  $\text{ReO}_2$  dargestellt werden, das mit Natriumhydroxid das dunkelbraune  $\text{Na}_2\text{ReO}_3$  bildet, welches unter Stickstoff bis  $800^\circ\text{C}$  stabil sein sollte. Sämtliche Verbindungen wurden sorgfältig analytisch untersucht, allerdings lagen keinerlei Informationen über die Kristallstruktur vor. Spätere Untersuchungen von I. und W. Noddack zum Verhalten von Rhenium in der Alkalischmelze [16] machen ein kompliziertes temperaturabhängiges System von Koexistenzen verschiedener Oxidationsstufen des Rheniums in der Alkalischmelze deutlich. Magnetische Messungen an  $\text{Na}_2\text{ReO}_3$  von W. Klemm zeigten überraschenderweise Diamagnetismus [17], der ohne Kenntnis der Kristallstruktur nicht zu erklären war. Es wurde jedoch postuliert, dass Metall-Metall-Wechselwirkungen vorliegen sollten.

Ziel war es nun, einen neuen Weg zur Synthese von Einkristallen zu erarbeiten. Die Schwierigkeit bei der Synthese von Alkalirhenaten aus Oxiden auf festkörperchemischem Weg besteht hauptsächlich auf der schon von I. und W. Noddack beschriebenen Koexistenz von Oxidationsstufen in Alkalischmelzen, die auf einem komplexen System von Disproportionierungen der Rhenate(IV), Rhenate(V) und Rhenate(VI) in metallisches Rhenium und Rhenate(VII) einerseits und ebensolcher Komproportionierungen beruhen.

### 3.4.1 Darstellung von $\text{Na}_5\text{ReO}_6$

Ein innig verriebenes Gemisch von  $\text{Na}_2\text{O}$ ,  $\text{CdO}$  und  $\text{Re}$  im molaren Verhältnis 5: 2: 2 wurde in eine Silberampulle gebracht und unter Argon mit Kieselglas ummantelt. In einem stehenden Röhrenofen wurde die Probe in einem Schritt auf  $250^\circ\text{C}$ , dann mit  $50^\circ\text{C}$  pro Tag auf  $600^\circ\text{C}$  erhitzt. Bei dieser Temperatur wurde die Probe 5 Tage gehalten, dann in Schritten von  $50^\circ\text{C}$  pro Tag bis auf  $250^\circ\text{C}$  und schließlich in einem Schritt auf Raumtemperatur abgekühlt. Unter dem Polarisationsmikroskop wurden dunkelgrüne Einkristalle ausgewählt. Außerdem wurde ein Pulverdiffraktogramm aufgenommen, das neben der durch Einkristall-Röntgenstrukturanalyse ermittelten neuen Modifikation von  $\text{Na}_5\text{ReO}_6$  (Fddd) die Anwesenheit von  $\text{Na}_2\text{O}$  und  $\text{Re}$  belegt, Abb. 3.4.1. Bereits Hoppe et al. konnten die Kristallstruktur einer weiteren Modifikation von  $\text{Na}_5\text{ReO}_6$  (C2/m) belegen [19], die orangegelbe Färbung aufweist.



**Abb. 3.4.1**

Vergleich des aufgenommenen Pulverdiffraktogrammes (Mo  $K\alpha$ -Strahlung) mit aus Einkristalldaten simulierten Diffraktogrammen einer neu dargestellten Modifikation von  $\text{Na}_5\text{ReO}_6$ ,  $\text{Na}_2\text{O}$  [88] und elementarem  $\text{Re}$  [89]

### 3.4.2 Kristallstrukturbestimmung von $\text{Na}_5\text{ReO}_6$

Mit Hilfe von direkten Methoden und Differenzfouriersynthese konnte die Struktur einer wahrscheinlich durch  $\text{Re}^{4+}$  stabilisierten Modifikation von  $\text{Na}_5\text{ReO}_6$  in der orthorhombischen Raumgruppe  $Fddd$  gelöst werden. Die Parameter der Röntgenstrukturanalyse sowie Lageparameter und thermische Verschiebungsparameter sind in den Tabellen 3.4.1, 3.4.2 und 3.4.3 aufgeführt. Die Temperaturfaktoren der Atome Na1 und Na2 wurden gekoppelt anisotrop verfeinert, da ohne die Kopplung eine Korrelation zwischen den gemischten Temperaturfaktoren  $U_{12}$  der beiden Atome auftrat. Interatomare Abstände und Winkel von  $\text{Na}_5\text{ReO}_6$  ( $Fddd$ ) sind in den Tabellen 3.4.4 und 3.4.5 im Vergleich zu  $\text{Na}_5\text{ReO}_6$  ( $C2/m$ ) aufgeführt. Der Vergleich des aufgenommenen Pulverdiffraktogramms mit aus Einkristalldaten simulierten Diffraktogrammen der Modifikation von  $\text{Na}_5\text{ReO}_6$  in der orthorhombischen Raumgruppe  $Fddd$  und elementarem Re [89] ist in Abb. 3.4.1 dargestellt. Projektion der Elementarzelle ist in Abb. 3.4.2 dargestellt. Diese neu dargestellte Modifikation von  $\text{Na}_5\text{ReO}_6$  ist isotyp zu  $\text{Na}_3\text{Ca}_2\text{TaO}_6$  [107]. Es handelt sich um eine geordnete, verzerrte Variante des NaCl-Typs der Form  $\text{Na}_5\text{ReO}_6 \equiv 6 \text{NaCl}$ .

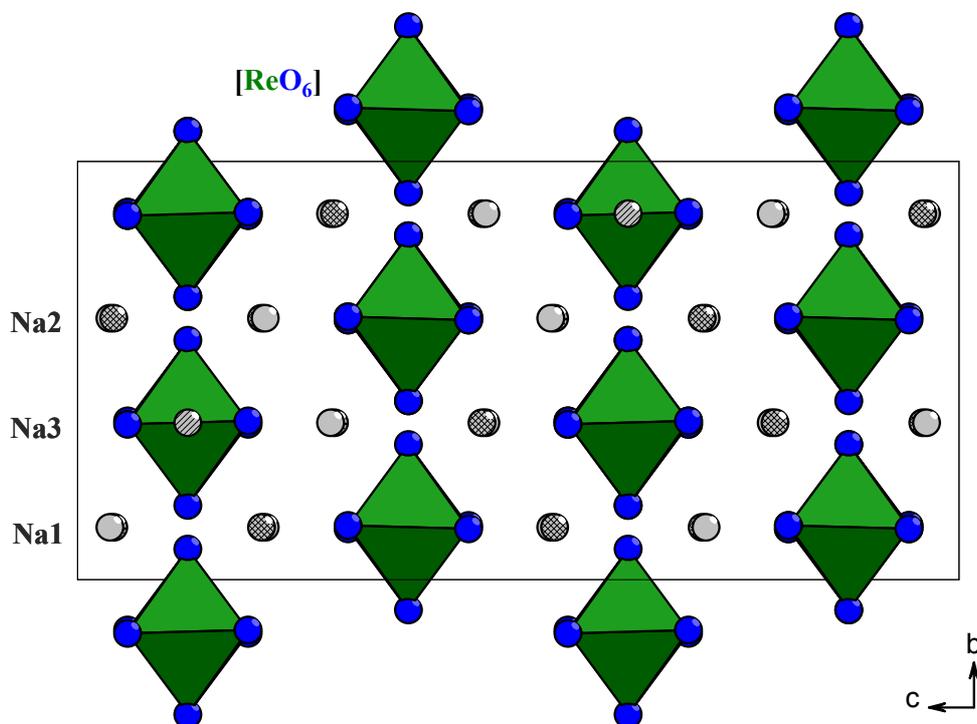


Abb. 3.4.2

Projektion der Kristallstruktur von  $\text{Na}_5\text{ReO}_6$  ( $Fddd$ ) mit eingezeichneter Elementarzelle

**Tab. 3.4.1** Kristallographische Daten für eine neue Modifikation von  $\text{Na}_5\text{ReO}_6$ 

Kristallsystem	orthorhombisch
Raumgruppe	Fddd (Nr. 70)
Gitterkonstanten / pm	
Einkristalldaten (293 K)	a = 639,9(1) b = 933,7(2) c = 1954,6(5)
Pulverdaten (293K)	a = 640,4(4)
Mo $K\alpha$ -Strahlung	b = 933,2(1) c = 1951,4(9)
Formeleinheiten/Elementarzelle	8
F(000)	1423,3
linearer Absorptionskoeffizient	20,24 $\text{mm}^{-1}$
Kristallform,-farbe	derbe Würfel, dunkelgrün
Diffraktometer	IPDS I (Fa. Stoe & Cie)
Meßbereich	$-8 \leq h \leq 8$ ; $-12 \leq k \leq 11$ ; $-25 \leq l \leq 25$ ; $2\theta_{\text{max}} = 56,28^\circ$
symmetrieunabhängige Reflexe	361 von 2585
Programme	SHELXS-97 [21], SHELXL-97 [22], WinXPOW [23]
Absorptionskorrektur	sphärisch, X-Red [33]
Lösungsverfahren	Direkte Methoden
Parameterverfeinerung	full-matrix least squares
Anzahl freier Parameter	27
R(int.)	0,1244
R1	0,0363 für 296 $F_0 > 4\sigma(F_0)$ ; 0,0684 alle Daten
wR2	0,0711
Goof	0,985

**Tabelle 3.4.2**

Lageparameter und Koeffizienten der äquivalenten Temperaturfaktoren in  $\text{pm}^2$  für  $\text{Na}_5\text{ReO}_6$  (Fddd)

Atom	Lage	x	y	z	$U_{\text{eq}}$
Re	8a	0,125	0,125	0,125	157(3)
Na1	16g	0,875	0,875	0,2130(3)	222(8) <sup>a)</sup>
Na2	16g	0,125	0,125	0,9590(3)	222(8) <sup>a)</sup>
Na3	8b	0,625	0,125	0,125	370(26)
O1	16f	0,125	0,9245(9)	0,125	184(21)
O2	32h	0,916(1)	0,120(1)	0,1931(3)	176(16)

Äquivalenter Temperaturfaktor,  $U_{\text{eq}}$ , nach [20]

<sup>a)</sup> gekoppelt anisotrop verfeinert

**Tabelle 3.4.3**Koeffizienten der anisotropen Temperaturfaktoren in pm<sup>2</sup> für Na<sub>5</sub>ReO<sub>6</sub> (Fddd)

Atom	U <sub>11</sub>	U <sub>22</sub>	U <sub>33</sub>	U <sub>23</sub>	U <sub>13</sub>	U <sub>12</sub>
Re	154(5)	167(5)	150(4)	0	0	0
Na1 <sup>a)</sup>	241(20)	189(15)	237(17)	0	0	-37(19)
Na2 <sup>a)</sup>	241(20)	189(15)	237(17)	0	0	-37(19)
Na3	189(57)	824(78)	99(39)	0	0	0
O1	178(57)	164(43)	211(47)	0	-37(69)	0
O2	170(46)	167(29)	191(32)	-10(36)	24(26)	-52(42)

<sup>a)</sup> gekoppelt anisotrop verfeinert

Der anisotrope Temperaturfaktor hat die Form:

$$U_{ij} = \exp[2\pi i(U_{11}h^2a^{*2} + U_{22}k^2b^{*2} + U_{33}l^2c^{*2} + 2U_{12}hka^*b^* + 2U_{13}hla^*c^* + 2U_{23}klb^*c^*)]$$

**Tabelle 3.4.4**Interatomare Abstände (Re-O) in pm und Winkel in Grad für Na<sub>5</sub>ReO<sub>6</sub> (Fddd) und Na<sub>5</sub>ReO<sub>6</sub> (C2/m) [19] im Vergleich

	Na <sub>5</sub> ReO <sub>6</sub> (Fddd)	Δ (90°-Winkel)	Na <sub>5</sub> ReO <sub>6</sub> (C2/m) [19]	Δ (90°-Winkel)	
Re-O1	187,2(9) (2 x)		Re-O2	187,7 (2 x)	
Re-O2	188,7(6) (4 x)		Re-O1	189,7 (4 x)	
O2-Re-O2	89,7(4) (2 x)	0,3°	O1-Re-O1	89,86 (2 x)	0,14°
O2-Re-O2	90,3 (2 x)	-0,3°	O1-Re-O1	90,14 (2 x)	-0,14°
O1-Re-O2	88,6(3) (4 x)	1,4°	O2-Re-O1	89,94 (4 x)	0,06°
O1-Re-O2	91,4(3) (4 x)	-1,4°	O2-Re-O1	90,06 (4 x)	-0,06°

**Tabelle 3.4.5**

Interatomare Abstände (Na-O) in pm für  $\text{Na}_5\text{ReO}_6$  (Fddd) und  $\text{Na}_5\text{ReO}_6$  (C2/m) [19] im Vergleich

$\text{Na}_5\text{ReO}_6$ (Fddd)		$\text{Na}_5\text{ReO}_6$ (C2/m) [19]	
Na1-O1	239,4(5) (2 x)	Na1-O1	233,0 (2 x)
Na1-O2	233,7(9) (2 x)	Na1-O1	238,9 (2 x)
Na1-O2	261,6(8) (2 x)	Na1-O2	228,9 (2 x)
Na2-O1	233,8(5) (2 x)	Na2-O2	277,8 (2 x)
Na2-O2	233,6(8) (2 x)	Na2-O1	228,9 (4 x)
Na2-O2	241,4(9) (2 x)	Na3-O1	233,7 (2 x)
Na3-O1	279,9(9) (2 x)	Na3-O1	261,0 (2 x)
Na3-O2	228,9(7) (4 x)	Na3-O2	237,0 (2 x)

### 3.4.3 Vergleich der Kristallstruktur der neuen Modifikation von $\text{Na}_5\text{ReO}_6$ (Fddd) mit der bekannten Modifikation von $\text{Na}_5\text{ReO}_6$ (C2/m)

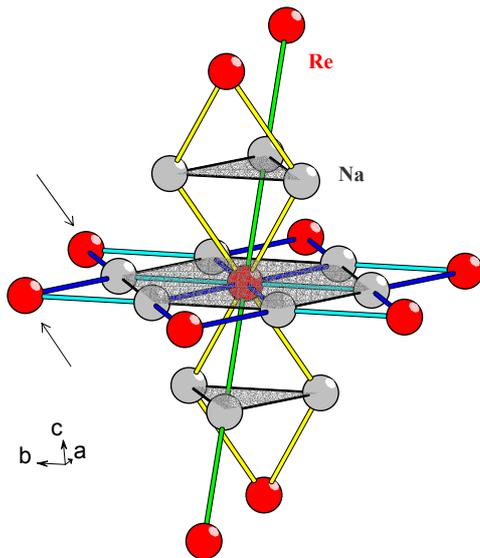
Von  $\text{Na}_5\text{ReO}_6$  ist eine Strukturbestimmung von R. Hoppe et al. in der monoklinen Raumgruppe C2/m bekannt [19]. Diese soll nun mit der von uns neu dargestellten Modifikation in der orthorhombischen Raumgruppe Fddd verglichen werden. Bei beiden Modifikationen handelt es sich um geordnete, verzerrte NaCl-Überstrukturen. In Tabelle 3.4.4 sind die interatomaren Abstände und Winkel für beide Verbindungen im Vergleich aufgeführt. Während die Winkel im  $\text{ReO}_6$ -Oktaeder von  $\text{Na}_5\text{ReO}_6$  (C2/m) mit Abweichungen von  $0,06^\circ$  und  $0,14^\circ$  sehr nah an  $90^\circ$  liegen, ist das  $\text{ReO}_6$ -Oktaeder in  $\text{Na}_5\text{ReO}_6$  (Fddd) stärker verzerrt. Hier betragen die Abweichungen von  $90^\circ$   $0,3^\circ$  und  $1,4^\circ$ . Vergleicht man die röntgenographisch bestimmten Dichten, Tabelle 3.4.6, so zeigt sich, dass die neu charakterisierte Modifikation  $\text{Na}_5\text{ReO}_6$  (Fddd) eine geringere Dichte besitzt als  $\text{Na}_5\text{ReO}_6$  (C2/m). Dies ist ein Hinweis darauf, dass es sich bei  $\text{Na}_5\text{ReO}_6$  (C2/m) um eine Tieftemperaturmodifikation handelt, während  $\text{Na}_5\text{ReO}_6$  (Fddd) eine Hochtemperaturmodifikation darstellt.

**Tabelle 3.4.6**

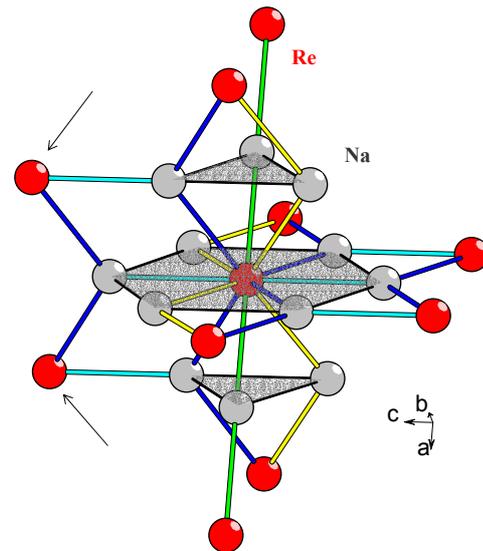
Berechnetes molares Volumen in  $\text{cm}^3/\text{mol}$  und röntgenographische Dichte in  $\text{g}/\text{cm}^3$  für  $\text{Na}_5\text{ReO}_6$  (Fddd) und  $\text{Na}_5\text{ReO}_6$  (C2/m) [19] im Vergleich

	$\text{Na}_5\text{ReO}_6$ (Fddd)	$\text{Na}_5\text{ReO}_6$ (C2/m) [19]
Berechnetes molares Volumen in $\text{cm}^3/\text{mol}$	87,9	87,3
Röntgenographische Dichte in $\text{g}/\text{cm}^3$	4,5176	4,5487

In beiden Modifikationen bilden Natrium- und Rheniumatome zusammen eine kubisch-dichteste Kugelpackung, Abb. 3.4.3 und 3.4.4. Grau eingefärbt sind die Schichten des Kuboakteders der kubisch-dichtesten Kugelpackung. Es liegen jeweils vier wiederkehrende Na-Re-Abstände vor. In den Abbildungen stehen gleiche Farben für gleiche Abstände. In der zweiten Koordinationssphäre des zentralen Re-Atoms treten zwischen den beiden Modifikationen Unterschiede auf. In der Raumgruppe C2/m findet man zwei verschiedene Na-Re-Abstände (blau und türkis dargestellt) mit charakteristischem Verknüpfungsmuster innerhalb der Ebene des zentralen Re-Atoms. Daneben liegen außerhalb der Ebene zwei weitere wiederkehrende Na-Re-Abstände vor (gelb und grün dargestellt), die ebenfalls ein charakteristisches Verknüpfungsmuster zeigen. In der Raumgruppe Fddd liegen ebenfalls vier wiederkehrende Na-Re-Abstände vor, die ähnliche charakteristischen Verknüpfungen zeigen, wie in der Raumgruppe C2/m. Allerdings sind in der Modifikation in der Raumgruppe Fddd zwei der Re-Atome (durch Pfeile gekennzeichnet) im Vergleich zur Modifikation in der Raumgruppe C2/m aus der Ebene des zentralen Re-Atoms in die jeweils darüber bzw. darunter gelegene Schicht ausgelenkt.

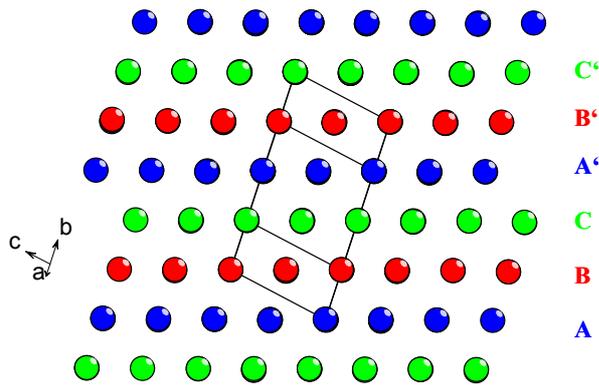
**Abb. 3.4.3**

Zweite Koordinationssphäre des zentralen Re-Atoms durch weitere Re-Atome in  $\text{Na}_5\text{ReO}_6$  ( $C2/m$ , [19]). Grau eingefärbt sind die Schichten des Kuboktaeders der kubisch-dichtesten Kugelpackung der Kationen

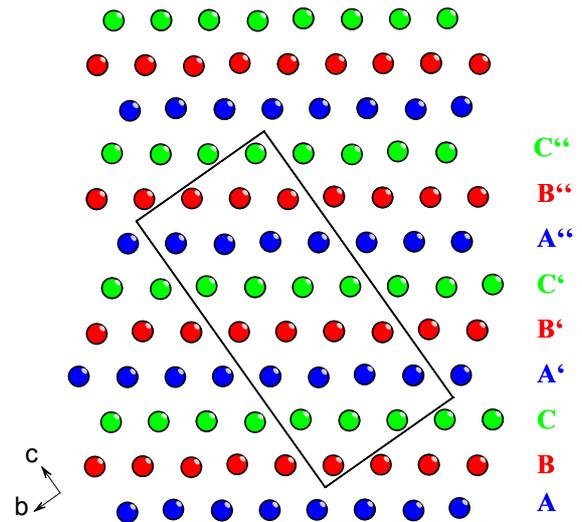
**Abb. 3.4.4**

Zweite Koordinationssphäre des zentralen Re-Atoms durch weitere Re-Atome in  $\text{Na}_5\text{ReO}_6$  ( $Fddd$ ). Grau eingefärbt sind die Schichten des Kuboktaeders der kubisch-dichtesten Kugelpackung

Während die Schichtabfolge innerhalb der dichtesten Kugelpackung in  $\text{Na}_5\text{ReO}_6$  ( $C2/m$ ) dem Muster  $ABC A'B'C'$  mit einer Translationsperiode von 1485,8 pm folgt, ist die Schichtabfolge bei  $\text{Na}_5\text{ReO}_6$  um eine weitere Stapelvariante auf  $ABC A'B'C' A''B''C''$  vergrößert, was zu einer Translationsperiode von 2404,6 pm führt, Abb. 3.4.5 und Abb. 3.4.6. Die einzelnen Schichten sind mit Natriumatomen sowie mit Rhenium-Atomen besetzt.

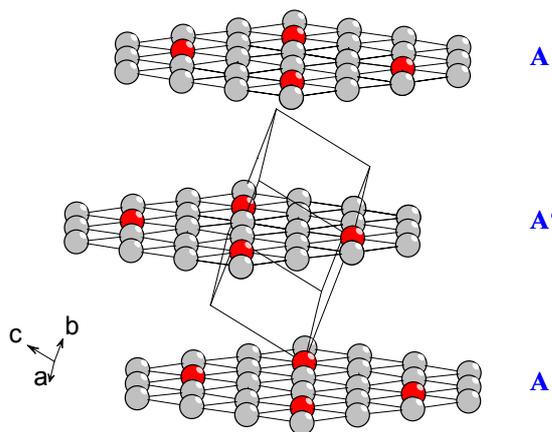
**Abb. 3.4.5**

Abfolge der Schichten gemäß ABC A'B'C' in  $\text{Na}_5\text{ReO}_6$  (C2/m), Translationsperiode 1485,8 pm

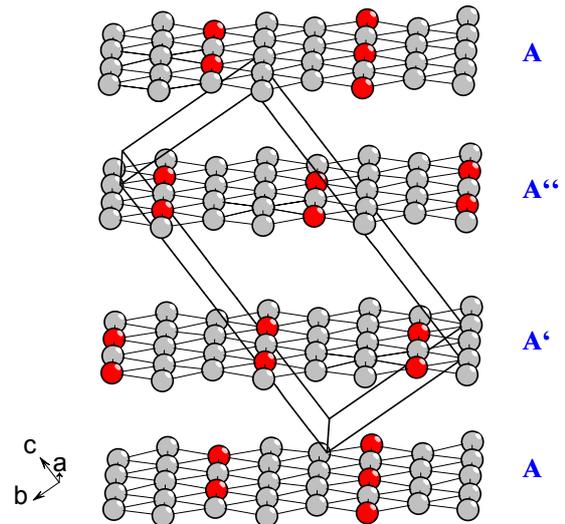
**Abb. 3.4.6**

Abfolge der Schichten gemäß ABC A'B'C' A''B''C'' in  $\text{Na}_5\text{ReO}_6$  (Fddd), Translationsperiode 2404,6 pm

Greift man aus der schematischen Darstellung der Kugelpackung nun die Schichten mit Orientierung A heraus, so wird der Unterschied in der Stapelfolge besonders deutlich. Rot dargestellt sind die Re-Atome, während die Na-Atome grau eingefärbt sind, Abb. 3.4.7 und Abb. 3.4.8. In der von Hoppe charakterisierten Modifikation von  $\text{Na}_5\text{ReO}_6$  (C2/m) bestehen die Schichten aus zwei verschiedenen alternierenden Strängen, die abwechselnd vollständig aus Natriumionen oder aus Rhenium- und Natriumionen in der Folge Na-Na-Re-Na-Na-Re bestehen, was zu einer Schichtabfolge A A' A führt, Abb. 3.4.7. In der von uns charakterisierten Modifikation (Fddd) bestehen die Schichten ebenfalls aus zwei verschiedenen alternierenden Strängen, welche jedoch einmal aus Rhenium- und Natriumionen in der Folge Re-Na-Re-Na bestehen und einmal nur aus Natriumionen. Hierbei wird jeder „gemischte“ Strang innerhalb der Schicht von zwei reinen Natriumsträngen vom nächsten „gemischten“ Strang getrennt, Abb. 3.4.8. Das führt dazu, dass die Schichtabfolge um eine weitere Stapelvariante auf A A' A'' A vergrößert wird.



**Abb. 3.4.7**  
Stapelabfolge der Schichten mit  
Orientierung A mit eingezeichneter  
Elementarzelle von  $\text{Na}_5\text{ReO}_6$  (C2/m)



**Abb. 3.4.8**  
Stapelabfolge der Schichten mit  
Orientierung A mit eingezeichneter  
Elementarzelle von  $\text{Na}_5\text{ReO}_6$  (Fddd)

### 3.4.4 Spektroskopie an $\text{Na}_5\text{ReO}_6 : \text{Re}^{4+}$ (Fddd)

Die unterschiedlichen Modifikationen von  $\text{Na}_5\text{ReO}_6$  entstehen durch unterschiedliche Reaktionsführung. Während Hoppe et al.  $\text{Na}_5\text{ReO}_6$  (C2/m) durch Metathese aus den binären Oxiden erhielten, wurde hier der Weg über eine „milde“ Oxidation mit CdO beschrrieben. CdO ist in der Regel nicht in der Lage, höhere Oxidationsstufen des Übergangsmetalls (Reduktionsmittel) herbeizuführen. Die Bildung von  $\text{Na}_5\text{ReO}_6$  (Fddd) geschah also in Gegenwart von metallischem Rhenium.

Auffällig war nun, dass  $\text{Na}_5\text{ReO}_6$  (C2/m) orangegelb und das hier vorliegende  $\text{Na}_5\text{ReO}_6$  (Fddd) grünlich ist. Eine solche grünliche Färbung ist typisch für Rhenium in der Oxidationsstufe +4. Bereits von I. und W. Noddack [16] wurde ein grünes Alkalirhenat beschrieben, das durch Umsetzung von  $\text{ReO}_2$  mit  $\text{NaReO}_4$  in einer NaOH-Schmelze erhalten wurde. Diesem grünen Natriumrhenat wurde jedoch irrtümlich die Oxidationsstufe +6 zugeschrieben.

Um das Vorliegen von Re in der Oxidationsstufe +4 in  $\text{Na}_5\text{ReO}_6$  (Fddd) zu belegen, wurde ein Absorptionsspektrum aufgenommen, Abb. 3.4.9.

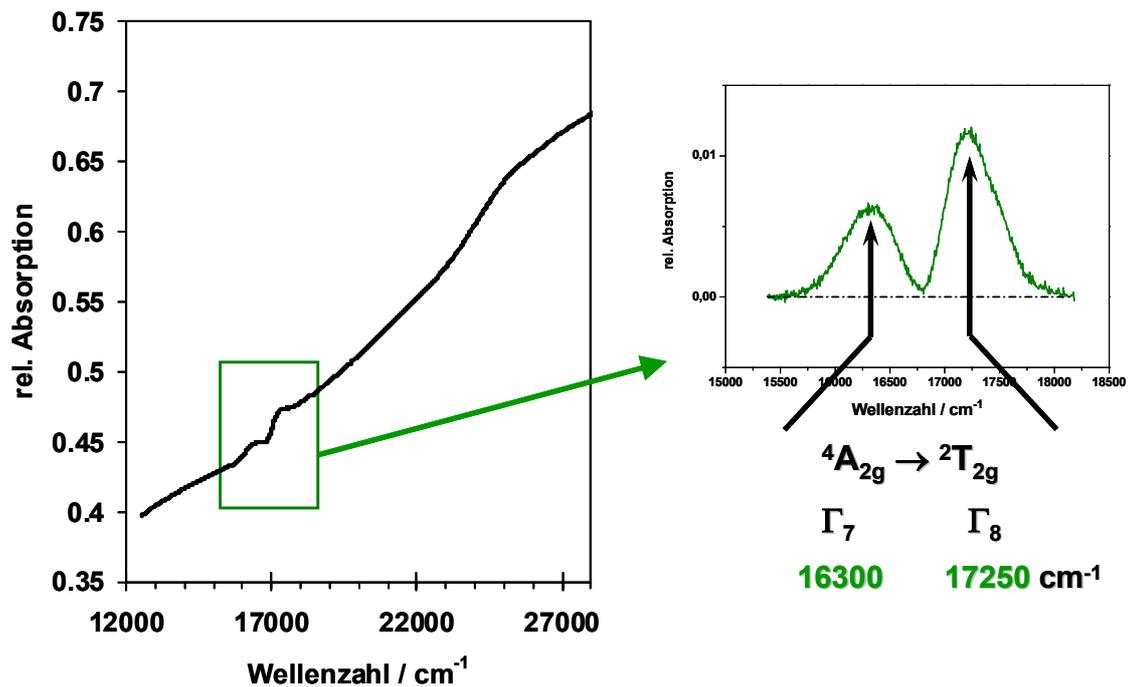


Abb. 3.4.9

Absorptionsspektrum von  $\text{Na}_5\text{ReO}_6 : \text{Re}^{4+}$  (Fddd), rechts ein vergrößerter Ausschnitt mit Korrektur des Untergrunds

$\text{Re}^{4+}$  hat eine  $5d^3$ -Elektronenkonfiguration. Im oktaedrischen Ligandenfeld resultiert hieraus ein  $4A_{2g}$ -Grundzustand. Zu erwarten sind Übergänge in die angeregten Zustände  $2T_{1g}$ ,  $2E_g$ ,  $2T_{2g}$ ,  $4T_{1g}$  und  $4T_{2g}$ . In  $\text{Re}^{4+}$  beeinflusst das Ligandenfeld die räumlich diffusen  $5d$ -Elektronen so stark, dass die  $4T_{1g}$  und  $4T_{2g}$ -Zustände weit über die hochenergetische Grenze optischer Spektroskopie hinausgehen. Die nächstniedrigeren Banden, mit Energien in absteigender Reihenfolge, sind  $\Gamma_8(2T_{2g})$ ,  $\Gamma_7(2T_{2g})$ ,  $\Gamma_6(2T_{1g})$ ,  $\Gamma_8(2E_g)$  und  $\Gamma_8(2T_{1g})$ .

In dem von uns aufgenommenen Spektrum sind nur die energetisch höchstliegenden Banden aufgelöst zu sehen,  $\Gamma_8(2T_{2g})$  bei  $17250 \text{ cm}^{-1}$  und  $\Gamma_7(2T_{2g})$  bei  $16300 \text{ cm}^{-1}$ . Für  $\Gamma_6(2T_{1g})$ ,  $\Gamma_8(2E_g)$  und  $\Gamma_8(2T_{1g})$  sind die Übergänge zwischen  $8000$  und  $11000 \text{ cm}^{-1}$  zu erwarten. In diesem Bereich beobachten wir eine breite, unstrukturierte Bande. Tabelle 3.4.7 zeigt einen Vergleich mit Werten aus der Literatur [90, 91].

**Tab. 3.4.7**

Vergleich der Bandenlagen für  $\Gamma_8(^2T_{2g})$ ,  $\Gamma_7(^2T_{2g})$  von  $\text{Na}_5\text{ReO}_6:\text{Re}^{4+}(\text{Fddd})$  mit Werten aus der Literatur

	$\text{Na}_5\text{ReO}_6:\text{Re}^{4+}$ (Fddd)	$\text{Cs}_2\text{ReF}_6$ [90]	$\text{Cs}_2\text{GeF}_6:\text{Re}^{4+}$ [90]	$\text{Cs}_2\text{GeF}_6:2\%\text{Re}^{4+}$ [91]
$\Gamma_8(^2T_{2g})$	17250 $\text{cm}^{-1}$	18790 $\text{cm}^{-1}$	18667 $\text{cm}^{-1}$	18653 $\text{cm}^{-1}$
$\Gamma_7(^2T_{2g})$	16300 $\text{cm}^{-1}$	17550 $\text{cm}^{-1}$	17397 $\text{cm}^{-1}$	17383 $\text{cm}^{-1}$

### 3.4.5 Topotaktische Reaktion von $\text{Na}_5\text{ReO}_6$ zu $\text{Na}_2\text{ReO}_3$ und $\text{Na}_3\text{ReO}_5$

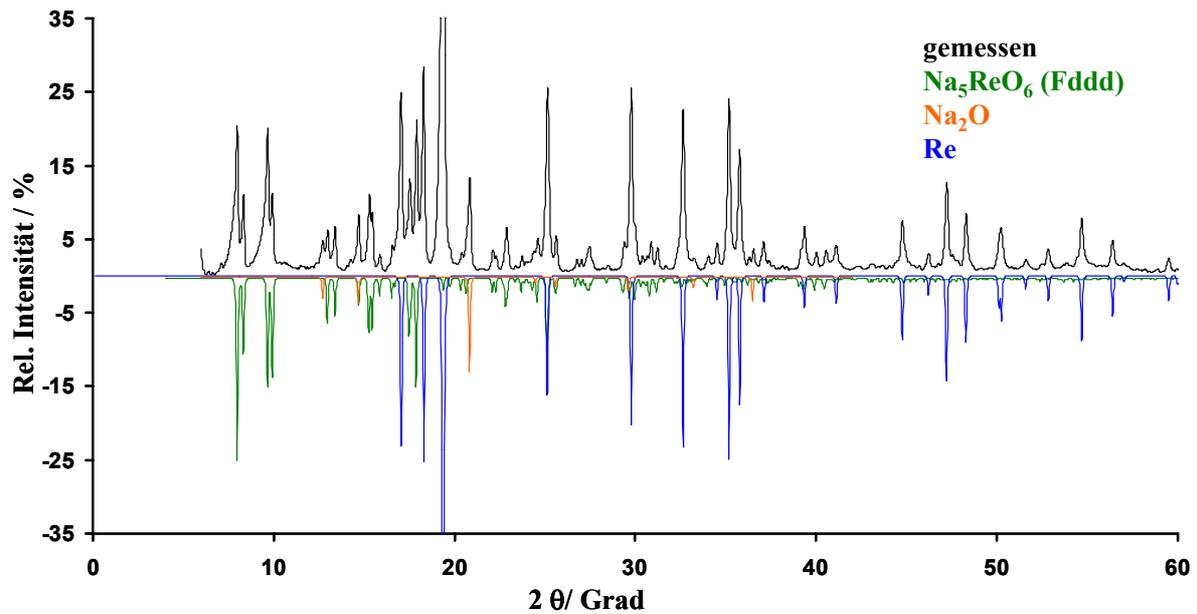
Im System Na/ Re/ O wurden systematische Untersuchungen, auch unter Zugabe von  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  oder NaOH als Mineralisatoren durchgeführt. In einem stehenden Röhrenofen wurden die Proben in einem Schritt auf 250°C, dann mit 50°C pro Tag auf die jeweilige Endtemperatur erhitzt. Bei dieser Temperatur wurden die Proben einige Tage gehalten, dann in Schritten von 50°C pro Tag bis auf 250°C und schließlich in einem Schritt auf Raumtemperatur abgekühlt.

Eine Umsetzung von  $\text{Na}_2\text{O}$ , CdO und Re im molaren Verhältnis 2,5: 1: 1 bei 600°C in Silberampullen lieferte Einkristalle der Zusammensetzung  $\text{Na}_5\text{ReO}_6$  (Fddd). Das Pulverdiffraktogramm wird von Reflexen von nicht umgesetztem Re [89] dominiert, weitere Reflexe können nicht umgesetztem  $\text{Na}_2\text{O}$  zugeordnet werden, Abb. 3.4.10.

Setzt man  $\text{Na}_2\text{O}$ , CdO, Re und  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  im molaren Verhältnis 3: 1: 1: 2 in Silberampullen um, so erhält man ebenfalls Einkristalle der Zusammensetzung  $\text{Na}_5\text{ReO}_6$  (Fddd). Diese Einkristalle zeigten Überstruktureffekte und diffuse Streuanteile, aber es konnte immer die für  $\text{Na}_5\text{ReO}_6$  (Fddd) charakteristische Zelle röntgenographisch bestimmt werden. Das aufgenommene Pulverdiffraktogramm zeigt weitgehende Übereinstimmung der Reflexe mit dem aus Einkristalldaten simulierten Diffraktogramm von  $\text{Na}_5\text{ReO}_6$  (Fddd), und einige zusätzliche Reflexe, die wohl auf die Überstruktur zurückzuführen sind, Abb. 3.4.11. Es kann kein Re mehr nachgewiesen werden.

Anschließend wurde die Probe wieder verschlossen, die Silberampulle unter Argon mit Kieselglas ummantelt und in einem stehenden Röhrenofen dem oben beschriebenen Temperaturprogramm unterzogen, diesmal jedoch mit einer Maximaltemperatur von 700°C,

bei der 15 Tage getempert wurde. Mit Hilfe des Polarisationsmikroskops wurden Einkristalle der Zusammensetzung  $\text{Na}_3\text{ReO}_5$  [18] und  $\text{Na}_2\text{ReO}_3$  gefunden, das aufgenommene Pulverdiffraktogramm weist auf dieselben Verbindungen in einem Verhältnis von  $\text{Na}_3\text{ReO}_5$ : $\text{Na}_2\text{ReO}_3$  (3: 1) hin, Abb. 3.4.12.



**Abb. 3.4.10**

Vergleich des aufgenommenen Pulverdiffraktogrammes (Mo  $K\alpha$ -Strahlung) der Umsetzung von  $\text{Na}_2\text{O}/\text{CdO}/\text{Re}$  im molaren Verhältnis 2,5: 1: 1,  $T = 600^\circ\text{C}$ , mit den aus Einkristalldaten simulierten Diffraktogrammen von  $\text{Na}_5\text{ReO}_6$  (Fddd),  $\text{Na}_2\text{O}$  [88] und  $\text{Re}$  [89]

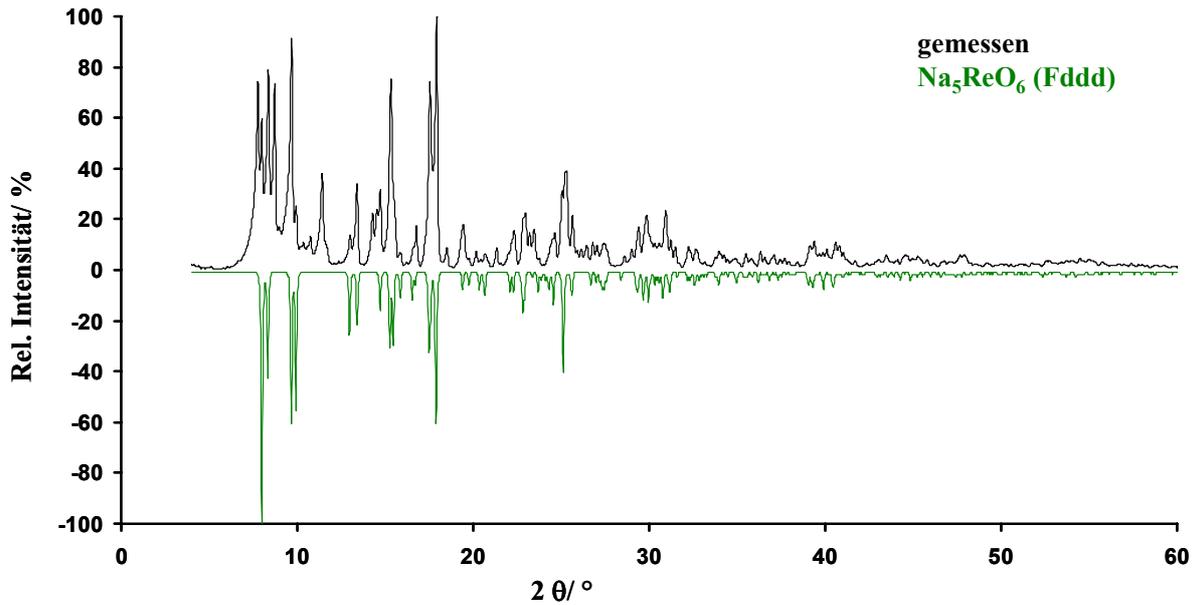


Abb. 3.4.11

Vergleich des aufgenommenen Pulverdiffraktogrammes (Mo K $\alpha$ -Strahlung) der Umsetzung von Na<sub>2</sub>O, CdO, Re, Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> im molaren Verhältnis 3: 1: 1: 2 bei 600°C mit dem aus Einkristalldaten simulierten Diffraktogramm von Na<sub>5</sub>ReO<sub>6</sub> (Fddd)

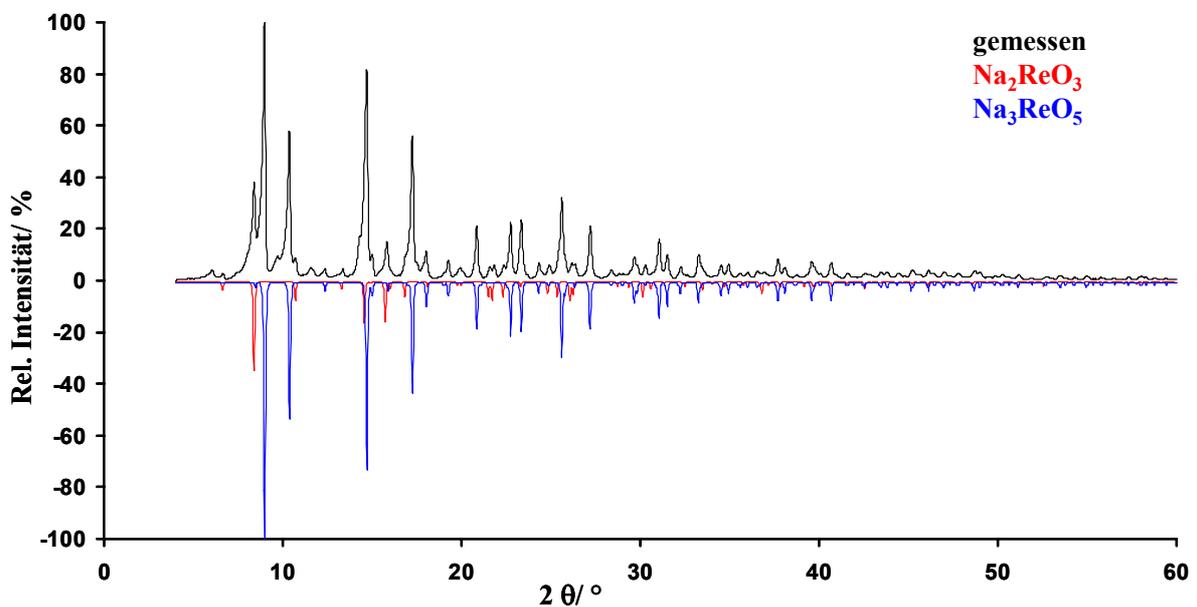


Abb. 3.4.12

Vergleich des aufgenommenen Pulverdiffraktogrammes (Mo K $\alpha$ -Strahlung) der Umsetzung von Na<sub>2</sub>O/ CdO/ Re/ Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, molares Verhältnis 3: 1: 1: 2, T = 700°C, mit den aus Einkristalldaten simulierten Diffraktogrammen von Na<sub>2</sub>ReO<sub>3</sub> und Na<sub>3</sub>ReO<sub>5</sub> [18] im Verhältnis 1: 3

Die aufgenommenen Pulverdiffraktogramme geben deutliche Hinweise bezüglich des Reaktionsverlaufs. In Abb. 3.4.10 hat die Bildung von  $\text{Na}_5\text{ReO}_6$  (Fddd) eingesetzt, aber nicht umgesetztes Re und  $\text{Na}_2\text{O}$  sind noch im Produktgemenge vorhanden. Abb. 3.4.11 zeigt, dass sich bei  $600^\circ\text{C}$   $\text{Na}_5\text{ReO}_6$  (Fddd) quantitativ gebildet hat, das Pulverdiffraktogramm belegt keine weiteren Phasen. Eine Erhöhung der Temperatur führt zum Entstehen von  $\text{Na}_3\text{ReO}_5$  und  $\text{Na}_2\text{ReO}_3$  im Verhältnis 3:1, während kein  $\text{Na}_5\text{ReO}_6$  mehr nachzuweisen ist, Abb. 3.4.12. Daraus lässt sich schließen, dass  $\text{Na}_5\text{ReO}_6$  dotiert mit  $\text{Re}^{4+}$  (vgl. Spektroskopie) bei der Bildung von  $\text{Na}_3\text{ReO}_5$  und  $\text{Na}_2\text{ReO}_3$  eine Rolle als „Precursor“ zukommt, so dass die Reaktion von  $\text{Na}_5\text{ReO}_6$  in Anwesenheit von Re zu  $\text{Na}_2\text{ReO}_3$  und  $\text{Na}_3\text{ReO}_5$  verläuft.

Die Bildung des „Precursors“  $\text{Na}_5\text{ReO}_6$  (Fddd) wurde unabhängig von der Wahl des Mineralisators und auch bei Umsetzungen ohne Mineralisator beobachtet. Eine Weiterreaktion zu  $\text{Na}_3\text{ReO}_5$  und  $\text{Na}_2\text{ReO}_3$  bei Erhöhung der Reaktionstemperatur auf  $700^\circ\text{C}$  konnte jedoch nur in Anwesenheit des Mineralisators  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  belegt werden, Tabelle 3.4.8. Niedrigschmelzendes  $\text{Na}_6\text{O}(\text{SO}_4)_2$  [108], dessen Bildung unter vergleichbaren Bedingungen bereits häufig beobachtet wurde, wirkt hierbei sehr wahrscheinlich als Flussmittel.

Bereits Hoppe et al. [18] berichteten davon, dass bei der Darstellung von  $\text{Na}_3\text{ReO}_5$ , ein Nebenprodukt gebildet wurde. Dieses Nebenprodukt der Umsetzung der binären Oxide bei  $750^\circ\text{C}$  besaß die Gitterkonstanten  $a = 559$  pm und  $b = 1219$  pm, ein deutlicher Hinweis auf  $\text{Na}_2\text{ReO}_3$  ( $P6_3/mcm$ ,  $a = b = 558,76(9)$ ,  $c = 1218,2(2)$ ), vgl. Kapitel 3.5. Die Kristallstruktur dieses Nebenproduktes wurde seinerzeit aber nicht aufgeklärt.

**Tabelle 3.4.8**

Übersicht über die durchgeführten Umsetzungen und die erhaltenen Produkte

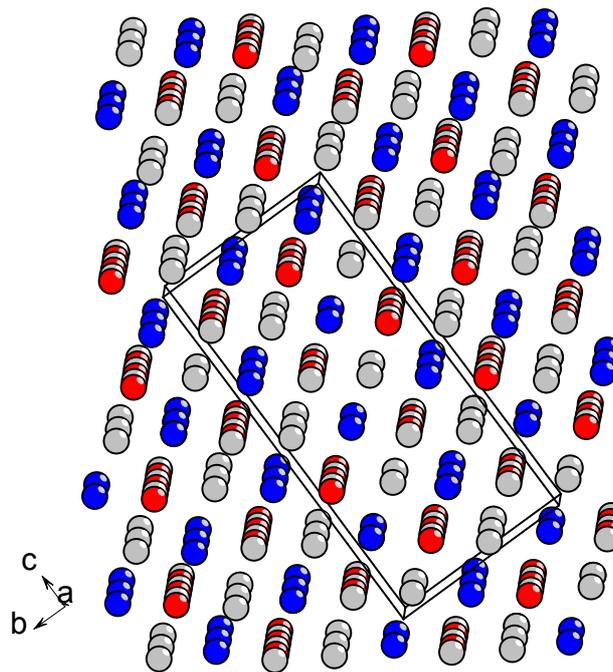
Mineralisator	Verhältnis Na <sub>2</sub> O/CdO/ Re/Mineralisator	T/ °C	Produkte		
NaOH	3: 1: 1: 4	600	Na <sub>5</sub> ReO <sub>6</sub> (Fddd)	Re	
Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	3: 1: 1: 2	600	Na <sub>5</sub> ReO <sub>6</sub> (Fddd)*	Re	
Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	3: 1: 1: 2	600	Na <sub>5</sub> ReO <sub>6</sub> (Fddd)*	Re	
		700			Na <sub>2</sub> ReO <sub>3</sub> *    Na <sub>3</sub> ReO <sub>5</sub> *
	3: 1: 7: 3,5	700	NaReO <sub>4</sub> <sup>a)</sup>	Re	Na <sub>2</sub> ReO <sub>3</sub> *    Na <sub>3</sub> ReO <sub>5</sub> *
	3,3: 1: 1: 2	700			Na <sub>2</sub> ReO <sub>3</sub> *    Na <sub>3</sub> ReO <sub>5</sub> *
ohne	2,5: 1: 1	600	Na <sub>5</sub> ReO <sub>6</sub> (Fddd)*	Re	
		700	Na <sub>5</sub> ReO <sub>6</sub> (Fddd)*	Re	

Die mit \* gekennzeichneten Verbindungen wurden einkristallin erhalten.

<sup>a)</sup> Hauptprodukt

Aus diesen Untersuchungen geht hervor, dass der Anteil des Mineralisators (hier besonders Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>) für die Produktbildung unerheblich ist. In allen aufgenommenen Pulverdiffraktogrammen konnte noch Mineralisator nachgewiesen werden.

Im Gegensatz zum Anteil von Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> ist das Verhältnis von Na<sub>2</sub>O zu Re jedoch von großer Bedeutung für die Produktbildung. Die alkalimetallarme Umsetzung, in der das Verhältnis von Na<sub>2</sub>O zu Re kleiner als 2 ist (Na<sub>2</sub>O: Re 3:7, s. Tabelle 3.4.8) führte zur Bildung von NaReO<sub>4</sub> als Hauptprodukt. Die Oxidation des Re ist in diesem Fall nicht vollständig, denn das Pulverdiffraktogramm belegt, dass noch metallisches Re im Produktgemenge vorliegt. Die Darstellung von Na<sub>2</sub>ReO<sub>3</sub> (vgl. Kapitel 3.5) erfolgt dagegen nur über ein natriumreiches Rhenat, wobei das Verhältnis von Na<sub>2</sub>O zu Re größer als 2 sein muss.



**Abb. 3.4.13**

Projektion der Packung in  $\text{Na}_5\text{ReO}_6$  (Fddd) mit eingezeichneter Elementarzelle. Blau gekennzeichnet die Packungsteilchen, die für sich genommen Na-Lagen repräsentieren, wohingegen die grau (Na) und rot (Re) dargestellten Atome den kationischen Aufbau von  $\text{Na}_3\text{ReO}_5$  wiedergeben.

Abb. 3.4.13 zeigt eine Projektion des kationischen Teils der kubisch-dichtesten Kugelpackung in  $\text{Na}_5\text{ReO}_6$  (Fddd) mit eingezeichneter Elementarzelle. Entfernt man aus dieser Packung die blau gekennzeichneten Packungsteilchen, die für sich genommen durch Natriumatome besetzt sind, so erhält man das in Abb. 3.4.14 dargestellte aufgeweitete Strukturfragment, das in verdichteter Form der Struktur von  $\text{Na}_3\text{ReO}_5$  entspricht, Abb. 3.4.15.

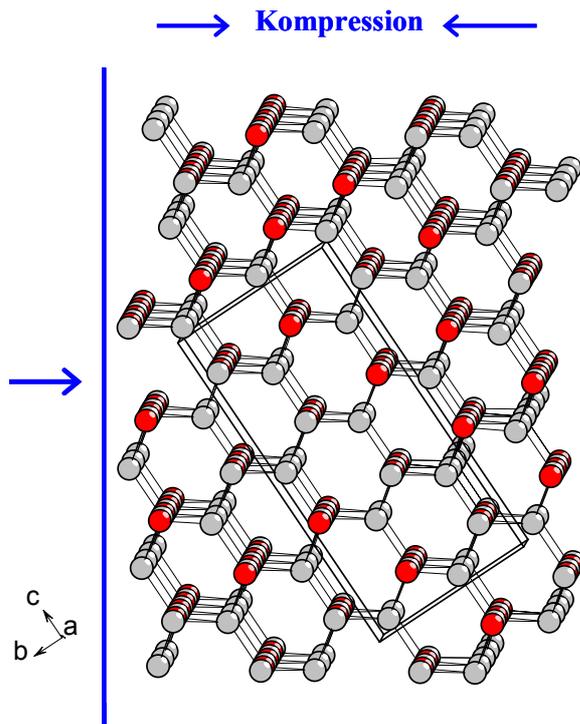


Abb. 3.4.14

Teilstruktur nach Entfernen der oben blau dargestellten Packungsteilchen, ( $\text{Na}_5\text{ReO}_6 - \text{Na}_2\text{O} \rightarrow \text{Na}_3\text{ReO}_5$ )

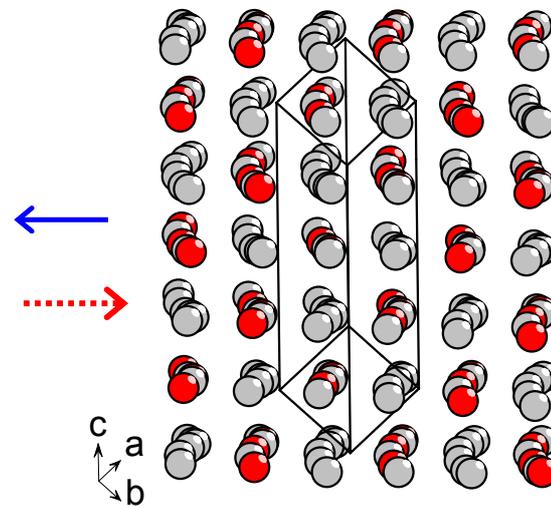
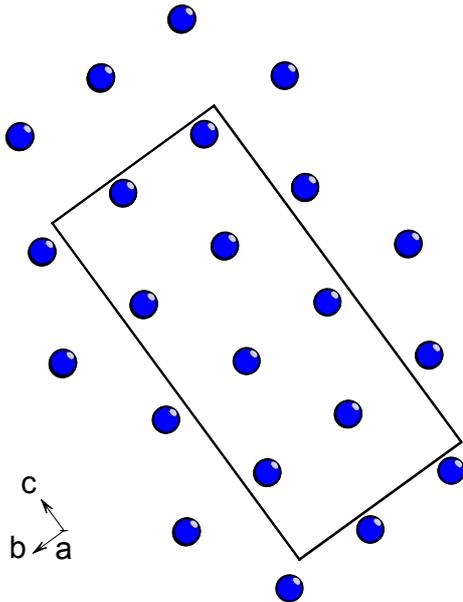


Abb. 3.4.15

Anordnung der Kationenlagen in  $\text{Na}_3\text{ReO}_5$ [18] entsprechend dem  $\text{Li}_3\text{Bi}$ -Typ

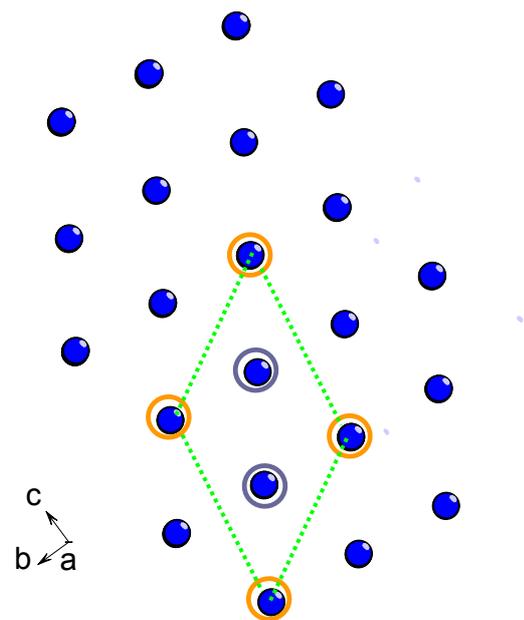
Abb. 3.4.16 zeigt eine Projektion der aus der Struktur von  $\text{Na}_5\text{ReO}_6$  entfernten (blauen) Packungsteilchen mit eingezeichneter Elementarzelle. Substituiert man vier Natrium-Atome durch ein Rhenium-Atom entsprechend der formalen Redoxreaktion  $4 \text{Na}^+ + \text{Re} \rightarrow \text{Re}^{4+} + 4 \text{Na}$ , Abb. 3.4.17, orange gekennzeichnet, so erhält man  $\text{Na}_2\text{Re}\square_3$ . Diese Anordnung entspricht annähernd einer durch As stabilisierten Modifikation von Hg ( $\text{Hg}_{0,99}\text{As}_{0,01}$ ) [92]. Dies wird besonders deutlich, wenn man die Anordnung entlang der b-Achse betrachtet, Abb. 3.4.18 und mit der entsprechenden Ansicht von  $\text{Na}_2\text{ReO}_3$  vergleicht.

Der topotaktisch kontrollierte Mechanismus wird durch die Befunde, dass  $\text{Na}_3\text{ReO}_5$  und  $\text{Na}_2\text{ReO}_3$  im Verhältnis 3 : 1 aus  $\text{Na}_5\text{ReO}_6$  (Fddd) entstehen, experimentell untermauert.



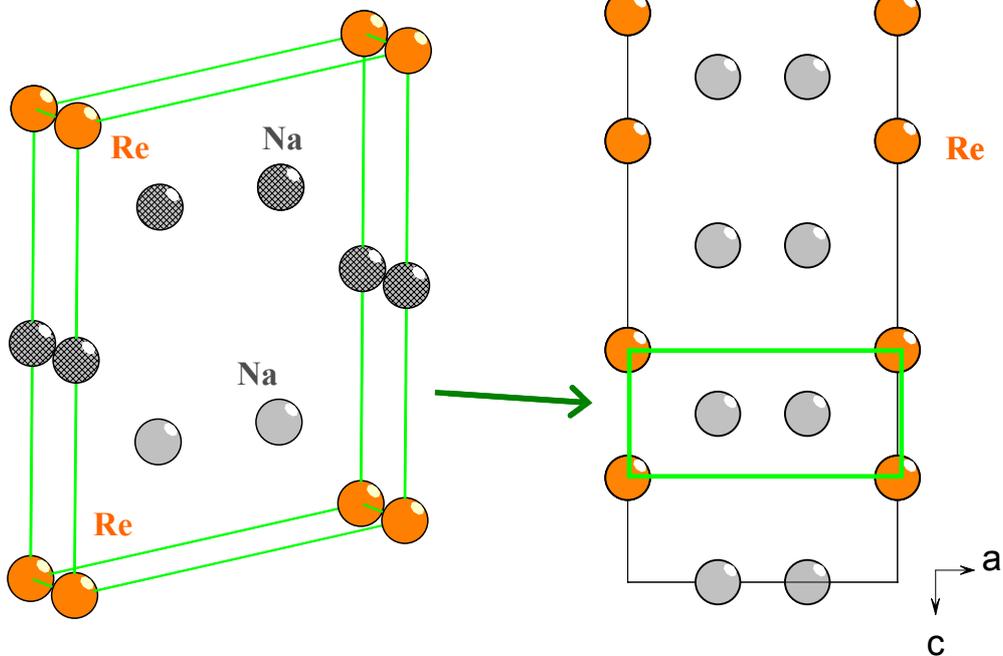
**Abb. 3.4.16**

Projektion der blau markierten Na-Lagen in  $\text{Na}_5\text{ReO}_6$  (Fddd)



**Abb. 3.4.17**

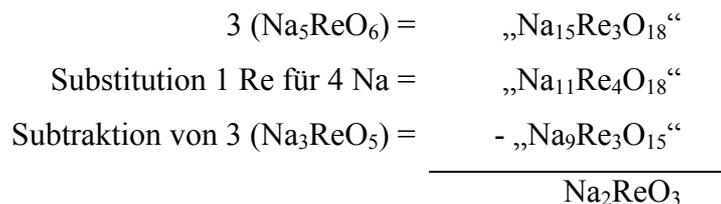
Substitution von vier Na-Lagen durch ein Re (orange), Na (grau)



**Abb. 3.4.18**

Vergleich der durch Substitution von 4 Na durch 1 Re und Entfernen von Na (schraffiert) erhaltenen Zelle mit der von  $\text{Na}_2\text{ReO}_3$

Formale Rechnung:



Ein Vergleich der reduzierten Zellen best\u00e4tigt diesen Mechanismus ebenfalls. Tabelle 3.4.9 listet Kenngr\u00f6\u00dfen der reduzierten Zellen der Natriumrhenate auf, Tabelle 3.4.10 stellt die im Rahmen dieses Modells berechneten Kenngr\u00f6\u00dfen den experimentell bestimmten gegen\u00fcber. Den \u00dcberlegungen liegt die folgende Reaktionsgleichung zugrunde:



**Tabelle 3.4.9**

Reduzierte Zellen (P1), Gitterkonstanten in pm, Winkel in Grad und Volumen in  $10^{-6} \text{ pm}^3$

	a	b	c	$\alpha$	$\beta$	$\gamma$	Z	V
$\text{Na}_5\text{ReO}_6$ (C2/m)	563	563	561	100	100	119	1	144,7
$\text{Na}_5\text{ReO}_6$ (Fddd)	566	566	1028	100	100	111	2	292
	566	566	1954	90	90	111	4	584
$\text{Na}_3\text{ReO}_5$ (P3 <sub>1</sub> )	554	554	1358	90	90	120	3	361
$\text{Na}_2\text{ReO}_3$ (P6 <sub>3</sub> /mcm)	558	558	1218	90	90	120	4	329

**Tabelle 3.4.10**

Gegen\u00fcberstellung der im Rahmen des Modells berechneten und den experimentell bestimmten Kenngr\u00f6\u00dfen der reduzierten Zellen

	3 $\text{Na}_5\text{ReO}_6$	3 $\text{Na}_3\text{ReO}_5$	$\text{Na}_2\text{ReO}_3$	$\Sigma$ (3 $\text{Na}_3\text{ReO}_5 + \text{Na}_2\text{ReO}_3$ )
Volumen/ $10^{-6} \text{ pm}^3$	438	361	82	443
Kationen	18	12	3 + 3 <sup>Leerstellen</sup>	18
$c_{\text{trans}}$ / pm	1954	1358	305+305 <sup>Leerstellen</sup>	1967

### 3.4.6 MAPLE-Berechnung an $\text{Na}_5\text{ReO}_6$ (Fddd)

Es wurden Rechnungen im Rahmen des MAPLE-Konzepts [24] an  $\text{Na}_5\text{ReO}_6$  (Fddd) durchgeführt. Im Vergleich mit den binären Oxiden ist die Abweichung des MAPLE-Wertes groß, was darin begründet ist, dass  $\text{Re}_2\text{O}_7$  ein molekularer Aufbau zugrunde liegt, vgl. auch [18]. Aus diesem Grund wurden hier Vergleiche mit anderen ternären Natriumrhenaten durchgeführt. Hierzu gehört auch ein Vergleich mit MAPLE-Werten, denen die hypothetischen Reaktionsgleichungen  $\text{NaReO}_4 + \text{Na}_2\text{O} \rightarrow \text{Na}_3\text{ReO}_5$  und  $\text{NaReO}_4 + 2 \text{Na}_2\text{O} \rightarrow \text{Na}_5\text{ReO}_6$  zugrunde liegen. Eine Übersicht über die erhaltenen MAPLE-Werte und die Abweichungen ist in Tabelle 3.4.11 a-c gegeben.

**Tabelle 3.4.11 a**

Madelunganteil der Gitterenergie in kcal/ mol für  $\text{Na}_5\text{ReO}_6$  (C2/m) [19] und  $\text{Na}_5\text{ReO}_6$  (Fddd) im Vergleich

MAPLE $\text{Na}_5\text{ReO}_6$ (C2/m) [19]	MAPLE $\text{Na}_5\text{ReO}_6$ (Fddd)	$\Delta$ MAPLE ( $\text{Na}_5\text{ReO}_6$ (Fddd) - $\text{Na}_5\text{ReO}_6$ (C2/m))	$\Delta$ / %
9840,7	9875,1	34,4	0,3

**Tabelle 3.4.11 b**

Madelunganteil der Gitterenergie in kcal/ mol für  $\text{Na}_3\text{ReO}_5$  [18] und „ $\text{Na}_3\text{ReO}_5^{\text{ca}}$ “ im Vergleich

MAPLE $\text{Na}_3\text{ReO}_5$ [18]	MAPLE $\text{Na}_3\text{ReO}_5^{\text{a}}$	$\Delta$ MAPLE („ $\text{Na}_3\text{ReO}_5^{\text{ca}}$ “ - $\text{Na}_3\text{ReO}_5$ [18])	$\Delta$ / %
9064	8953,9	-110,1	-1,21

<sup>a</sup>MAP( $\text{Na}_3\text{ReO}_5$ ) = MAP( $\text{NaReO}_4$ ) [93] + MAP( $\text{Na}_2\text{O}$ )

**Tabelle 3.4.11 c**

Madelunganteil der Gitterenergie in kcal/ mol für  $\text{Na}_5\text{ReO}_6$  (C2/m) sowie  $\text{Na}_5\text{ReO}_6$  (Fddd) im Vergleich mit „ $\text{Na}_5\text{ReO}_6^{\text{ca}}$ “

	MAPLE $\text{Na}_5\text{ReO}_6$	MAPLE $\text{Na}_5\text{ReO}_6^{\text{a}}$	$\Delta$ MAPLE („ $\text{Na}_5\text{ReO}_6^{\text{ca}}$ “ - $\text{Na}_5\text{ReO}_6$ )	$\Delta$ / %
(C2/m) [19]	9840,7	9649,6	-191,1	-1,94
(Fddd)	9875,1	9649,6	-225,5	-2,28

<sup>a</sup>MAP( $\text{Na}_5\text{ReO}_6$ ) = MAP( $\text{NaReO}_4$ )[93] + 2MAP( $\text{Na}_2\text{O}$ )

Die Übereinstimmung der MAPLE-Werte für  $\text{Na}_5\text{ReO}_6$  (C2/m) und  $\text{Na}_5\text{ReO}_6$  (Fddd) ist mit 0,3% sehr gut. Die Abweichung bei den übrigen Vergleichen ist mit -1,21 bis -2,28 % wesentlich größer. Hierbei ist zu beachten, dass die Koordinationssphären des Re in den jeweiligen Verbindungen unterschiedlich sind (C.N. 4 in  $\text{NaReO}_4$ , C.N. 5 in  $\text{Na}_3\text{ReO}_5$  und C.N. 6 in  $\text{Na}_5\text{ReO}_6$ ). Pro Erhöhung der Koordinationszahl beträgt  $\Delta$  MAPLE etwa 100 kcal/mol, so dass die Abweichungen für  $\text{Na}_5\text{ReO}_6$  von 2% vornehmlich hierauf zurückzuführen sind.

### 3.5 $\text{Na}_2\text{ReO}_3$

Zahlreiche ternäre Alkalimetall- und Lanthanid-Oxorhenate sind mittlerweile dargestellt und strukturchemisch charakterisiert worden. Es sind verschiedenste Sauerstoffkoordinationen und Verknüpfungsmuster der Rheniumatome gefunden worden.

In Verbindungen des Typs  $\text{A}^1\text{ReO}_4$  mit  $\text{A} = \text{Na}, \text{K}, \text{Cs}, \text{Rb}$  [93] liegen  $\text{ReO}_4$ -Tetraeder isoliert voneinander in der Struktur vor, während Verbindungen des Typs  $\text{A}^1_5\text{ReO}_6$  mit  $\text{A}^1 = \text{Li}, \text{Na}$  [19] isolierte  $\text{ReO}_6$ -Oktaeder ausbilden. In  $\text{Na}_3\text{ReO}_5$  [18] werden isolierte irreguläre  $[\text{ReO}_5]$ -Einheiten gefunden, andere Vertreter dieses Verbindungstyps  $\text{A}^1_3\text{ReO}_5$  mit  $\text{A} = \text{K}, \text{Rb}, \text{Cs}$  [94] sind bisher nur aus Pulvern bekannt. Das gemischt Alkalimetalloxorhenat  $\text{Rb}_2\text{K}[\text{ReO}_5]$  [95] ist ebenfalls nur als Pulver bekannt. Mit Rhenium in der Oxidationsstufe +6 kennt man  $\text{Ca}_3\text{ReO}_5$  [96],  $\text{Ba}_2\text{ReO}_5$  [93] und  $\text{BaRe}_{1,96}\text{O}_9$  [93].

Re in niedrigeren Oxidationsstufen als +7 bildet bevorzugt Einheiten mit Re-Re-Bindung aus, wobei zwei Verknüpfungsmuster von  $\text{ReO}_6$ -Oktaedern zu unterscheiden sind: über gemeinsame Kanten zu  $[\text{Re}_2\text{O}_{10}]$ -Einheiten verknüpfte Oktaeder und über Flächen zu  $[\text{Re}_2\text{O}_8]$ -Einheiten verknüpfte Oktaeder, auch als tetragonale Prismen bezeichnet. Die kantenverknüpften  $[\text{Re}_2\text{O}_{10}]$ -Oktaederdoppel verknüpfen häufig noch über Ecken mit ihresgleichen, beispielsweise zu Ketten in  $\text{Dy}_5\text{Re}_2\text{O}_{15}$  [97], zu Schichten in  $\text{BiRe}_2\text{O}_6$  [98] oder zu dreidimensionalen Raumnetzen in  $\text{La}_4\text{Re}_6\text{O}_{19}$  [99].  $[\text{Re}_2\text{O}_{10}]$ -Einheiten können allerdings auch isoliert in der Struktur vorliegen, wie in  $\text{Nd}_4\text{Re}_2\text{O}_{11}$  [100] oder  $\text{La}_3\text{Re}_2\text{O}_{10}$  [101]. Die  $[\text{Re}_2\text{O}_8]$ -Einheiten dagegen liegen ausschließlich isoliert vor. Hierbei sind Verbindungen zu unterscheiden, bei denen eine quadratisch-antiprismatische Anordnung der  $[\text{Re}_2\text{O}_8]$ -Einheiten postuliert wird, und solche, bei denen sie als quadratisch- bzw. tetragonal-prismatisch bestimmt wurde. Die gestaffelte, also quadratisch-antiprismatische Konformation wurde in Verbindungen des Typs  $\text{Ln}_2\text{ReO}_5$  mit  $\text{Ln} = \text{Sm}, \text{Eu}, \text{Gd}$  [102] gefunden, während für  $\text{Ln} = \text{La}$  und  $\text{La}_3\text{ReO}_5$  eine quadratisch-prismatische Anordnung bestimmt wurde. Es sind darüber hinaus Verbindungen bekannt, bei denen zwei unterschiedliche Verknüpfungsmuster in der Struktur vorkommen und isoliert voneinander sowie von ihresgleichen vorliegen. Dies ist der Fall in  $\text{Sm}_3\text{Re}_2\text{O}_9$  [103] und  $\text{La}_6\text{Re}_4\text{O}_{18}$  [97], gemischtvalenten Rhenaten, bei denen die  $[\text{Re}^{\text{IV}}_2\text{O}_8]$ -Einheiten tetragonale Prismen bilden, während die  $[\text{Re}^{\text{V}}_2\text{O}_{10}]$ -Einheiten kantenverknüpfte Oktaederdoppel ausbilden.

In der hier erstmals strukturchemisch untersuchten Verbindung  $\text{Na}_2\text{ReO}_3$  liegen isolierte  $[\text{Re}_2\text{O}_6]$ -Einheiten vor, die ekliptisch angeordnet sind.

### 3.5.1 Darstellung von $\text{Na}_2\text{ReO}_3$

$\text{Na}_2\text{ReO}_3$  wurde durch eine Redox-Reaktion zwischen metallischem Re mit CdO in Anwesenheit von  $\text{Na}_2\text{O}$  und  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  bei  $700^\circ\text{C}$  in einer kieselglasummantelten Silberampulle erhalten. Die im molaren Verhältnis 3: 1: 1: 2 eingewogenen Edukte ( $\text{Na}_2\text{O}/ \text{Re}/ \text{CdO}/ \text{Na}_2\text{SO}_4$ ) wurden im Argon-Handschuhkasten in einer Achatreibschale innig verrieben und in eine Silberampulle gefüllt. Diese wurde mit einem Deckel verschlossen und unter Argonatmosphäre in Kieselglas eingeschmolzen. In einem stehenden Röhrenofen wurde die Probe zunächst in einem Schritt auf  $250^\circ\text{C}$ , dann in Schritten von  $50^\circ\text{C}$  pro Tag auf  $700^\circ\text{C}$  erhitzt. Bei dieser Temperatur wurde die Probe 11 Tage gehalten, dann mit  $50^\circ\text{C}$  pro Tag auf  $250^\circ\text{C}$ , schließlich in einem Schritt auf Raumtemperatur abgekühlt.  $\text{Na}_2\text{ReO}_3$  entsteht als orangerote, plättchenförmige Einkristalle, Abb. 3.5.1, vgl. auch Kapitel 3.4.



**Abb. 3.5.1** Einkristall von  $\text{Na}_2\text{ReO}_3$

### 3.5.2 Kristallstrukturbestimmung von $\text{Na}_2\text{ReO}_3$

Mit Hilfe von direkten Methoden und Differenzfouriersynthesen wurde die Struktur von  $\text{Na}_2\text{ReO}_3$  zunächst in der trigonalen Raumgruppe  $P3$  gelöst. Die Parameter der Röntgenstrukturanalyse sowie Lageparameter und thermische Verschiebungsparameter sind in den Tabellen 3.5.1, 3.5.2 und 3.5.3 aufgeführt.

**Tab. 3.5.1** Kristallographische Daten für Na<sub>2</sub>ReO<sub>3</sub> für die Lösung in der Raumgruppe P3

Kristallsystem	trigonal
Raumgruppe	P3 (Nr. 143)
Gitterkonstanten / pm	
Einkristalldaten (293 K)	a = b = 559,9(2) c = 610,5(1)
Formeleinheiten/Elementarzelle	2
F(000)	258,0
linearer Absorptionskoeffizient	36,75 mm <sup>-1</sup>
Kristallform,-farbe	Plättchen, orangerot
Diffraktometer	IPDS II (Fa. Stoe & Cie)
Meßbereich	-7 ≤ h ≤ 7; -7 ≤ k ≤ 7; -8 ≤ l ≤ 8; 2θ <sub>max</sub> = 56,04°
symmetrieunabhängige Reflexe	536 von 1965 gemessenen
Programme	SHELXS-97 [21], SHELXL-97 [22], WinXPOW [23]
Absorptionskorrektur	numerisch, X-Red [33]
Lösungsverfahren	Direkte Methoden
Parameterverfeinerung	full-matrix least squares
Anzahl freier Parameter	23
R(int.)	0,1481
R1	0,0541 für 486 F <sub>0</sub> > 4σ(F <sub>0</sub> ); 0,0598 alle Daten
wR2	0,1653
Goof	1,230

**Tabelle 3.5.2** Lageparameter und Koeffizienten der äquivalenten Temperaturfaktoren in pm<sup>2</sup> für Na<sub>2</sub>ReO<sub>3</sub> in der trigonalen Raumgruppe P3

Atom	Lage	sof <sup>a)</sup>	x	y	z	U <sub>eq</sub>
Re1	1a	0,33333	1	0	-0,2356(2)	55(2) <sup>b)</sup>
Re2	1a	0,33333	1	0	0,1441(2)	55(2) <sup>b)</sup>
O1	3d	0,5	1,355(6)	0,354(6)	-0,312(5)	63(23) <sup>c)</sup>
O2	3d	0,5	1,303(5)	-0,007(7)	0,214(5)	63(23) <sup>c)</sup>
O3	3d	0,5	0,646(6)	-0,002(7)	0,242(5)	63(23) <sup>c)</sup>
O4	3d	0,5	1,306(6)	-0,003(7)	-0,296(4)	63(23) <sup>c)</sup>
Na1	1c	0,33333	0,6667	0,3333	0,455(4)	110(12) <sup>c)</sup>
Na2	1b	0,33333	0,3333	-0,3333	0,455(4)	110(12) <sup>c)</sup>
Na3	1b	0,33333	1,3333	0,6667	-0,063(3)	110(12) <sup>c)</sup>
Na4	1c	0,33333	1,6667	0,3333	-0,065(3)	110(12) <sup>c)</sup>

<sup>a)</sup>Besetzungsfaktor bezogen auf die höchste Zähligkeit (3)

<sup>b)</sup>gekoppelt anisotrop verfeinert

<sup>c)</sup>gekoppelt isotrop verfeinert

Äquivalenter Temperaturfaktor, U<sub>eq</sub>, nach [20]

**Tabelle 3.5.3** Koeffizienten der anisotropen Temperaturfaktoren in  $\text{pm}^2$  für  $\text{Na}_2\text{ReO}_3$  in der trigonalen Raumgruppe P3

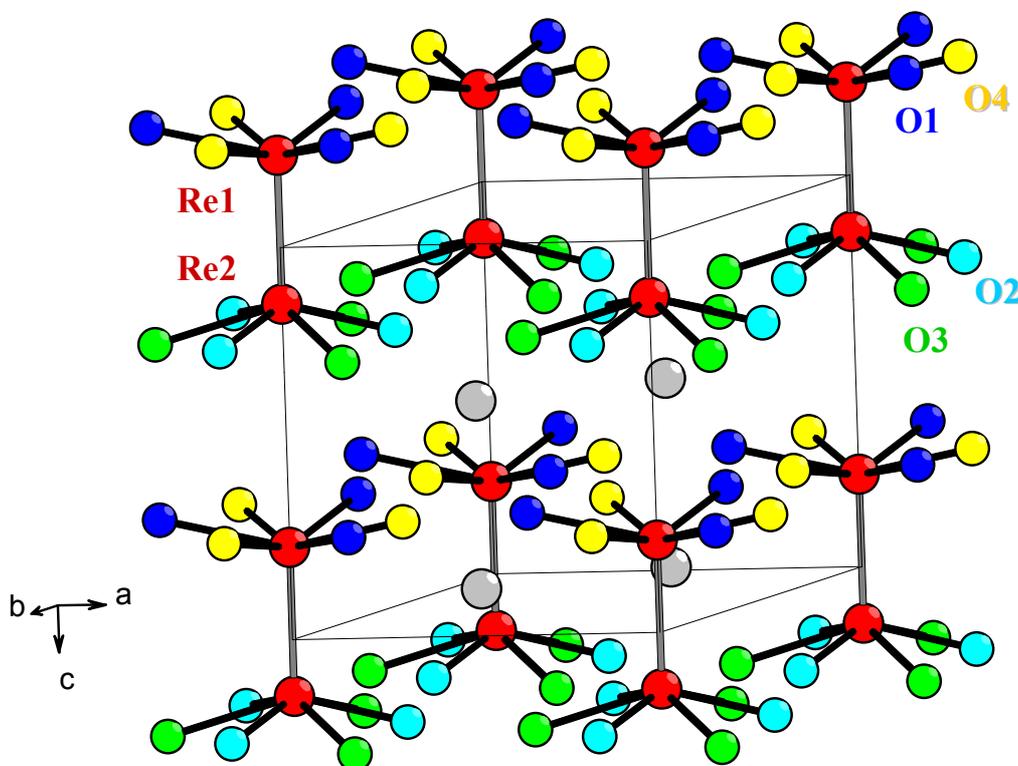
Atom	$U_{11}$	$U_{22}$	$U_{33}$	$U_{23}$	$U_{13}$	$U_{12}$
Re1 <sup>b)</sup>	30(3)	30(3)	104(4)	0	0	15(1) <sup>a)</sup>
Re2 <sup>b)</sup>	30(3)	30(3)	104(4)	0	0	15(1) <sup>a)</sup>

<sup>a)</sup>gekoppelt anisotrop verfeinert

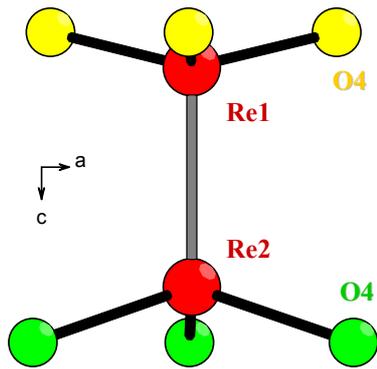
Der anisotrope Temperaturfaktor hat die Form:

$$U_{ij} = \exp[2\pi i(U_{11}h^2a^*{}^2 + U_{22}k^2b^*{}^2 + U_{33}l^2c^*{}^2 + 2U_{12}hka^*b^* + 2U_{13}hla^*c^* + 2U_{23}klb^*c^*)]$$

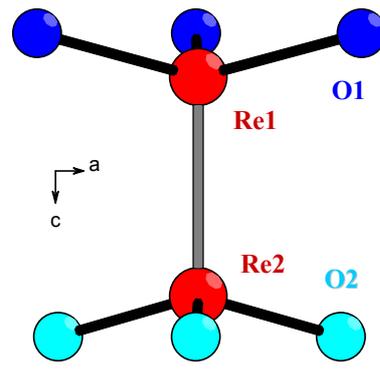
Bei diesem Lösungsansatz ließen sich die Sauerstoffatome nur mit einer statistischen Besetzung verfeinern. Eine Projektion der Struktur mit eingezeichneter Elementarzelle ist in Abb. 3.5.2 dargestellt. Die verschiedenen statistisch besetzten Sauerstofflagen sind farblich gekennzeichnet. Innerhalb einer  $[\text{Re}_2\text{O}_6]$ -Einheit kann jeweils entweder O1 oder O4, bzw. entweder O2 oder O3 besetzt sein. Diese statistische Besetzung führt zu vier verschiedenen  $[\text{Re}_2\text{O}_6]$ -Polyedern, wobei je zwei Möglichkeiten einer gestaffelten und einer eclipsed-Konformation bestehen, Abb. 3.5.3 a-d. Die gestaffelt oder ekliptisch angeordneten  $[\text{Re}_2\text{O}_6]$ -Einheiten können entlang c entweder alternierend oder gleich ausgerichtet vorliegen.



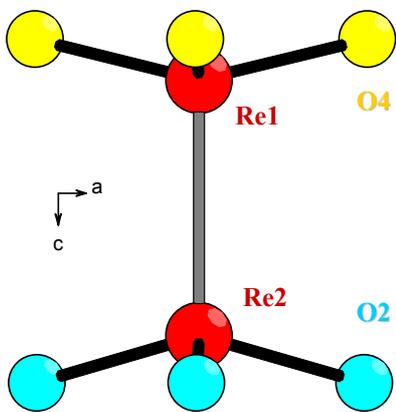
**Abb. 3.5.2** Projektion der Kristallstruktur von  $\text{Na}_2\text{ReO}_3$  in der trigonalen Raumgruppe P3



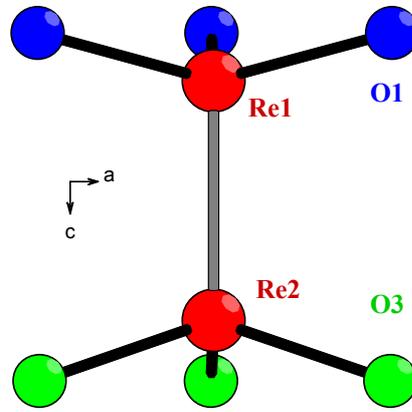
**Abb. 3.5.3 a**  
Gestaffelte Konformation 1



**Abb. 3.5.3 b**  
Gestaffelte Konformation 2



**Abb. 3.5.3 c**  
Eklptische Konformation 1



**Abb. 3.5.3 d**  
Eklptische Konformation 2

Um die genaue Anordnung der  $\text{ReO}_3$ -Fragmente zueinander aufzuklären, wurde der Datensatz auf Überstrukturreflexe untersucht. Es ergaben sich systematische Überstrukturreflexe, die zu einer Verdopplung der  $c$ -Achse führen. Die Reflexe der größeren Zelle entsprachen nach den Auslöschungsbedingungen der hexagonalen Raumgruppe  $P6_3/mcm$ . Die Parameter dieser Röntgenstrukturanalyse sowie Lageparameter und thermische Verschiebungsparameter sind in den Tabellen 3.5.4, 3.5.5 und 3.5.6 aufgeführt. Nunmehr lässt sich ausschließlich eine eklptische Anordnung für die  $\text{Re}_2\text{O}_6$ -Einheit finden. Der Vergleich des aufgenommenen Pulverdiffraktogramms mit aus Einkristalldaten simulierten Diffraktogrammen von  $\text{Na}_2\text{ReO}_3$  und  $\text{Na}_3\text{ReO}_5$  [18] ist in Abb. 3.5.4 dargestellt.

**Tab. 3.5.4** Kristallographische Daten für  $\text{Na}_2\text{ReO}_3$  in der hexagonalen Raumgruppe  $P6_3/mcm$ 

Kristallsystem	hexagonal
Raumgruppe	$P6_3/mcm$ (Nr. 193)
Gitterkonstanten / pm	
Einkristalldaten (293 K)	$a = b = 558,76(9)$ $c = 1218,2(2)$
Pulverdaten (293 K) (Mo $K\alpha$ -Strahlung)	$a = b = 559,1(7)$ $c = 1216,5(9)$
Formeleinheiten/Elementarzelle	4
F(000)	484,0
linearer Absorptionskoeffizient	$36,95 \text{ mm}^{-1}$
Extinktionskoeffizient	0.010354
Kristallform,-farbe	Plättchen, orangerot
Diffraktometer	IPDS II (Fa. Stoe & Cie)
Meßbereich	$-7 \leq h \leq 7; -7 \leq k \leq 7; -16 \leq l \leq 16;$ $2\theta_{\text{max}} = 58,25^\circ$
gemessene Reflexe	3091, davon beobachtet 2649
symmetrieunabhängige Reflexe	187 nach Datenreduktion
Programme	SHELXS-97 [21], SHELXL-97 [22], WinXPOW [23]
Absorptionskorrektur	numerisch, X-Red [33]
Lösungsverfahren	Direkte Methoden
Parameterverfeinerung	full-matrix least squares
Anzahl freier Parameter	15
R(int.)	0,0863
R1	0,0267 für $159 F_0 > 4\sigma(F_0)$ ; 0,0299 alle Daten
wR2	0,0889
Goof	1,286

**Tabelle 3.5.5** Lageparameter und Koeffizienten der äquivalenten Temperaturfaktoren in  $\text{pm}^2$  für  $\text{Na}_2\text{ReO}_3$  in der hexagonalen Raumgruppe  $P6_3/mcm$ 

Atom	Lage	x	y	z	$U_{\text{eq}}$
Re	4e	0	0	0,15521(5)	90(3)
O	12k	0,313(2)	0,313(2)	0,1242(4)	131(12)
Na1	4d	0,33333	0,66667	0	130(11)
Na2	4c	0,66667	0,33333	0,25	135(11)

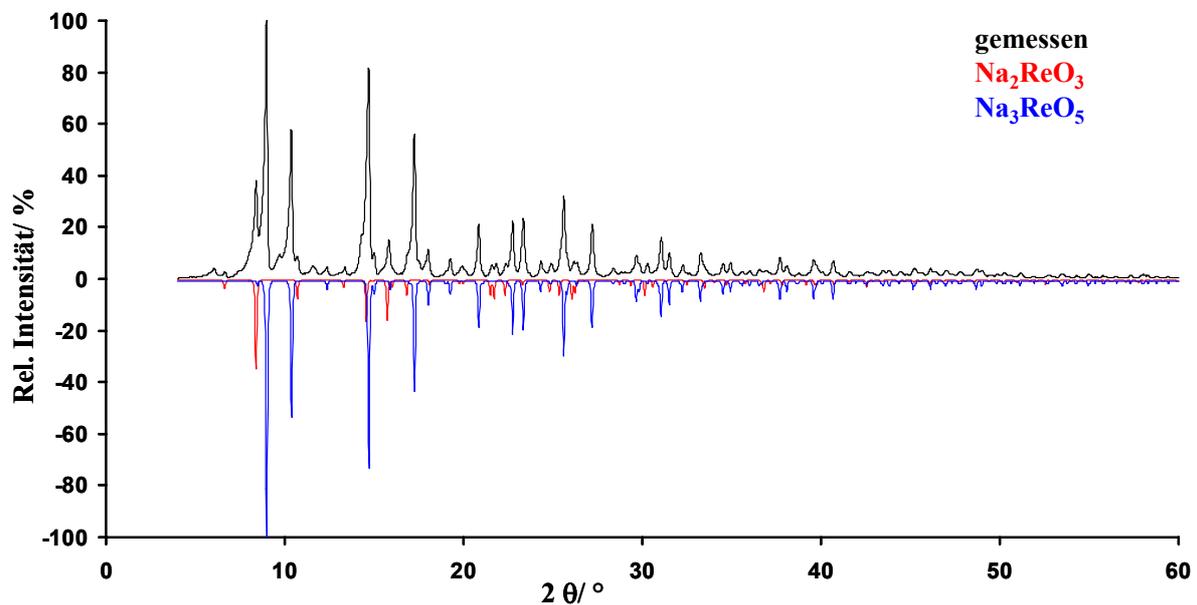
Äquivalenter Temperaturfaktor,  $U_{\text{eq}}$ , nach[20]

**Tabelle 3.5.6** Koeffizienten der anisotropen Temperaturfaktoren in  $\text{pm}^2$  für  $\text{Na}_2\text{ReO}_3$  in der hexagonalen Raumgruppe  $P6_3/mcm$

Atom	$U_{11}$	$U_{22}$	$U_{33}$	$U_{23}$	$U_{13}$	$U_{12}$
Re	86(4)	86(4)	101(4)	0	0	43(2)
O	111(27)	111(27)	196(22)	15(29)	15(29)	73(39)
Na1	148(18)	148(18)	112(24)	0	0	74(9)
Na2	117(17)	117(17)	155(25)	0	0	59(8)

Der anisotrope Temperaturfaktor hat die Form:

$$U_{ij} = \exp[2\pi i(U_{11}h^2a^{*2} + U_{22}k^2b^{*2} + U_{33}l^2c^{*2} + 2U_{12}hka^*b^* + 2U_{13}hla^*c^* + 2U_{23}klb^*c^*)]$$

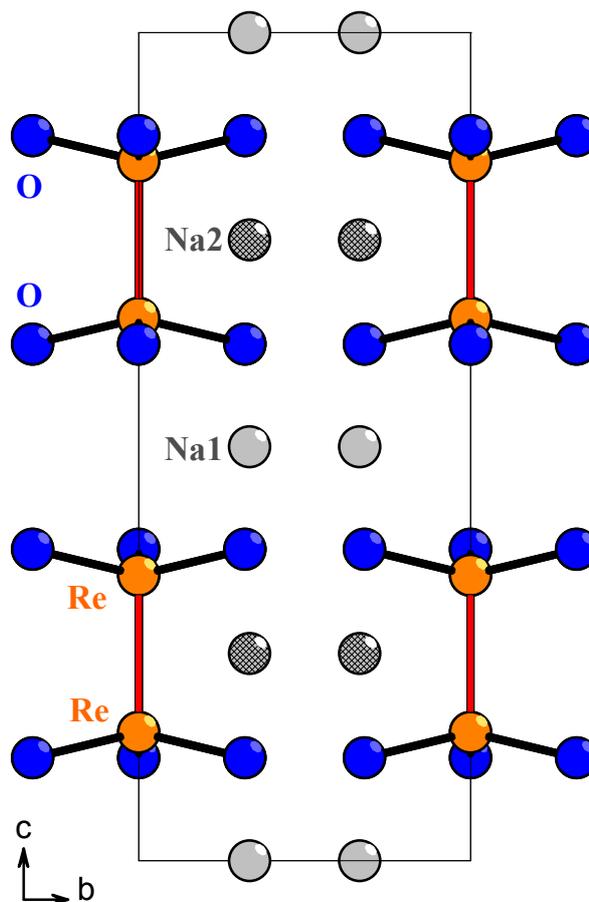


**Abb. 3.5.4**

Vergleich des gemessenen Pulverdiffraktogramms (Mo  $K\alpha$ -Strahlung) mit den aus Einkristalldaten simulierten Diffraktogrammen von  $\text{Na}_2\text{ReO}_3$  und  $\text{Na}_3\text{ReO}_5$  [18]

### 3.5.3 Beschreibung der Kristallstruktur von $\text{Na}_2\text{ReO}_3$ in der hexagonalen Raumgruppe $P6_3/mcm$

$\text{Na}_2\text{ReO}_3$  ist das erste strukturell bekannte ternäre Natriumoxorhenat(IV). Eine Projektion der Elementarzelle ist in Abb. 3.5.5 dargestellt. Charakteristisches Strukturelement von  $\text{Na}_2\text{ReO}_3$  ist eine trigonale  $[\text{ReO}_3]$ -Einheit, Abb. 3.5.6. Entlang der kristallographischen c-Achse sind diese  $[\text{ReO}_3]$ -Einheiten zu Paaren angeordnet, bei denen die Sauerstoffliganden ekliptisch zueinander stehen Abb. 3.5.7. Innerhalb der trigonalen Einheiten sind alle Re-O-Bindungen mit 178,2(9) pm gleich lang und alle Winkel mit  $115,7(1)^\circ$  gleich groß. Das Zentralatom ist aus der von den drei Sauerstoffliganden aufgespannten Ebene um 37,9 pm in Richtung der zweiten  $[\text{ReO}_3]$ -Einheit eines Paares ausgelenkt. Diese Auslenkung ist außergewöhnlich groß und weist auf eine Re-Re-Wechselwirkung hin. In  $\text{Na}_2\text{ReO}_3$  kann man also von einer 3+1-Koordination am  $\text{Re}^{\text{IV}}$  sprechen.



**Abb. 3.5.5**

Projektion der Kristallstruktur von  $\text{Na}_2\text{ReO}_3$  mit eingezeichneter Elementarzelle

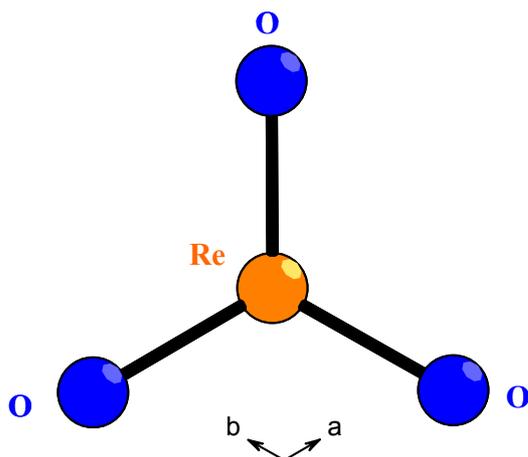


Abb. 3.5.6

Charakteristische trigonale  $[\text{ReO}_3]$ -Einheit in  $\text{Na}_2\text{ReO}_3$  entlang der kristallographischen c-Achse

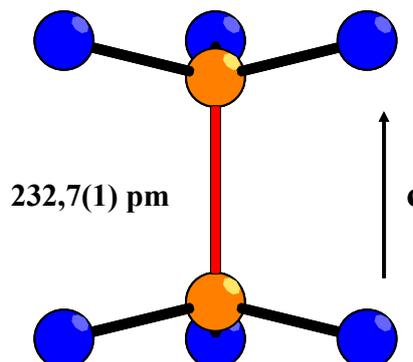


Abb. 3.5.7

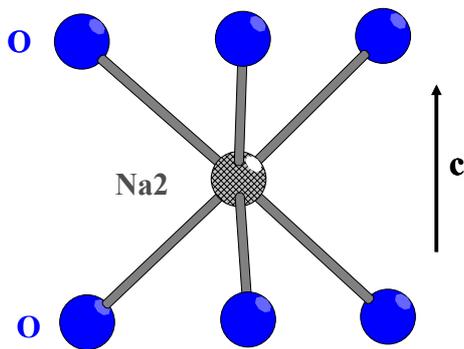
Ein Paar von zwei trigonalen  $[\text{ReO}_3]$ -Einheiten, 3+1-Koordination an  $\text{Re}^{\text{IV}}$

W. Jeitschko et al. haben mit  $\text{Ln}_2\text{ReO}_5$ , mit  $\text{Ln} = \text{Eu}, \text{Gd}$  Verbindungen mit  $\text{Re}^{\text{IV}}$  strukturell charakterisiert, in denen  $\text{Re}_2\text{O}_8$ -Einheiten tetragonale Antiprismen bilden [102]. Tabelle 3.5.7 listet Re-O-Abstände und Re-Re-Abstände der gestaffelt angeordneten  $\text{Re}_2\text{O}_8$ -Einheiten dieser Verbindungen im Vergleich zu den ekliptisch angeordneten trigonalen  $\text{Re}_2\text{O}_6$ -Prismen in  $\text{Na}_2\text{ReO}_3$  auf.

**Tabelle 3.5.7** Ausgewählte interatomare Abstände in pm und Winkel in Grad für  $\text{Na}_2\text{ReO}_3$  und  $\text{Ln}_2\text{ReO}_5$  mit  $\text{Ln} = \text{Eu}, \text{Gd}$  [102]

	$\text{Na}_2\text{ReO}_3$		$\text{Ln}_2\text{ReO}_5$ mit $\text{Ln} = \text{Eu}, \text{Gd}$
Re-O	178,2(9) pm (3 x)	Re1-O	190,4 pm (4 x)
Re-Re	232,7(1) pm	Re2-O	192,5 pm (4 x)
O-Re-O	115,7(1)° (3 x)	Re1-Re1	225,7 pm
d (Re-(O <sub>3</sub> ))	37,9 pm	Re2-Re2	225,7 pm
		O2-Re1-O2	88,8 (4 x)
		O1-Re2-O1	88,3 (4 x)
		d (Re1-(O <sub>4</sub> ))	27,4 pm
		d (Re2-(O <sub>4</sub> ))	33,3 pm

Die Kristallstruktur wird von zwei kristallographisch unterscheidbaren Natriumlagen vervollständigt. Die Natriumatome der Sorte Na2 sind trigonal prismatisch von Sauerstoff umgeben und verknüpfen die  $[\text{Re}_2\text{O}_6]$ -Einheiten innerhalb der Schicht, Abb. 3.5.8. Interatomare Abstände und ausgewählte Winkel für  $\text{Na}_2\text{O}_6$ -Polyeder sind in Tabelle 3.5.8 wiedergegeben. Die Natriumatome der Sorte Na1 sind verzerrt oktaedrisch von Sauerstoff umgeben, Abb. 3.5.9. Die  $\text{NaO}_6$ -Oktaeder verknüpfen die Schichten, welche die Paare von  $[\text{ReO}_3]$ -Einheiten enthalten, entlang c. Die interatomaren Abstände und Winkel der  $\text{Na}_1\text{O}_6$ -Oktaeder sind in Tabelle 3.5.9 aufgelistet.

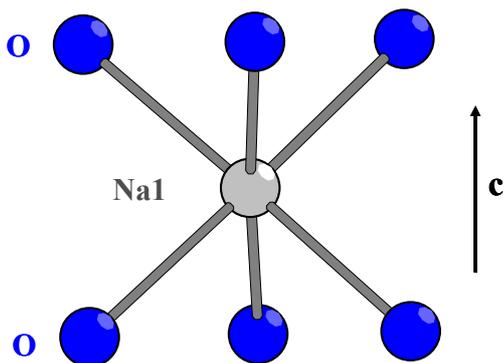


**Abb. 3.5.8**  
Trigonal-prismatische Sauerstoffumgebung von Na2 in  $\text{Na}_2\text{ReO}_3$

**Tab. 3.5.8**

Interatomare Abstände in pm und Winkel in Grad im  $\text{Na}_2\text{O}_6$ -Polyeder

Na2-O	246,9(5)
O-Na2-O	133,95(9) (6 x)
O-Na2-O	85,3(2) (6 x)
O-Na2-O	77,1(3) (3 x)



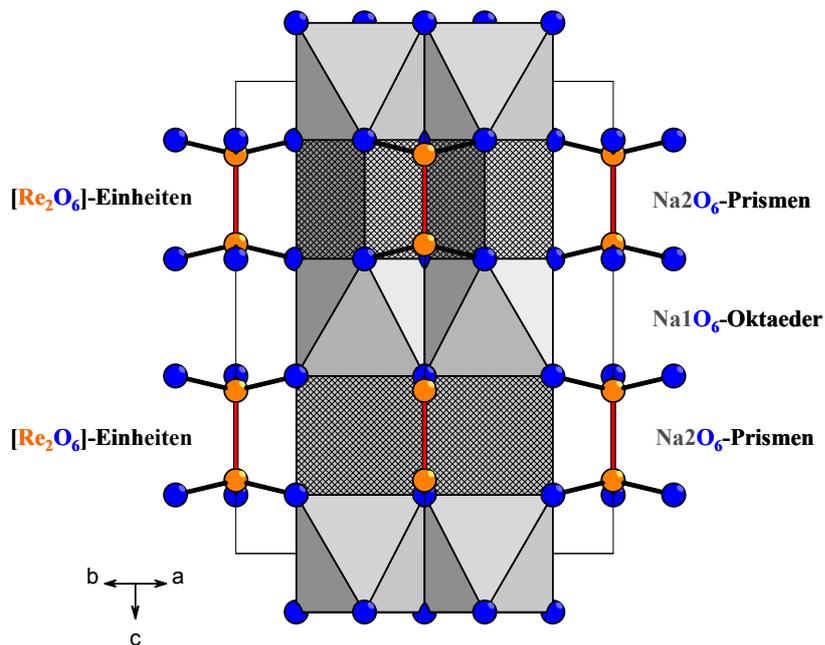
**Abb. 3.5.9**  
Verzerrt oktaedrische Sauerstoffumgebung von Na1 in  $\text{Na}_2\text{ReO}_3$

**Tab. 3.5.9**

Interatomare Abstände in pm und Winkel in Grad im  $\text{Na}_1\text{O}_6$ -Polyeder

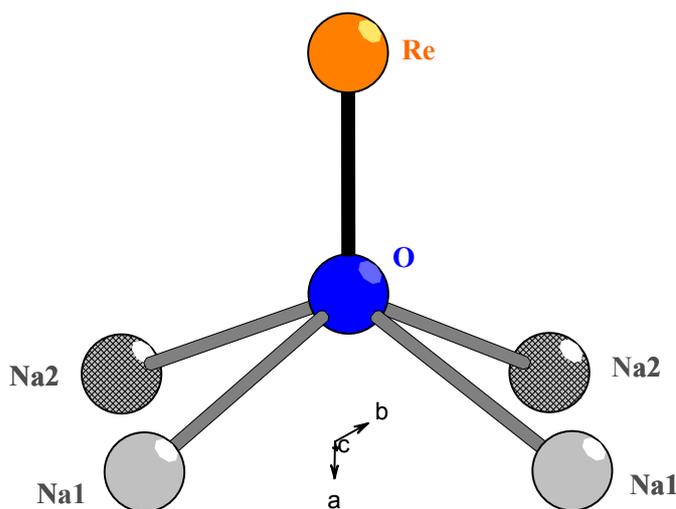
Na1-O	246,3(6)
O-Na1-O	175,0(4) (3 x)
O-Na1-O	85,5(2) (6 x)
O-Na1-O	91,2(4) (3 x)
O-Na1-O	98,0(2) (3 x)

Innerhalb der Kristallstruktur bilden sich alternierende Schichten von  $\text{Na1O}_6$ -Oktaedern und  $\text{Na2O}_6$ -Prismen, Abb. 3.5.10.



**Abb. 3.5.10** Alternierende Schichten von  $\text{Na1O}_6$ -Oktaedern und  $\text{Na2O}_6$ -Prismen

Die Sauerstoffatome sind quadratisch-prismatisch von vier Natriumatomen (2 Na1 und 2 Na2) und einem Re umgeben, Abb. 3.5.11. Die interatomaren Abstände und Winkel sind in Tabelle 3.5.10 aufgeführt.



**Abb. 3.5.11**  
Quadratisch-prismatische Umgebung von O in  $\text{Na}_2\text{ReO}_3$

**Tab. 3.5.10**

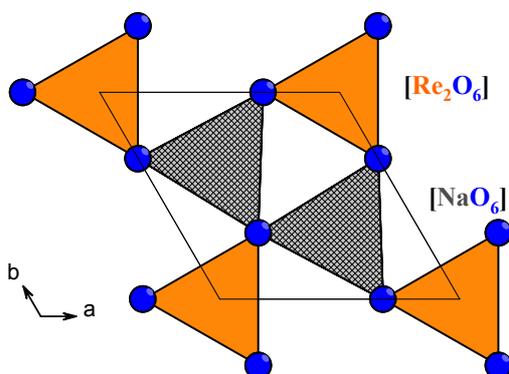
Interatomare Abstände in pm  
und Winkel in Grad im  
Koordinationspolyeder von O

Re-O	178,2(9)
Na1-O	246,3(6) (2 x)
Na1-O	246,9(6) (2 x)
Re-O-Na1	123,4(3) (2 x)
Re-O-Na2	106,7(2) (2 x)
Na1-O-Na1	82,0(2)
Na2-O-Na2	81,8(2)
Na1-O-Na2	76,9(2) (2 x)
Na1-O-Na2	129,2(4) (2 x)

Im Rahmen der Röntgenstrukturanalyse wurden Überstrukturreflexe zur Lösung der Kristallstruktur in der hexagonalen Raumgruppe  $P3_3/mcm$  einbezogen, was zu dem Modell mit ekliptisch angeordneten Sauerstoffliganden in der  $[\text{Re}_2\text{O}_6]$ -Einheit führte. Einen abschließenden Beweis für das tatsächliche Vorliegen solcher ekliptischen Einheiten kann aufgrund von Röntgenstrukturanalyse nicht erbracht werden, da sie lediglich gemittelte Informationen über die Fernordnung liefert. Beispielsweise können die gefundenen Überstrukturreflexe auch auf eine Verzwillingung des Kristalls zurückzuführen sein. Experimentelle Belege für das aus der Röntgenstrukturanalyse erhaltene Modell liefert die an der Verbindung durchgeführte Schwingungsspektroskopie (vgl. Kapitel 3.4.4), mit deren Hilfe lokale Umgebungen von Atomen untersucht werden können. Darüber hinaus sind Rechenmethoden geeignet, die Ergebnisse der Röntgenstrukturanalyse zu ergänzen (vgl. Kapitel 3.5.6).

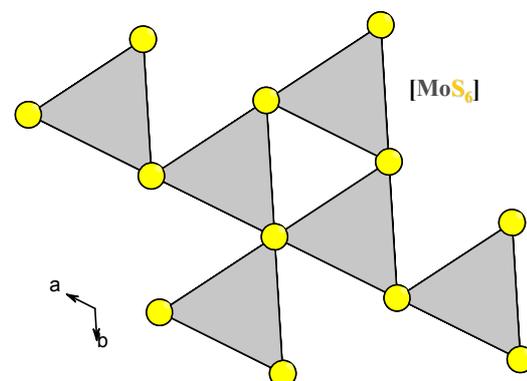
### 3.5.4 Vergleich der Kristallstruktur von $\text{Na}_2\text{ReO}_3$ mit den Strukturen von $\text{MoS}_2$ und $\text{Na}_2\text{SO}_3$

Die Struktur von  $\text{Na}_2\text{ReO}_3$  ist eng mit der von  $\text{MoS}_2$  [104] verwandt. In beiden liegen Schichten von trigonalen Prismen vor, Abb. 3.5.12 und 3.5.13. In  $\text{Na}_2\text{ReO}_3$  findet man die Schichtabfolge  $AcAbBc'Bb'$ . Dies stimmt mit der Abfolge in  $\text{MoS}_2$  überein, allerdings ist in  $\text{MoS}_2$  im Vergleich zu  $\text{Na}_2\text{ReO}_3$  die Schicht  $b$  bzw.  $b'$  nicht besetzt, Abb. 3.5.14.



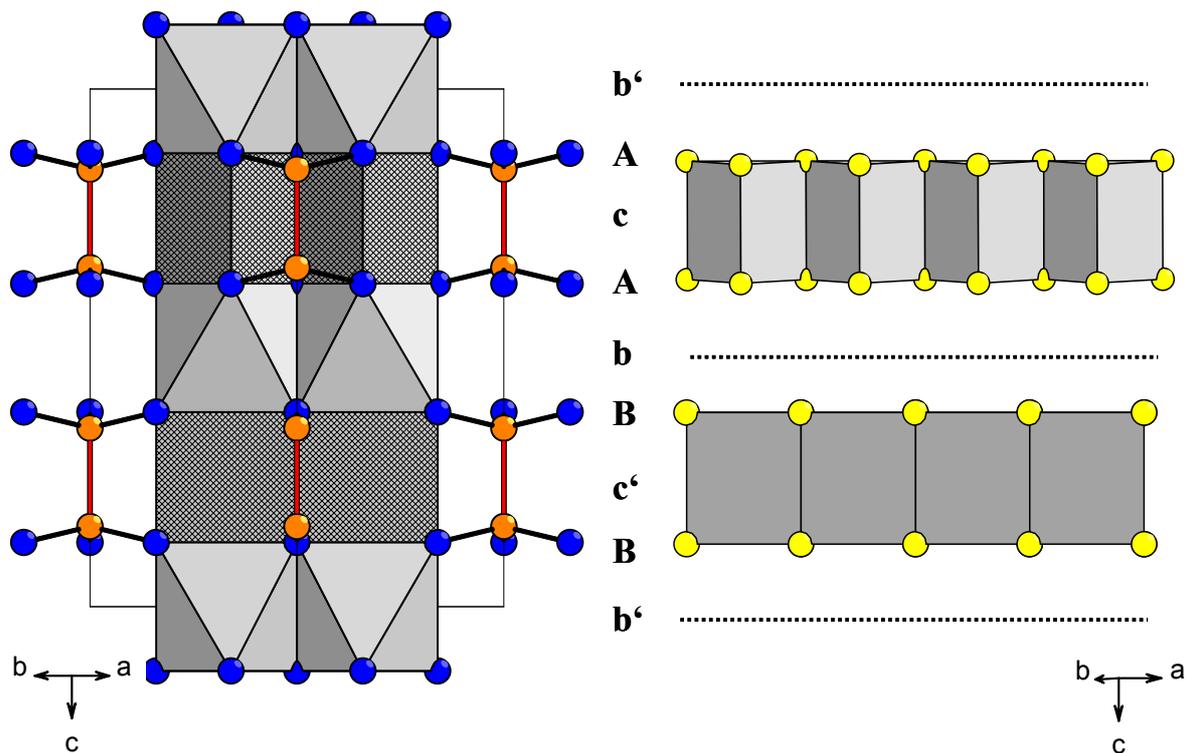
**Abb. 3.5.12**

Verknüpfung der Prismen mit  $\text{Na}_2$  und  $\text{Re}$  als Zentralatome in  $\text{Na}_2\text{ReO}_3$



**Abb. 3.5.13**

Verknüpfung der  $[\text{MoS}_6]$ -Prismen zu Schichten in  $\text{MoS}_2$


**Abb. 3.5.14**

Vergleich der Abfolge der Schichten in  $\text{Na}_2\text{ReO}_3$  und  $\text{MoS}_2$ . Die nicht besetzten Schichten der Orientierung  $b$  in  $\text{MoS}_2$  sind mit gestrichelten Linien kenntlich gemacht

Auch zwischen der Struktur von  $\text{Na}_2\text{SO}_3$  [105] und  $\text{Na}_2\text{ReO}_3$  lassen sich Ähnlichkeiten feststellen, beispielsweise sind die Gitterkonstanten der reduzierten Zellen beider Verbindungen sehr ähnlich, Tab. 3.5.11. Die Abbildungen. 3.5.15 und 3.5.16 zeigen Projektionen der Strukturen mit eingezeichneter Elementarzelle.

**Tab. 3.5.11** Gitterkonstanten in pm für die reduzierten Zellen von  $\text{Na}_2\text{ReO}_3$  und  $\text{Na}_2\text{SO}_3$ .

	$\text{Na}_2\text{ReO}_3$	$\text{Na}_2\text{SO}_3$
$a = b$	559,9	545,9
$c$	613,25	617,9

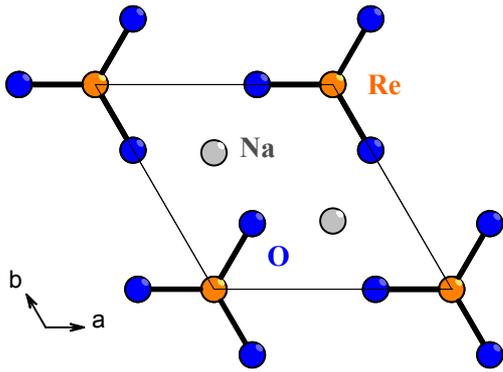


Abb. 3.5.15

Projektion der Elementarzelle von  $\text{Na}_2\text{ReO}_3$  entlang der c-Achse

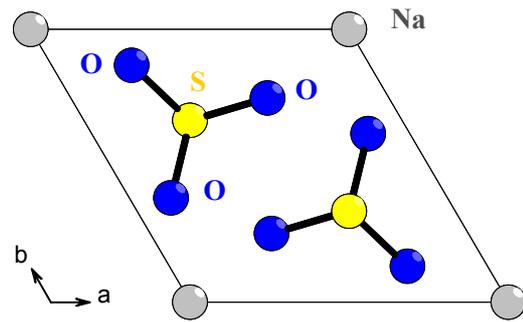


Abb. 3.5.16

Projektion der Elementarzelle von  $\text{Na}_2\text{SO}_3$  entlang der c-Achse

Während in  $\text{Na}_2\text{ReO}_3$  die trigonalen  $[\text{ReO}_3]$ -Einheiten aufgrund einer anziehenden Re-Re-Wechselwirkung direkt aufeinander liegen, Abb. 3.4.17, sind die  $\text{SO}_3^{2-}$ -Ionen versetzt zueinander angeordnet, Abb. 3.5.18 und 3.5.19. Dies ist sicherlich auf das freie Elektronenpaar der  $\text{SO}_3^{2-}$ -Gruppe zurückzuführen, das entlang der kristallographischen c-Achse in die Struktur hineinragt und eine abstoßende Wechselwirkung hervorruft, während über das  $5d_{z^2}$ -Orbital des Re eine  $\sigma$ -bindende Wechselwirkung entsteht.

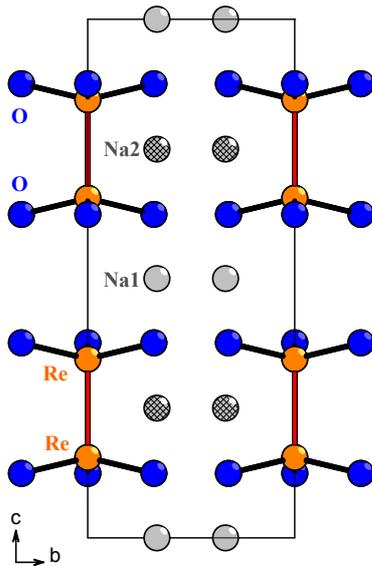


Abb. 3.5.17

Die trigonalen  $[\text{ReO}_3]$ -Einheiten in  $\text{Na}_2\text{ReO}_3$  sind direkt übereinander entlang der c-Achse angeordnet. Die reduzierte Zelle führt zu einer Halbierung der c-Achse

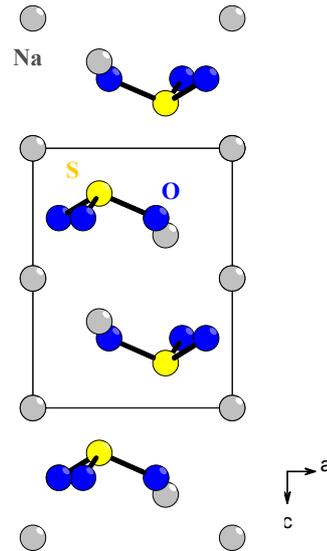


Abb. 3.5.18

In  $\text{Na}_2\text{SO}_3$  liegen die  $\text{SO}_3^{2-}$ -Einheiten versetzt entlang der c-Achse vor

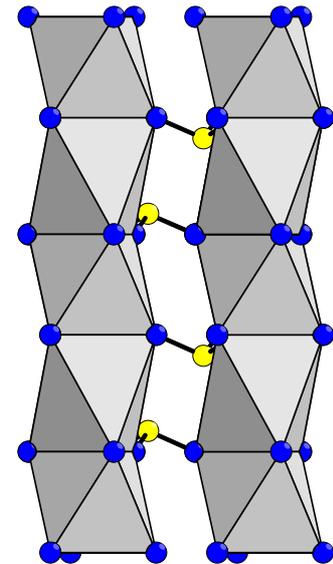


Abb. 3.5.19

$\text{NaO}_6$ -Oktaeder sind in  $\text{Na}_2\text{SO}_3$  entlang der c-Achse über gemeinsame Flächen verknüpft

### 3.5.5 Spektroskopie an $\text{Na}_2\text{ReO}_3$

Obwohl die Strukturlösung für  $\text{Na}_2\text{ReO}_3$  mit ekliptisch angeordneten  $[\text{Re}_2\text{O}_6]$ -Einheiten zufriedenstellend ist, kann ein Beweis dieser Anordnung mittels Röntgenstrukturanalyse nicht erbracht werden. Dies ist lediglich anhand von Messungen möglich, mit denen die lokale Umgebung der Re-Atome bestimmt werden kann. Die Schwingungsspektroskopie ist eine Möglichkeit, diese lokale Umgebung näher zu untersuchen.

Es wurden Einkristalle von  $\text{Na}_2\text{ReO}_3$  im Handschuhkasten ausgewählt, für ein Raman-Spektrum in eine Glaskapillare überführt bzw. für eine IR-Messung in trockenes KBr eingebettet und ein Pressling hergestellt. Das aufgenommene IR- und Ramanspektrum ist in Abb. 3.5.20 dargestellt.

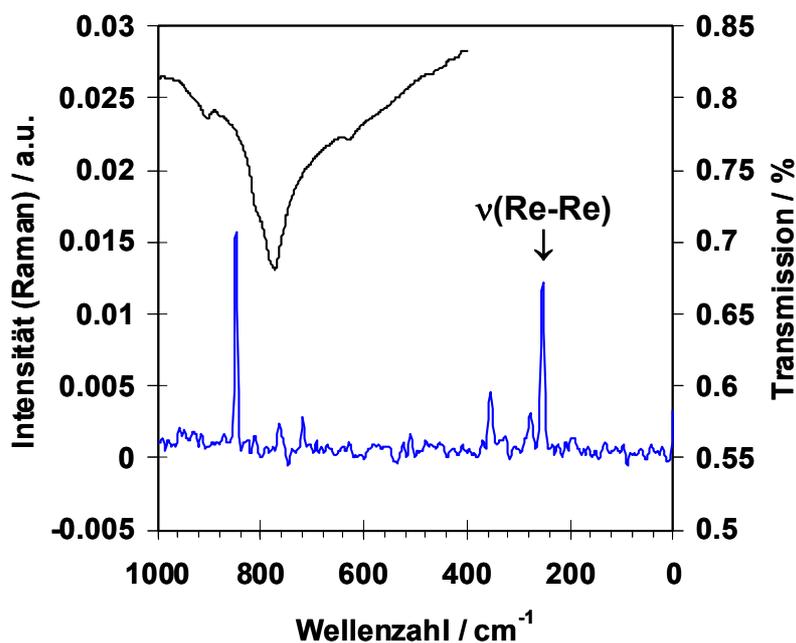
Die Unterscheidung zwischen  $D_{3d}$  und  $D_{3h}$ -Symmetrie ist möglich über die Anzahl der Raman aktiven Schwingungen. Für  $D_{3d}$  sollten die Übergänge mit gerader Parität Raman aktiv sein, während im Gegensatz dazu für  $D_{3h}$  auch die  $E'$  Moden zu erwarten sind ( $E_u$  für  $D_{3d}$  transformiert zu  $E'$  für  $D_{3h}$ ). Eine Übersicht über die erwarteten und beobachteten Übergänge [29] ist in Tabelle 3.5.12 dargestellt.

**Tab. 3.5.12** Übersicht über die erwarteten und beobachteten Übergänge

Schwingung	Schwingungs- mode	Zuordnung	IR-Spektrum	Raman-Spektrum
$\nu(\text{Re-Re})$	$\nu_3$	$A_1'$		253,5
$\nu_{\text{sym}}(\text{ReO}_3)$	$\nu_1$	$A_1'$		847,7
$\nu_{\text{asym}}(\text{ReO}_3)$	$\nu_5$	$A_2''$	806,0	
	$\nu_7$	$E'$	772,2	<b>764,5</b>
	$\nu_{10}$	$E''$		718,8
$\delta_{\text{sym}}(\text{ReO}_3)$	$\nu_2$	$A_1'$		354,5
$\delta_{\text{asym}}(\text{ReO}_3)$	$\nu_{11}$	$E'$	}	{ <b>277,9</b> nicht aufgelöst/ Schulter
	$\nu_8$	$E''$		
		$\nu_6$	$A_2''$	
$\rho_r(\text{ReO}_3)$	$\nu_4$	$A_1''$		nicht beobachtet
$\rho(\text{ReO}_3)$	$\nu_9$	$E'$		nicht beobachtet
	$\nu_{12}$	$E''$		nicht beobachtet

Im Raman-Spektrum beobachtet man zwei Banden, eine bei  $764,5 \text{ cm}^{-1}$  und eine bei  $277,9 \text{ cm}^{-1}$ , die für die gestaffelte Konformation mit  $D_{3d}$ -Symmetrie nur für das IR-Spektrum erwartet werden. Diese Banden lassen sich  $E_u$ -Übergängen zuordnen, die, im Gegensatz zur gestaffelten Anordnung mit  $D_{3d}$ -Symmetrie, in der ekliptischen Konformation mit  $D_{3h}$ -Symmetrie zusätzlich Raman-aktiv sind. Die Beobachtung dieser Banden im Raman-Spektrum belegt, dass das Strukturmodell mit der  $[\text{Re}_2\text{O}_6]$ -Gruppe in ekliptischer Anordnung vernünftig ist.

Bei  $250\text{ cm}^{-1}$  beobachtet man die Re-Re-Valenzschwingung. Trägt man die Lage der Valenzschwingung gegen den Re-Re-Abstand auf und vergleicht dies mit Werten von bekannten Verbindungen [29], welche Re-Re-Bindungen enthalten, so wird deutlich, dass der gefundene Wert für  $\text{Na}_2\text{ReO}_3$  plausibel ist, Abb. 3.5.21. In einer Auftragung der Bindungsordnung gegen die Lage der Valenzschwingung und einem Vergleich mit bekannten Verbindungen mit Re-Re-Bindungen wird deutlich, dass  $\text{Na}_2\text{ReO}_3$  im Bereich einer Re-Re-Dreifachbindung angesiedelt werden kann, Abb. 3.5.22.



**Abb. 3.4.20** IR-Spektrum (schwarz) und Raman-Spektrum (blau) von  $\text{Na}_2\text{ReO}_3$

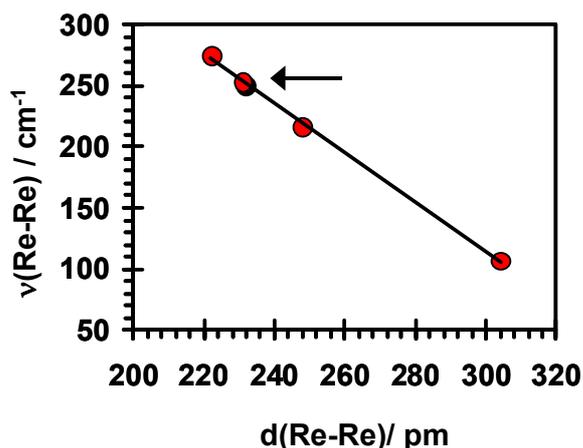


Abb. 3.4.21

Auftragung der Lage der Re-Re-Valenzschwingung gegen den Re-Re-Abstand im Vergleich mit literaturbekannten Verbindungen [29]

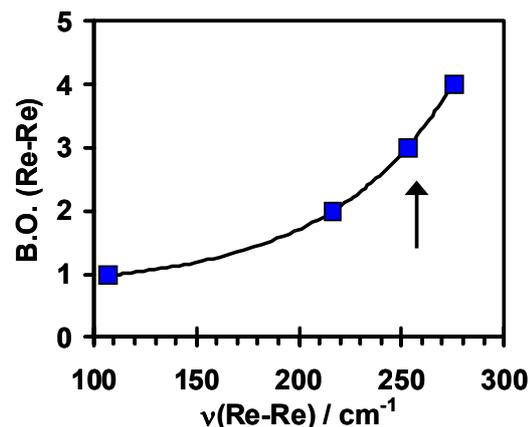


Abb. 3.4.22

Auftragung der Bindungsordnung gegen die Lage der Re-Re-Valenzschwingung im Vergleich mit literaturbekannten Verbindungen [29]

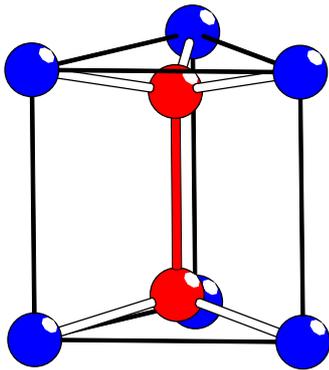
### 3.5.6 Extended-Hückel-Rechnungen für Na<sub>2</sub>ReO<sub>3</sub>

Neben der Schwingungsspektroskopie stellen Rechenmethoden eine weitere Möglichkeit dar, lokale Anordnungen zu untersuchen, und somit die Röntgenstrukturanalyse zu ergänzen. Es wurde die ekliptische Anordnung der [Re<sub>2</sub>O<sub>6</sub>]-Gruppe mit D<sub>3h</sub>-Symmetrie mit der gestaffelten Anordnung mit D<sub>3d</sub>-Symmetrie verglichen (Rechnungen Dr. A.-V. Mudring).

Für die ekliptische Anordnung (D<sub>3h</sub>) wurde den Rechnungen ein trigonal-prismatisches Modell zugrunde gelegt, Abb. 3.5.23, für die gestaffelte Anordnung (D<sub>3d</sub>) ein trigonal-antiprismatisches Modell, Abb. 3.5.24. Die berechneten Kristall-Orbital-Überlappungspopulationen (COOP) sind in den Abbildungen 3.5.25 und 3.5.26 dargestellt. Es werden ausschließlich bindende Zustände besetzt. Für den ekliptischen Fall (D<sub>3h</sub>) liegt das Maximum der Überlappungspopulation der besetzten Zustände bei 0,02, für den gestaffelten Fall (D<sub>3d</sub>) liegt es bei 0,015. Unter Berücksichtigung der Integration der Flächen findet man eine Begünstigung der ekliptischen Anordnung, die etwa 1,5 % ausmacht. Die berechneten Molekülorbitale sind in den Abbildungen 3.5.27 und 3.5.28 dargestellt. In der ekliptischen Anordnung mit D<sub>3h</sub>-Symmetrie ist das bindende  $\sigma$ -Orbital völlig unbeeinflusst von antibindenden Wechselwirkungen mit den Orbitalen der Liganden. Darüber hinaus ist deutlich

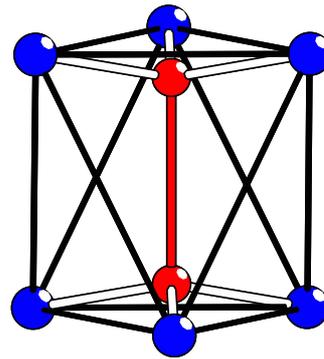
eine bindende Wechselwirkung der  $\pi$ -Orbitale mit den  $\pi$ -Orbitalen der Sauerstoffliganden zu erkennen, die auch in der COOP (Abb. 3.5.25) bei einer Energie von etwa 10 eV zu erkennen ist. Im Fall der gestaffelten Anordnung mit  $D_{3d}$ -Symmetrie ist der Einfluss der antibindenden Wechselwirkung auf das bindende  $\sigma$ -Orbital massiv verstärkt, die Wechselwirkung der  $\pi$ -Orbitale mit den  $\pi$ -Orbitalen der Sauerstoffliganden ist antibindend, was auch in der COOP (Abb. 3.5.26) bei etwa 10 eV sichtbar ist.

Die Ergebnisse der Extended-Hückel-Rechnungen belegen, im Einklang mit den Ergebnissen aus der Spektroskopie, dass das aus der Kristallstrukturbestimmung erhaltene Modell mit ekliptisch angeordneten  $[\text{Re}_2\text{O}_6]$ -Gruppen gegenüber einer gestaffelten Anordnung der Sauerstoffliganden bevorzugt ist.



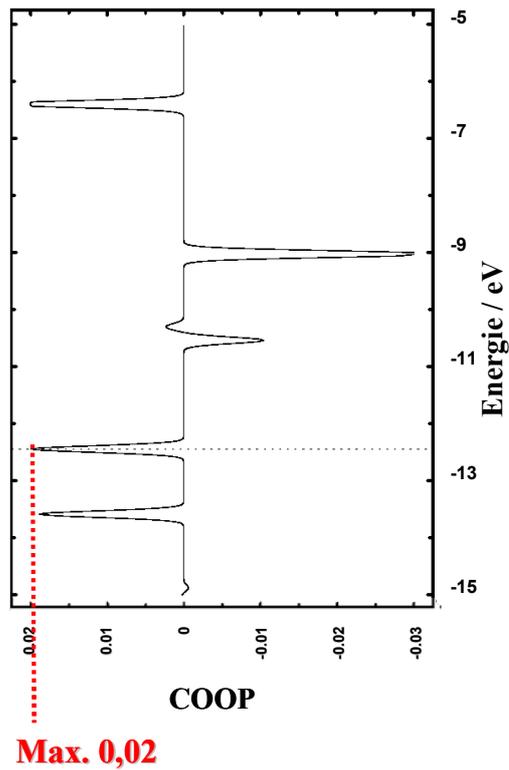
**Abb. 3.5.23**

Trigonal-prismatisches Modell mit  $D_{3h}$ -Symmetrie, das den Rechnungen für den Fall ekliptisch angeordneter Sauerstoffliganden in der  $[\text{Re}_2\text{O}_6]$ -Einheit zugrunde gelegt wurde

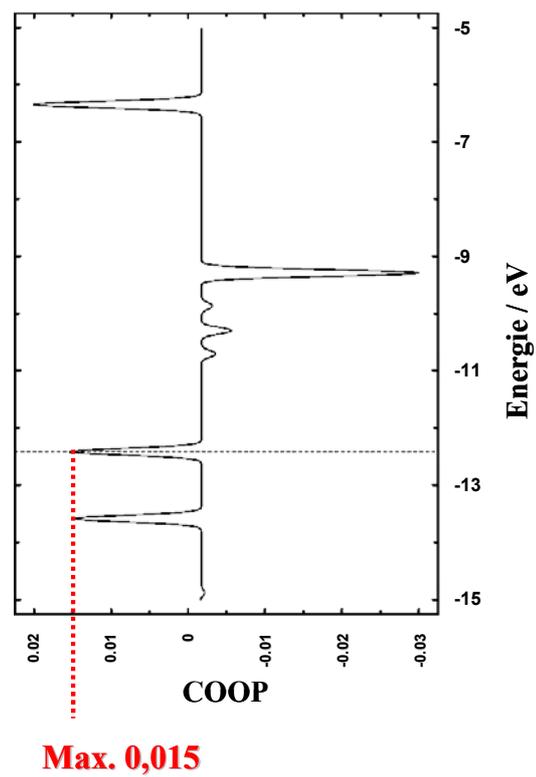


**Abb. 3.5.24**

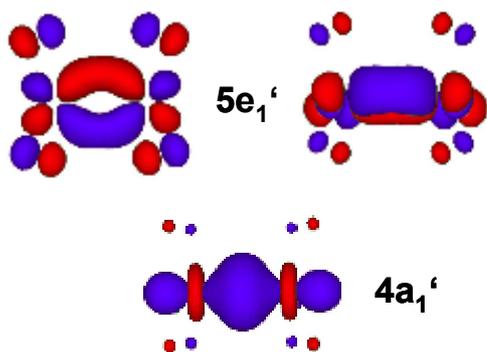
Trigonal-antiprismatisches Modell mit  $D_{3d}$ -Symmetrie, das den Rechnungen für den Fall gestaffelt angeordneter Sauerstoffliganden in der  $[\text{Re}_2\text{O}_6]$ -Einheit zugrunde liegt



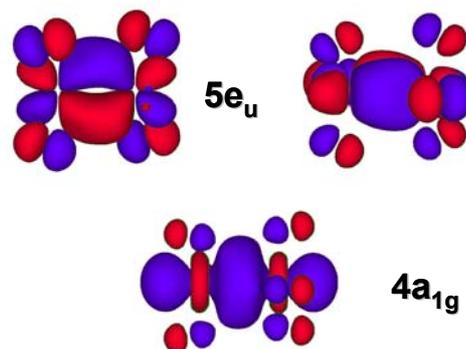
**Abb. 3.5.25**  
COOP für die ekliptische Anordnung mit  $D_{3h}$ -Symmetrie



**Abb. 3.5.26**  
COOP für die gestaffelte Anordnung mit  $D_{3d}$ -Symmetrie



**Abb. 3.5.27**  
Berechnete Molekülorbitale für die ekliptische Anordnung mit  $D_{3h}$ -Symmetrie



**Abb. 3.5.28**  
Berechnete Molekülorbitale für die gestaffelte Anordnung mit  $D_{3d}$ -Symmetrie

Wie schon von Klemm vorhergesagt wurde, liegen in  $\text{Na}_2\text{ReO}_3$  Re-Re-Bindungen vor, deren Bindungsordnung aufgrund der Re-Re-Abstände abgeschätzt werden kann. Als Re-Re-Bindungen kann man solche klassifizieren, die kürzer sind als der Re-Re-Abstand im Metall (276 pm [89]). Die Re-Re-Abstände von etwa 225 pm in prismatischen Einheiten, beispielsweise in  $\text{Sm}_3\text{ReO}_5$  [103],  $\text{La}_2\text{ReO}_5$  [102] und den  $[\text{Re}^{\text{IV}}_2\text{O}_8]$ -Einheiten der gemischtvalenten Rhenate  $\text{Sm}_3\text{Re}_2\text{O}_9$  [102] und  $\text{La}_6\text{Re}_4\text{O}_{18}$  [97], werden im Allgemeinen einer Dreifachbindung zugeschrieben. Die Abstände im Bereich von 240 pm in den kantenverknüpften Oktaederdoppeln, beispielsweise in  $\text{Nd}_4\text{Re}_2\text{O}_{11}$  [100],  $\text{La}_4\text{Re}_6\text{O}_{19}$  [99],  $\text{La}_3\text{Re}_2\text{O}_{10}$  [101] oder den  $[\text{Re}^{\text{V}}_2\text{O}_{10}]$ -Einheiten der gemischtvalenten Rhenaten  $\text{Sm}_3\text{Re}_2\text{O}_9$  [102] und  $\text{La}_6\text{Re}_4\text{O}_{18}$  [97] werden Re-Re-Doppelbindungen zugeschrieben. Eine Verbindung ist bekannt,  $\text{PbRe}_2\text{O}_6$  [106], bei der nicht von einer Re-Re-Bindung innerhalb der  $[\text{Re}_2\text{O}_{10}]$ -Einheit ausgegangen wird, da der Re-Re-Abstand mit 310,2 pm zu groß für eine attraktive Wechselwirkung ist.

Die ekliptische Anordnung der Sauerstoffliganden in der  $[\text{Re}_2\text{O}_6]$ -Einheit, die im Rahmen der Röntgenstrukturanalyse gefunden wurde, konnte mit schwingungsspektroskopischen Untersuchungen experimentell belegt werden, auch die Ergebnisse vergleichender Extended-Hückel-Rechnungen stehen mit diesem Befund in Einklang.

### 3.6 Reaktivität

Erste Untersuchungen zur Reaktivität von Übergangsmetallen mit Alkalimetalloxiden, -sulfaten und -sulfiden sind bereits von Kohlmeyer et al. [1] durchgeführt worden. Aus den Arbeiten von Hoppe et al. [2, 3, 4] ist eine große Zahl alkalimetallreicher Oxide der „späten“ Übergangsmetalle (Fe, Co, Ni, Cu) bekannt. Zunächst wurden Verbindungen dieser Übergangsmetalle in den Oxidationsstufen +3 bis teilweise +6 strukturell charakterisiert, in denen das Übergangsmetallkation tetraedrisch oder oktaedrisch von Sauerstoff koordiniert wird, wobei die Koordinationspolyeder häufig verknüpft vorliegen. In den Alkalimetalloxiden der „späten“ Übergangsmetalle in den niedrigen Oxidationsstufen +1 und +2 findet man ungewöhnlich kleine Koordinationssphären. So ist in Verbindungen der Zusammensetzung  $A_3[M^I O_2]$  mit A = Alkalimetall, das Übergangsmetall, M, linear koordiniert [3, 5-11] und in den Verbindungen des Typs  $Na_4[M^{II} O_3]$  trigonal-planar umgeben [12, 13]. Verbindungen dieser Art können als „koordinativ ungesättigt“ bezeichnet werden. Ein zusätzliches Angebot von komplexen Anionen, wie beispielsweise  $SO_4^{2-}$ ,  $CO_3^{2-}$  oder  $S^{2-}$  führen zwar dazu, dass die komplexen Anionen in die Struktur eingebaut werden, nicht aber an das Übergangsmetallkation koordinieren.  $Na_5[MO_2](X)$  mit  $X = CO_3^{2-}$ ,  $SO_4^{2-}$  und  $S^{2-}$  und  $M = Co, Ni, Cu$  [14] oder  $Na_8[CoO_3](SO_4)_2$  [85] als Beispiele für das isolierte Vorliegen von komplexen Oxoanionen neben koordinativ ungesättigten Übergangsmetall-Sauerstoffpolyedern sind aus den Arbeiten von A. Möller et al. bekannt. Diese Verbindungen mit A = Na sind strukturell insofern verwandt, als dass sie alle in einer mehr oder weniger verzerrten CsCl-Überstruktur kristallisieren, s. Kapitel 3.1. Hierbei bilden die Alkalimetallkationen ein verzerrt quadratisches Raumnetz, dessen würfelförmige Einheiten von Übergangsmetallkationen, den Zentralatomen der komplexen Anionen bzw. weiteren Alkalikationen zentriert werden. Ziel dieser Arbeit war es, zu untersuchen, ob auch die „frühen“ Übergangsmetalle (Sc, Ti, V, Cr, Mn und Fe) Verbindungen der Art  $Na_a[MO_b](X)_c$  mit  $X = SO_4^{2-}$ ,  $CO_3^{2-}$  und  $OH^-$  ausbilden. Darüber hinaus stellt sich die Frage, ob die den bekannten Strukturen gemeinsamen würfelförmigen Einheiten der CsCl-Überstruktur auch von anderen komplexen Anionen zentriert werden könnten, beispielsweise von  $MnO_4^{n-}$ ,  $FeO_4^{n-}$ ,  $SiO_4^{4-}$  oder  $CrO_4^{2-}$ , was auch im Hinblick auf die magnetischen Eigenschaften solcher Verbindungen von großem Interesse ist. Dieser Teil beinhaltet die Modifizierung des anionischen Teils  $(X)_c$ , wohingegen ein zweiter Aspekt Veränderungen im kationischen Teil A betrifft, beispielsweise die Variation der Kationengröße (A = Li-Cs). Am Beispiel der Alkaliferrate wird der Einfluss der Wahl des Alkalimetallkations verdeutlicht.  $Na_3FeO_3$  bildet

Ketten aus eckenverknüpften Tetraedern aus, s. Kapitel 3.2, während die höheren Alkalimetallhomologen andere Verknüpfungsmuster bevorzugen, beispielsweise ist für  $K_6Fe_2O_6$  [57] Kantenverknüpfung von  $[FeO_4]$ -Tetraedern zu Dimeren belegt.

Da die Bildung von Verbindungen des Typs  $A_a[MO_b](X)_c$  mit  $A = Na$  für die „späten“ Übergangsmetalle Co, Ni und Cu bekannt ist, wurde nun der Einfluss der Alkalimetallkationen  $A = Li, K,$  und  $Rb$  auf die Bildung von neuen Verbindungen bzw. Änderungen der Kristallstruktur untersucht.

### 3.6.1 Untersuchungen an „frühen“ Übergangsmetallen

Bei systematischen Versuchen zur Darstellung von Verbindungen des Typs  $Na_a[MO_b](X)_c$  mit  $M =$  „frühes“ Übergangsmetall (Sc, Ti, V, Cr, Mn, Fe) und  $X = SO_4^{2-}, CO_3^{2-}, OH^-$  oder  $S^{2-}$  stellte sich heraus, dass, entgegen den Beobachtungen bei den „späten“ Übergangsmetallen, kein Einbau der komplexen Anionen in die Struktur eintritt, die zugegebenen Natriumsalze vielmehr als Mineralisatoren wirken. Eine Übersicht über die durchgeführten Umsetzungen und die erhaltenen Produkte ist in Tabelle 3.6.1 gegeben, die entsprechenden Pulverdiffraktogramme sind in Anhang A aufgeführt. Die Diffraktogramme der nur aus Pulverdaten bekannten Verbindungen ( $NaVO_2$ ,  $\gamma$ - $Na_3VO_4$  und  $Na_3TaO_4$ ) wurden unter Gitterkonstantenverfeinerung aus Einkristalldaten isotypen Verbindungen simuliert, Anhang A. Die Umsetzungen der innig verriebenen Edukte  $Na_2O$ ,  $CdO$ ,  $Na_2X$  und das Übergangsmetall im Verhältnis 3: 1: 2: 1 fanden in Silberampullen im stehenden Röhrenofen statt.

Mit Scandiumstücken bildet sich vorzugsweise das dreiwertige  $NaScO_2$ , welches aber nur als Pulver erhalten werden konnte, wobei noch Reste des eingesetzten Scandiumstückes vorlagen. Das eingesetzte Titanblech reagiert unter diesen Bedingungen zum vierwertigen  $Na_4TiO_4$ , von dem gut ausgeprägte Einkristalle erhalten wurden, allerdings werden hier ebenfalls Reste des eingesetzten Titanblechs gefunden. Die Umsetzungen mit Vanadium (Pulver) und  $Na_2CO_3$  bzw.  $Na_2SO_4$  liefern fünfwertiges  $\gamma$ - $Na_3VO_4$ , während mit  $NaOH$  als Mineralisator  $NaVO_2$  mit der niedrigeren Oxidationsstufe +3 erhalten wird. Bei den Umsetzungen mit Chrom (Pulver) entsteht mit  $Na_2CO_3$  und  $NaOH$  jeweils das dreiwertige  $NaCrO_2$ , während sich in Anwesenheit von  $Na_2SO_4$  vierwertiges  $Na_4CrO_4$  bildet. Auch bei den Umsetzungen mit Mangan (Pulver), bei denen in Anwesenheit von  $Na_2S$  bzw. ohne Mineralisator die zweiwertigen Natriummanganate  $Na_{10}Mn_4O_9$  und  $Na_{14}Mn_2O_9$  einkristallin

gebildet werden, entstehen mit  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  zusätzlich Einkristalle von dreiwertigem  $\text{Na}_4\text{Mn}_2\text{O}_5$ . Dieser Trend zeigt ganz deutlich ein verändertes Redoxverhalten der Übergangsmetalle in Anwesenheit von  $\text{Na}_2\text{O}$  und  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ . Diese bilden bei etwa  $500^\circ\text{C}$  die niedrig schmelzende Verbindung  $\text{Na}_6\text{O}(\text{SO}_4)_2$  [108]. Möglich ist beispielsweise auch ein Mitreagieren von  $\text{Na}_2\text{O}$  im Verlauf der Reaktion, da häufig Verbindungen gefunden wurden, die durch alleinige Oxidation des Übergangsmetalls mit  $\text{CdO}$  nicht erhalten werden können, vgl. Kapitel 3.2. Aus dem reichen Phasendiagramm des Systems  $\text{Na}_2\text{O}/\text{FeO}/\text{Fe}_2\text{O}_3$  wurden in Abhängigkeit von der Reaktionsführung verschiedene Natriumferrate erhalten, für eine detaillierte Diskussion vergleiche Kapitel 3.2.

Weitere Umsetzungen wurden vor allem mit  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  durchgeführt, da aufgrund des niedrigen Schmelzpunktes von intermediär gebildetem  $\text{Na}_6\text{O}(\text{SO}_4)_2$  oftmals gut kristallisierte Produkte erhalten werden konnten, wohingegen bei den Umsetzungen ohne  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  mikrokristalline Produkte beobachtet wurden.

Auch die höheren Übergangsmetallhomologen, Nb, Ta und Mo, wurden mit  $\text{Na}_2\text{O}$ ,  $\text{CdO}$  und  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  im molaren Verhältnis 3: 1: 2 umgesetzt. Eine Übersicht über die erhaltenen Ergebnisse im Vergleich mit den niedrigeren Gruppenhomologen (V und Cr) ist in Tabelle 3.6.2 gegeben. Die Gruppenhomologen des V verhielten sich ebenso wie dieses, es wurden die isotypen fünfwertigen Verbindungen  $\text{Na}_3\text{NbO}_4$  und  $\text{Na}_3\text{TaO}_4$ , allerdings nicht einkristallin, erhalten. Aus der Umsetzung mit Molybdän konnten Einkristalle der Zusammensetzung  $\text{Na}_4\text{MoO}_5$  in guter Qualität erhalten werden. Aus dem Pulverdiffraktogramm wurden die Gitterkonstanten verfeinert. Eine Strukturbestimmung von  $\text{Na}_4\text{MoO}_5$  anhand von Röntgenbeugung am Pulver ist von M. Jansen et al. bekannt [109]. Neben Kristallen dieser Verbindung enthielt der Ansatz auch Kristalle mit davon abweichenden Gitterkonstanten und Winkeln. Die Lösung der Kristallstruktur dieser zweiten Verbindung erwies sich allerdings als problematisch und erfordert weitere Arbeiten. Gitterkonstanten und Winkel der gefundenen Produkte sind in Tabelle 3.6.3 im Vergleich zu den Daten der von Jansen et al. dargestellten Verbindung aufgeführt.

**Tabelle 3.6.1** Übersicht über die durchgeführten Umsetzungen mit „frühen“ Übergangsmetallen und die erhaltenen Produkte.

[X]	Sc (Blech)	T / °C	Ti (Blech)	T / °C	V (Pulver)	T / °C	Cr (Pulver)	T / °C	Mn (Pulver)	T / °C	Fe (Ampulle/Pulver)	T / °C
SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	NaScO <sub>2</sub>	600	Na <sub>4</sub> TiO <sub>4</sub> *	600	γ-Na <sub>3</sub> VO <sub>4</sub>	600	Na <sub>4</sub> CrO <sub>4</sub>	450	Na <sub>14</sub> Mn <sub>2</sub> O <sub>9</sub> * Na <sub>4</sub> Mn <sub>2</sub> O <sub>5</sub> *	650	Na <sub>4</sub> FeO <sub>3</sub> *	400
CO <sub>3</sub> <sup>2-</sup>		550	Na <sub>4</sub> TiO <sub>4</sub> *	600	γ-Na <sub>3</sub> VO <sub>4</sub>	600	NaCrO <sub>2</sub>	450		650	Na <sub>3</sub> FeO <sub>3</sub> * Na <sub>14</sub> Fe <sub>6</sub> O <sub>16</sub> * Na <sub>8</sub> Fe <sub>2</sub> O <sub>7</sub> *	400
OH-	NaScO <sub>2</sub>	600	Na <sub>4</sub> TiO <sub>4</sub> *	600	NaVO <sub>2</sub>	600	NaCrO <sub>2</sub>	450		650	Na <sub>8</sub> Fe <sub>2</sub> O <sub>7</sub> * Na <sub>3</sub> FeO <sub>3</sub> *	400
S <sup>2-</sup>							NaCrO <sub>2</sub>	600	Na <sub>10</sub> Mn <sub>4</sub> O <sub>9</sub> * Na <sub>14</sub> Mn <sub>2</sub> O <sub>9</sub> *	650	Na <sub>10</sub> Fe <sub>4</sub> O <sub>9</sub> * Na <sub>5</sub> FeO <sub>4</sub> * Na <sub>4</sub> FeO <sub>3</sub> *	650
ohne Mineralisator									Na <sub>10</sub> Mn <sub>4</sub> O <sub>9</sub> * Na <sub>14</sub> Mn <sub>2</sub> O <sub>9</sub> *	650	Na <sub>14</sub> Fe <sub>6</sub> O <sub>16</sub> * Na <sub>3</sub> FeO <sub>3</sub> *	650

Die mit \* gekennzeichneten Verbindungen wurden einkristallin erhalten.

**Tabelle 3.6.2**

Übersicht über die mit Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> umgesetzten höheren Gruppenhomologen im Vergleich mit V und Cr.

[X]	M (Pulver)	Produkt	T/ °C
SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	V	γ-Na <sub>3</sub> VO <sub>4</sub>	600
	Nb	Na <sub>3</sub> NbO <sub>4</sub>	700
	Ta	Na <sub>3</sub> TaO <sub>4</sub>	700
	Cr	Na <sub>4</sub> CrO <sub>4</sub>	700
	Mo	Na <sub>4</sub> MoO <sub>5</sub> *	700

Die einkristallin erhaltenen Produkte sind mit \* gekennzeichnet.

**Tabelle 3.6.3**

Gitterkonstanten in pm und Winkel in Grad für Na<sub>4</sub>MoO<sub>5</sub>

	Na <sub>4</sub> MoO <sub>5</sub> [109] Röntgenpulverdaten	Na <sub>4</sub> MoO <sub>5</sub> Röntgenpulverdaten	Zweite Phase, Einkristall
Raumgruppe	P $\bar{1}$	P $\bar{1}$	
a/ pm	999,5(1)	994,4(3)	1130,2(1)
b/ pm	1002,0(1)	1002,0(3)	1130,6(1)
c/ pm	565,1(1)	565,2(2)	1672,8(2)
α	96,54(1)°	96,49(3)°	90,024(8)°
β	96,29(1)°	96,30(3)°	89,981(8)°
γ	113,35(1)°	113,31(2)°	107,676(8)°

### 3.6.2 Untersuchungen zur Modifizierung des anionischen Teils $(X)_c$ in Verbindungen des Typs $A_a[MO_b](X)_c$

Es stellte sich die Frage, ob die bekannten Strukturen von  $A_a[MO_b](X)_c$  mit einer verzerrten CsCl-anlogen Struktur bezüglich der Kationenlagen auch von anderen komplexen Anionen, wie beispielsweise  $MnO_4^{n-}$ ,  $FeO_4^{n-}$ ,  $CrO_4^{2-}$  oder  $SiO_4^{4-}$ , erhalten werden könnten. Daraufhin wurden systematische Umsetzungen von Co, von dem die Bildung unterschiedlicher Varianten von Verbindungen des Typs  $A_a[MO_b](X)_c$  bekannt ist, beispielsweise  $Na_5[CoO_2](SO_4)$  [14] oder  $Na_8[CoO_3](SO_4)_2$  [85] (Kapitel 3.1), und jeweils einem anderen Übergangsmetall (Mn, Fe, Cr) mit CdO in Anwesenheit von  $Na_2O$  in verschiedenen molaren Verhältnissen durchgeführt. Eine Übersicht über die erhaltenen Verbindungen ist in Tabelle 3.6.4 gegeben. Außerdem wurden Umsetzungen der „späten“ Übergangsmetalle Ni und Cu mit CdO in Anwesenheit von  $SiO_2$  durchgeführt, deren Ergebnisse in Tabelle 3.6.5 zusammengefasst sind.

Aus Arbeiten von A. Möller et al. ist bekannt, dass die Verbindung  $Na_{11}[CuO_4](SO_4)_3$  [110] durch Umsetzung von CuO mit  $Na_2O_2$  und  $Na_2SO_4$  dargestellt werden kann. Einer Variation im anionischen Teil,  $(X)_c$ , entsprechend, wurde CuO mit  $Na_2O_2$  und  $Na_2CO_3$  bzw. NaOH umgesetzt. Die Ergebnisse dieser Umsetzungen sind in Tabelle 3.6.6 aufgeführt.

Alle aufgenommenen Pulverdiffraktogramme befinden sich in Anhang B.

Bei den Umsetzungen mit Co und Mn ist in beiden Fällen als Hauptprodukt ein Alkalimanganat(III) entstanden, daneben liegt jeweils als Nebenprodukt  $Na_{14}Mn_2O_9$  [81] vor. Bei der cadmiumoxidreicheren Umsetzung bildet  $NaMnO_2$  [69] die Hauptphase. In der cadmiumoxidreicheren Umsetzung war offenbar die Oxidation des Mangans gegenüber der des Cobalts stark begünstigt, da noch elementares Co im Produktgemenge gefunden wird. Aus der Umsetzung mit Co und Fe als zweitem Übergangsmetall wurden gut ausgebildete, einfache Mischkristalle der Form  $Na_5(Fe/Co)O_4$  erhalten;  $Na_5FeO_4$  [50] und  $Na_5CoO_4$  [111] kristallisieren isotyp.

Eine Umsetzung von Co und Cr mit CdO in Anwesenheit von  $Na_2O$  und  $Na_2SO_4$  als Mineralisator führte zur Bildung von  $NaCrO_2$  [112] mit Cr in der Oxidationsstufe +3, sowie vierwertigem  $Na_4CrO_4$  [113]. Bei der entsprechenden Umsetzung mit  $K_2SO_4$  als Mineralisator bildete sich nur das vierwertige  $Na_4CrO_4$  [113]. In beiden Fällen liefert das Pulverdiffraktogramm keinerlei Hinweise auf metallisches Cobalt.

Reaktionen der „späten“ Übergangsmetalle Ni mit CdO bzw.  $\text{Cu}_2\text{O}$  in Anwesenheit von  $\text{Na}_2\text{O}$  und  $\text{SiO}_2$  führten zur Bildung von  $\text{Na}_2\text{NiO}_2$  [114] und  $\text{NaCuO}$  [115] neben  $\text{Na}_4\text{SiO}_4$  [116], Tabelle 3.6.5.

Die oxidative Umsetzung von  $\text{Cu}_2\text{O}$  mit  $\text{Na}_2\text{O}_2$  in Gegenwart von  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  lieferte ein ternäres Natriumcuprat(III),  $\text{Na}_6\text{Cu}_2\text{O}_6$  [117], in einkristalliner Form. Mit  $\text{NaOH}$  entstanden zusätzlich dazu Einkristalle der bereits bekannten Verbindung  $\text{Na}_5[\text{CuO}_2](\text{OH})_2$  [118] mit Cu in der Oxidationsstufe +1, Tab. 3.6.6.

Im Rahmen dieser Versuchsreihe konnten weder Verbindungen des Typs  $\text{A}_a[\text{MO}_b](\text{X})_c$  mit  $\text{X} = \text{MnO}_4^{n-}$ ,  $\text{FeO}_4^{n-}$  oder  $\text{CrO}_4^{2-}$ , noch mit  $\text{X} = \text{SiO}_4^{4-}$  dargestellt werden. Auch eine Variation im anionischen Teil von  $\text{Na}_{11}[\text{CuO}_4](\text{X})_c$  ist nicht gelungen.

**Tabelle 3.6.4** Übersicht über die Ergebnisse der Umsetzung von Co und jeweils einem weiteren Übergangsmetall mit CdO und  $\text{Na}_2\text{O}$ .

	M	molares Verhältnis Co/ Mn/ CdO/ $\text{Na}_2\text{O}$	T/ °C	Produkte
<b>Co</b>	Mn	2: 2: 7: 5	600	$\text{NaMnO}_2$ / $\text{Na}_{14}\text{Mn}_2\text{O}_9$
	Mn	1: 3: 4: 5	700	$\text{Na}_4\text{Mn}_2\text{O}_5$ $\text{Na}_{14}\text{Mn}_2\text{O}_9$ Co
	Fe	2: 2: 5: 9	700	$\text{Na}_5(\text{Fe}/\text{Co})\text{O}_4^*$ $\text{Na}_2\text{CdO}_2$
	Cr	1: 1: 2: 6: 4 $\text{Na}_2\text{SO}_4$	700	$\text{NaCrO}_2$ $\text{Na}_4\text{CrO}_4$
	Cr	1: 1: 2: 6: 4 $\text{K}_2\text{SO}_4$	700	$\text{Na}_4\text{CrO}_4$

\* Einkristallin erhalten, einfache Mischkristalle.

**Tabelle 3.6.5** Umsetzungen der „späten“ Übergangsmetalle mit CdO, Na<sub>2</sub>O und SiO<sub>2</sub>.

Edukte	molares Verhältnis der Edukte	T/ °C	Produkte
Na <sub>2</sub> O/ CdO/ SiO <sub>2</sub> / Ni	7: 1: 1: 2	600	Na <sub>2</sub> NiO <sub>2</sub> Na <sub>4</sub> SiO <sub>4</sub> *
Na <sub>2</sub> O/ Cu <sub>2</sub> O/ SiO <sub>2</sub>	7: 1: 1	600	NaCuO Na <sub>4</sub> SiO <sub>4</sub> SiO <sub>2</sub>

Die mit \* gekennzeichnete Verbindung wurde einkristallin erhalten.

**Tabelle 3.6.6** Versuche zur Variation des Anionenteils, (X)<sub>c</sub>, in Na<sub>11</sub>[CuO<sub>4</sub>](X)<sub>3</sub>.

	A <sub>2</sub> X/ AOH	molares Verhältnis Cu <sub>2</sub> O/ Na <sub>2</sub> O/ Na <sub>2</sub> O <sub>2</sub> / Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> bzw. NaOH	T/ °C	Produkte
Cu <sub>2</sub> O/ Na <sub>2</sub> O/ Na <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	2: 4: 1: 6	550	Na <sub>6</sub> Cu <sub>2</sub> O <sub>6</sub> *
	NaOH	2: 4: 1: 12	550	Na <sub>6</sub> Cu <sub>2</sub> O <sub>6</sub> * Na <sub>5</sub> [CuO <sub>2</sub> ](OH) <sub>2</sub> *

Die mit \* gekennzeichneten Produkte wurden einkristallin erhalten.

### 3.6.3 Untersuchungen zur Modifikation des Kationenteils A in Verbindungen des Typs $A_a[MO_b](X)_c$

Der Einfluss des Alkalimetallkations auf die Struktur von Alkalimetall-Übergangsmetalloxiden ist z.B. bei Verbindungen des Typs  $A_3FeO_3$ , vgl. Kapitel 3.2, bekannt. Für die „späten“ Übergangsmetalle ist die Bildung von Verbindungen des Typs  $A_a[MO_b](X)_c$  mit  $A = Na$  belegt. Der Einfluss der Alkalimetallkationen Li, K und Rb auf die Bildung und die Struktur der oben genannten Verbindungen ist jedoch noch sehr wenig untersucht. Im Rahmen dieser Arbeit wurden nun die „späten“ Übergangsmetalle Co, Ni und Cu, mit CdO in Anwesenheit von  $A_2O$  und  $A_2X$  bzw. AOH mit  $A = Li, K, Rb$  und  $X = CO_3^{2-}$  und  $SO_4^{2-}$  umgesetzt. Eine Übersicht über die erhaltenen Produkte, von denen kein einziges einkristallin anfiel, ist in Tabelle 3.6.7 gegeben. Die aufgenommenen Pulverdiffraktogramme befinden sich im Anhang C.

Anders als bei Umsetzungen im System Na/ Co/ O, bei denen die Bildung von Alkalimetall-Oxocobaltaten(I) beobachtet wird [14, 119], werden in Anwesenheit von  $Rb_2O$  und  $K_2X$  bzw. KOH Cobaltate in höheren Oxidationsstufen gebildet. Mit  $K_2SO_4$  entsteht das zweiwertige  $K_2CoO_2$  [40] neben dem Spinell  $Co_3O_4$  [120], in dem  $Co^{2+}$  und  $Co^{3+}$  vorliegt, sowie  $Rb_2SO_4$ . Es findet also ein Kationenaustausch für das Alkalimetallsulfat statt, während sowohl ein ternäres Kaliumoxocobaltat(II) als auch ein binäres Oxocobaltat(II,III) gebildet werden. Umsetzungen mit  $K_2CO_3$  liefern das quaternäre Rubidiumkalium-Oxocobaltat(II),  $Rb_2K_4Co_2O_5$  [121] neben  $Co_3O_4$  [120]. Es findet kein Kationenaustausch statt, denn man beobachtet überschüssiges  $K_2CO_3$  im Produktgemenge. Im Ansatz mit KOH wird der Spinell,  $Co_3O_4$ , neben KOH gefunden. Bemerkenswerterweise wird hier kein ternäres Oxocobaltat beobachtet. Der Verbleib von  $Rb_2O$  ist ungewiss. Möglicherweise fungiert es im Rahmen der Reaktion als Oxidationsmittel, womit sich die formale Oxidationsstufe des Cobalts von +3 im Spinell erklären ließe, die in allen Umsetzungen in Anwesenheit von  $Rb_2O$  beobachtet wird. Wie bei den Umsetzungen von Co findet bei der Reaktion von Ni mit CdO in Anwesenheit von  $Rb_2O$  und  $K_2CO_3$  ein Ionenaustausch zwischen den Alkalisalzen statt. Das eingesetzte Ni reagiert zum binären Oxid NiO, Hinweise auf eine ternäre Verbindung, wie z.B.  $K_2NiO_2$  [122] liefert das aufgenommene Pulverdiffraktogramm nicht.

Aus der Umsetzung von  $Cu_2O$  mit  $Li_2O$  und  $Li_2CO_3$  wurde  $LiCuO$  [123] mit Cu in der Oxidationsstufe +1 erhalten.

In keinem Fall ist es gelungen, Verbindungen des Typs  $A_a[MO_b](X)_c$  mit  $A = Li, K$  oder Rb darzustellen.

**Tabelle 3.6.7**

Übersicht über die Produkte der Umsetzungen von Co, Ni und Cu mit CdO in Anwesenheit von  $A_2O$  und  $A_2X$  bzw. AOH mit  $A = Li, K, Rb$  und  $X = CO_3^{2-}$  und  $SO_4^{2-}$ .

	$A_2O$	$A_2X/$ AOH	molares Verhältnis M/ $A_2O/ A_2X$ (AOH)/ CdO	T/ °C	Produkte
Co	Rb <sub>2</sub> O	K <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	1: 3: 2: 1	600	K <sub>2</sub> CoO <sub>2</sub> Rb <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> Co <sub>3</sub> O <sub>4</sub>
		K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	1: 3: 2: 1	600	Rb <sub>2</sub> K <sub>4</sub> Co <sub>2</sub> O <sub>5</sub> K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> Co <sub>3</sub> O <sub>4</sub>
		K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	1: 3: 2: 1	700	Rb <sub>2</sub> K <sub>4</sub> Co <sub>2</sub> O <sub>5</sub> K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> Co <sub>3</sub> O <sub>4</sub>
		KOH	1: 3: 4: 1	600	Co <sub>3</sub> O <sub>4</sub> KOH
Ni	Rb <sub>2</sub> O	K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	2: 7: 1: 1	700	NiO Rb <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>
Cu <sub>2</sub> O	Li <sub>2</sub> O	Li <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	1: 3: 2	700	LiCuO Li <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>

Ausgehend von Arbeiten von A. Möller et al., in denen gezeigt wird, dass die Verbindung  $Na_{11}[CuO_4](SO_4)_3$  durch Umsetzung von CuO mit  $Na_2O_2$  und  $Na_2SO_4$  dargestellt werden kann, wurde, einer Variation im kationischen Teil entsprechend, CuO mit  $KO_2$  und  $Na_2CO_3$  bzw. NaOH in Anwesenheit von  $Na_2O$  umgesetzt. Die erhaltenen Produkte sind in Tabelle 3.6.8 aufgelistet.

Neben dem dreiwertigen ternären Natriumoxocuprat(II),  $Na_6Cu_2O_6$  [117], wurden verschiedene ternäre Silberverbindungen gefunden, die aus einer Reaktion mit der Gefäßwand herrühren.

Eine Variation des kationischen Teils der Zielverbindung durch Einbau von Kalium ist in beiden Fällen nicht gelungen.

**Tabelle 3.6.8**

Übersicht über die Produkte der Umsetzungen mit dem „späten“ Übergangsmetall Cu und  $\text{KO}_2$ .

	$\text{A}_2\text{X}/ \text{AOH}$	molares Verhältnis			T/ °C	Produkte
		CuO/ $\text{A}_2\text{X}$ bzw AOH	$\text{Na}_2\text{O}/$	$\text{KO}_2/$		
CuO/ $\text{Na}_2\text{O}/ \text{KO}_2$	$\text{Na}_2\text{CO}_3$	3: 8: 3: 9			550	$\text{Na}_6\text{Cu}_2\text{O}_6^*$ $\text{Na}_3\text{AgO}_2^*$
	NaOH	3: 8: 3: 18			550	$\text{Na}_6\text{Cu}_2\text{O}_6^*$ $\text{Na}_3\text{AgO}_2^*$ NaAgO

Die mit \* gekennzeichneten Produkte wurden einkristallin erhalten.

Die durchgeführten Untersuchungen belegen, dass bei der gleichzeitigen Umsetzung von zwei Übergangsmetallen mit CdO eine selektive Oxidation eintritt: Stets wird zuerst das unedlere Metall oxidiert. Bei vergleichbarer Edelkeit der Übergangsmetalle, wie im Beispiel von Co und Fe, tritt zwar Oxidation beider Übergangsmetalle ein, aber es werden separate Phasen gebildet.

### 3.6.4 Varianten des Supertetraeders $\text{Na}_{26}\text{Mn}_{39}\text{O}_{55}$ mit anderen Übergangsmetallen

$\text{Na}_{26}\text{Mn}_{39}\text{O}_{55}$  [124] kristallisiert in der kubischen Raumgruppe  $\text{Fd}\bar{3}\text{m}$  (Nr. 227). In dieser Verbindung bilden 35  $[\text{MnO}_4]$ -Tetraeder über Ecken verknüpft Supertetraeder mit einer Kantenlänge von fünf  $[\text{MnO}_4]$ -Einheiten aus. Es liegen innerhalb dieser Supertetraeder sowohl  $\text{Mn}^{2+}$  als auch  $\text{Mn}^{3+}$  gemäß der Summenformel  $\text{Na}_{26}[\text{Mn}^{\text{II}}_{29}\text{Mn}^{\text{III}}_6]\text{O}_{55}$  vor.

Im Rahmen dieser Arbeit sollten Varianten dieser Verbindung mit anderen Übergangsmetallkationen untersucht werden.

Auf dem Weg einer Erhöhung der Konzentration der Alkalimetallkationen im Vergleich zur von A. Möller et al. [124] beschriebenen Darstellungsmethode für  $\text{Na}_{26}\text{Mn}_{39}\text{O}_{55}$  sollte eine Verknüpfung der Supertetraeder verhindert werden. Bei der Einwaage wurde das Verhältnis Mn: M so gewählt, dass Mn die  $\text{M}^{\text{II}}$ -Lagen einnehmen sollte und das andere Übergangsmetall die  $\text{M}^{\text{III}}$ -Lagen. Eine Umkehr der Besetzung der  $\text{M}^{\text{II}}$ - und  $\text{M}^{\text{III}}$ -Lagen im Supertetraeder mit dem Ziel einer Verbindung der Form „ $\text{Na}_{26}[\text{M}^{\text{II}}_{29}\text{Mn}^{\text{III}}_6]\text{O}_{55}$ “ sollte im Rahmen einer relativ natriumarmen Umsetzung erreicht werden. Eine Übersicht ist in Tabelle 3.6.9 gegeben. Die aufgenommenen Pulverdiffraktogramme sind in Anhang D abgebildet.

Bei den natriumarmen Umsetzungen entstand ausnahmslos  $\text{NaMnO}_2$  neben überschüssigem  $\text{CdO}$ . Während das eingesetzte Chrom unverändert im Produktgemisch vorlag, bildete sich mit Scandium  $\text{Sc}_2\text{O}_3$ . Die natriumarmen Umsetzungen mit Eisen lieferten Produkte, deren Reflexe im Pulverdiffraktogramm denen des nicht einkristallin bekannten Spinells „ $\text{MnFe}_2\text{O}_4$ “ und  $\text{MnO}$  zuzuordnen sind. Dessen Pulverdiffraktogramm wurde auf der Grundlage der Spinellverbindungen  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  [125] und  $\text{CdFe}_2\text{O}_4$  [126] unter Gitterkonstantenverfeinerung simuliert. Das eingesetzte Gallium ist offenbar trotz aller Vorsichtsmaßnahmen aus den Ansätzen entwichen.

In den natriumreichen Umsetzungen hat sich jedes Mal die bekannte Verbindung  $\text{Na}_{26}\text{Mn}_{39}\text{O}_{55}$  in einkristalliner Form gebildet.

**Tabelle 3.6.9**

Übersicht über die durchgeführten Umsetzungen und ihre Ergebnisse.

Übergangsmetall, M	Verhältnis Na <sub>2</sub> O/ CdO/ M/ Mn	T/ °C	Produkte
Fe	18: 38: 6: 29	700	Na <sub>26</sub> Mn <sub>39</sub> O <sub>55</sub> * NaMnO <sub>2</sub> MnO
	7: 99: 58: 12	700	„MnFe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> “ <sup>a)</sup> MnO
Cr	18: 38: 6: 29	700	Na <sub>26</sub> Mn <sub>39</sub> O <sub>55</sub> * NaMnO <sub>2</sub> Cr
	7: 99: 58: 12	700	NaMnO <sub>2</sub> CdO Cr
Sc	18: 38: 6: 29	700	Na <sub>26</sub> Mn <sub>39</sub> O <sub>55</sub> * NaMnO <sub>2</sub> NaScO <sub>2</sub>
	7: 99: 58: 12	700	NaMnO <sub>2</sub> CdO Sc <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
Ga	18: 38: 6: 29	550	Na <sub>26</sub> Mn <sub>39</sub> O <sub>55</sub> * NaMnO <sub>2</sub> MnO
	7: 99: 58: 12	550	NaMnO <sub>2</sub> CdO

<sup>a)</sup> nicht einkristallin bekannt, Pulverdiffraktogramm auf der Grundlage der Spinellverbindungen Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> [125] und CdFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> [126] simuliert

\* als Einkristalle erhalten

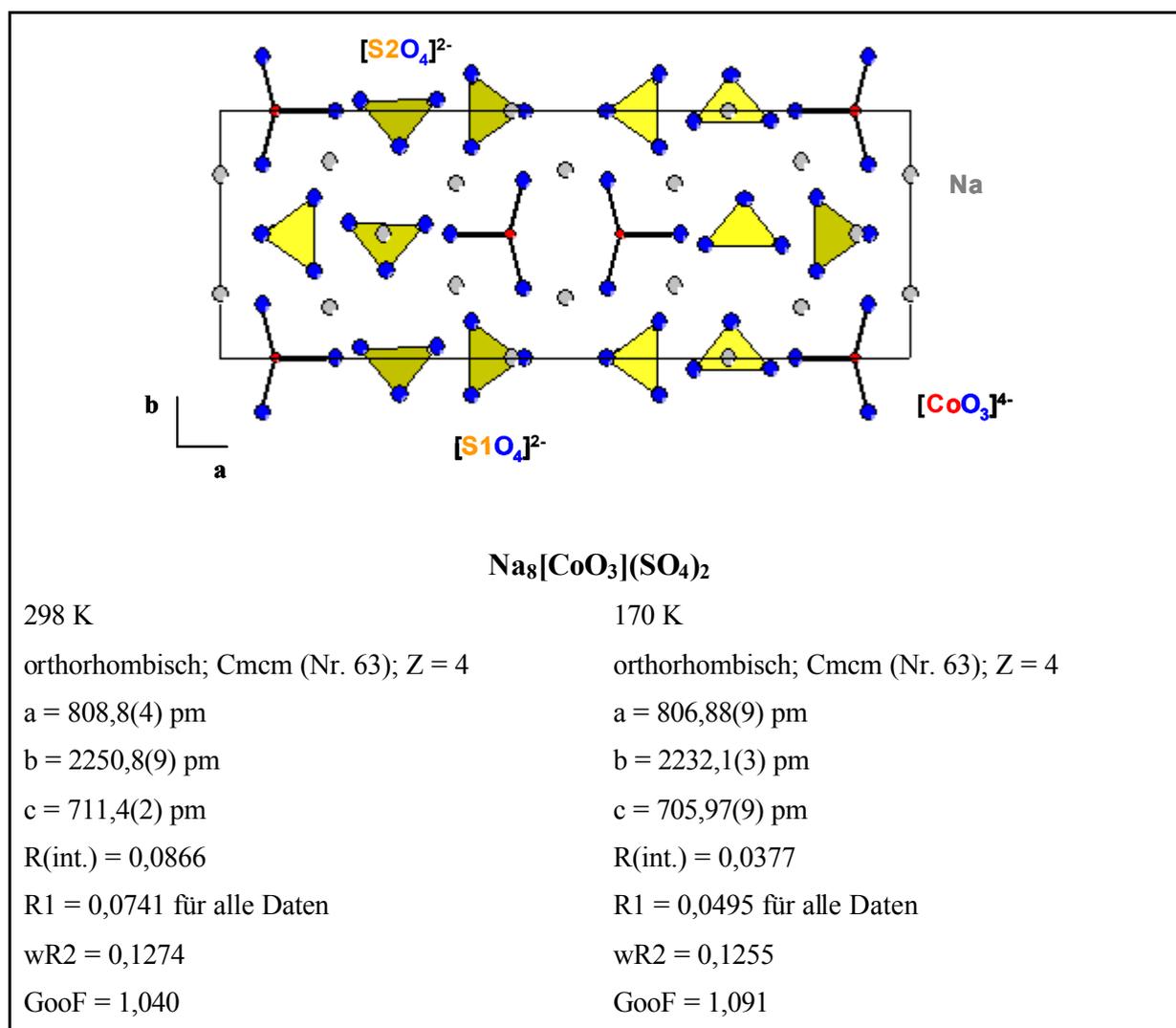
An den erhaltenen Einkristallen von Na<sub>26</sub>Mn<sub>39</sub>O<sub>55</sub> wurden EDX-Messungen durchgeführt. Es konnte außer Mn kein weiteres Übergangsmetall nachgewiesen werden. Auch hier hat sich bestätigt, dass bei gleichzeitiger Umsetzung von verschiedenen Übergangsmetallen selektive Oxidation eintritt und das unedlere Übergangsmetall zuerst oxidiert wird. Im Fall der Umsetzung mit Fe oder mit Sc haben sich ternäre Natriumoxometallate gebildet. Hier findet also eine Phasenseparation statt, so dass davon auszugehen ist, keine einfachen Substitutionen oder Mischkristalle auf diesem Weg zu erhalten. Nach der Umsetzung von Mn und Cr liegt

das Cr allerdings völlig unverändert im Produktgemenge vor, möglicherweise aufgrund einer Passivierung. Lohnend wäre demnach die Umsetzung eines Übergangsmetalls, von dem bekannt ist, dass sowohl die Oxidationsstufe +2 als auch +3 in Natriumoxoverbindungen stabilisiert werden kann. Hier sollte man nochmals z.B. gezielt das System  $\text{Na}_2\text{O}/\text{Fe}$  untersuchen, da hier tetraedrische Umgebungen sowohl für  $\text{Fe}^{2+}$  als auch für  $\text{Fe}^{3+}$  gefunden werden. Möglicherweise kann so die selektive Oxidation und die Phasenseparation vermieden werden und neue Varianten von Supertetraedern dargestellt werden.

## 4 Zusammenfassung

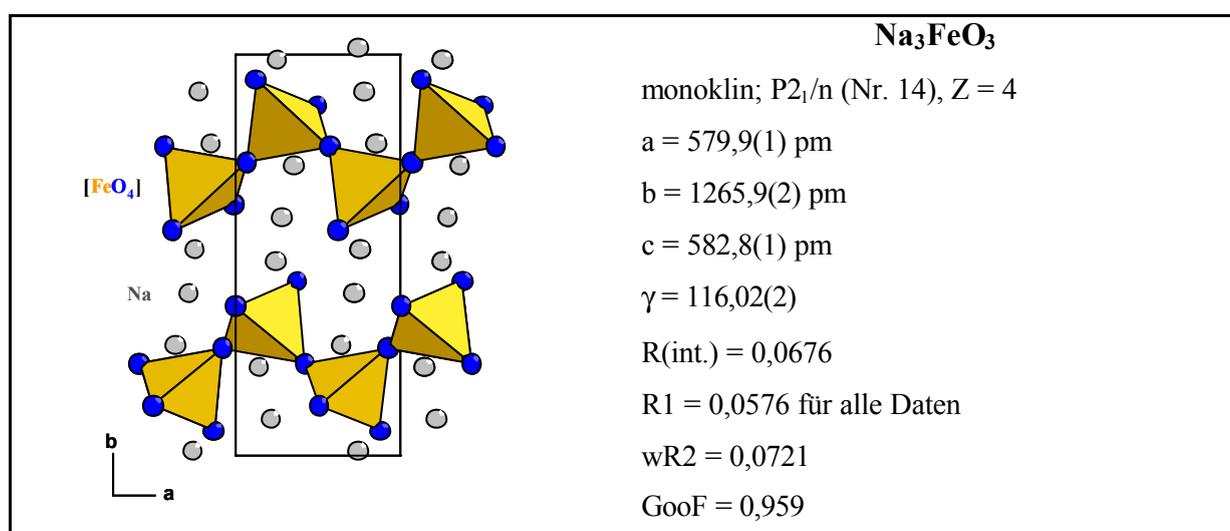
Im Rahmen dieser Arbeit sollte untersucht werden, ob die „frühen“ Übergangsmetalle Verbindungen des Typs  $A_n[MO_b](X)_c$  bilden, mit A = Alkalimetall, M = Übergangsmetall und X = komplexes Oxoanion, wie man sie von den „späten“ Übergangsmetallen kennt. Hierzu wurden Untersuchungen mit M = Sc, Ti, V, Cr, Mn, Fe, Co, A = Li, Na, K, Rb und X =  $SO_4^{2-}$ ,  $CO_3^{2-}$ , OH,  $SO_3^{2-}$ ,  $SiO_4^{4-}$ ,  $MnO_4^{n-}$ ,  $FeO_4^{n-}$ ,  $CrO_4^{2-}$  durchgeführt.

Für M = Co konnte mit  $Na_8[CoO_3](SO_4)_2$  eine neue Verbindung des Typs  $A_n[MO_b](X)_c$  dargestellt werden. Von dieser wurden IR-, und UV-VIS Spektren aufgenommen. Die magnetischen Eigenschaften wurden mittels eines SQUID-Magnetometers bestimmt. Außerdem wurde der Madelunganteil der Gitterenergie berechnet.

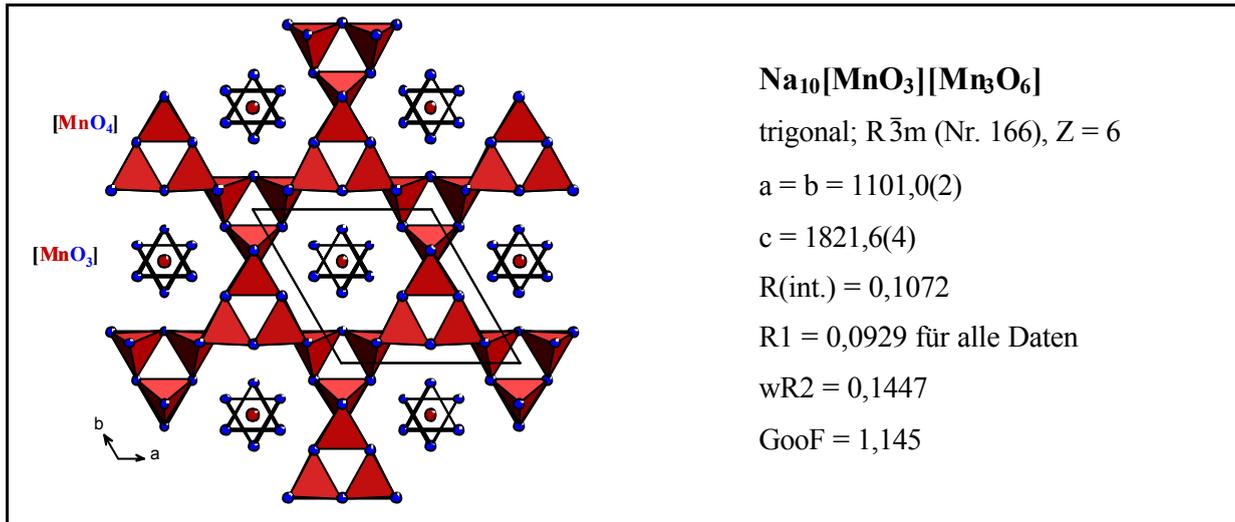


Bei den Elementen links von Co im Periodensystem erfolgte kein Einbau von komplexen Natriumoxoanionen in die Struktur, vielmehr wirkten diese als Mineralisatoren, die den Zugang zu neuen ternären Verbindungen ermöglichten.

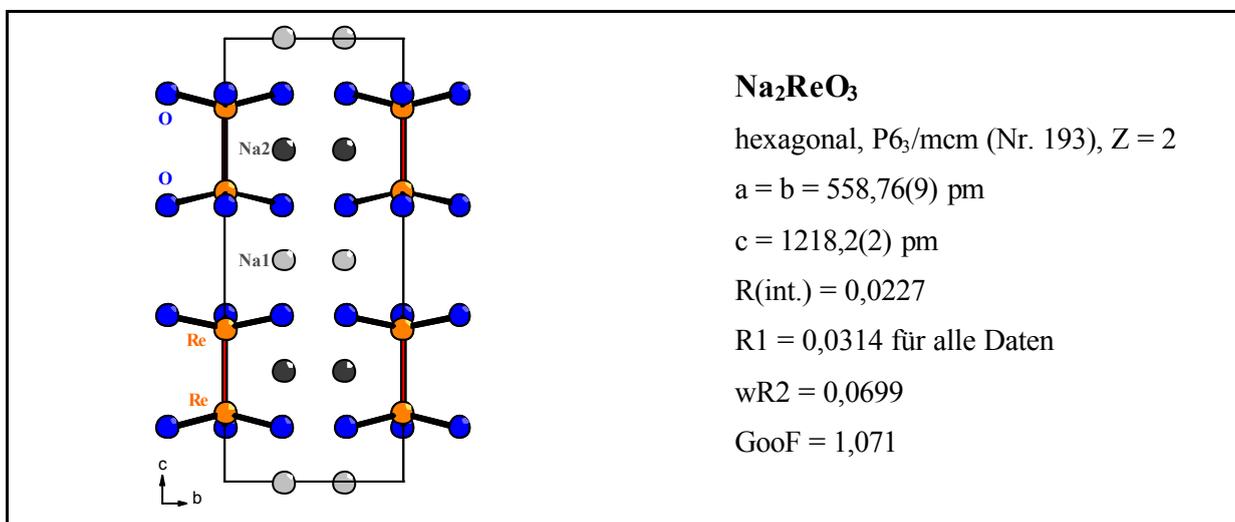
Mit  $\text{Na}_3\text{FeO}_3$  konnte das erste ternäre Natriumoxoferrat(III) mit Kettenstruktur dargestellt werden, eine Verbindung die in direkter Umsetzung der binären Komponenten nicht einkristallin und phasenrein zu erhalten ist. Es wurden systematische Untersuchungen zur Bildung von  $\text{Na}_3\text{FeO}_3$  und zur Reaktivität im System Na/ Fe/ O durchgeführt. Für  $\text{Na}_3\text{FeO}_3$  wurde der Madelunganteil der Gitterenergie berechnet.

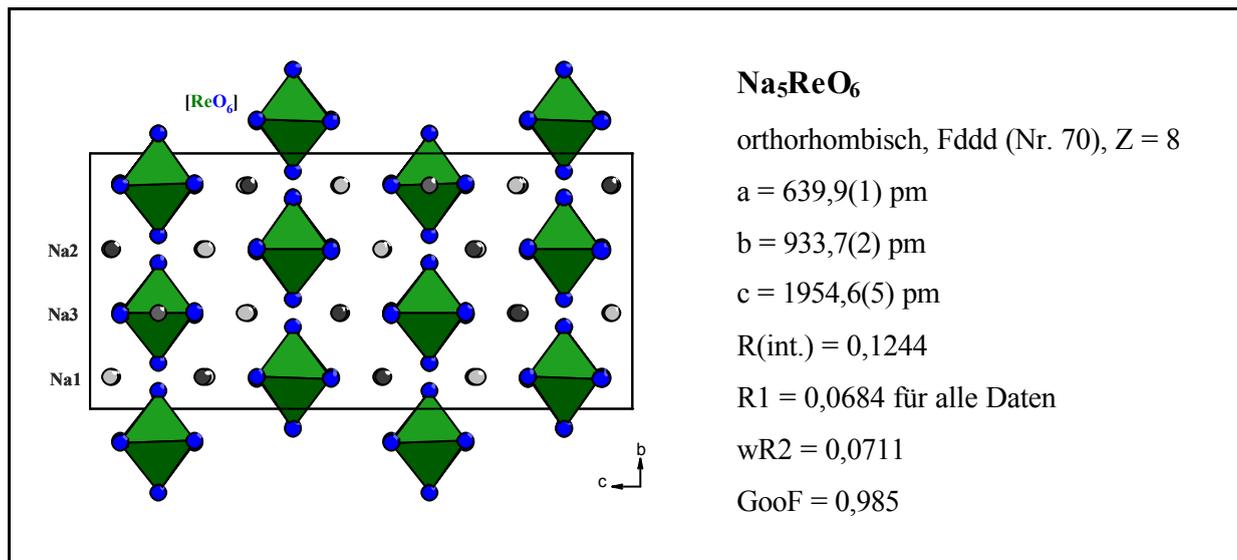


Das in Anwesenheit von Mineralisatoren erstmals dargestellte  $\text{Na}_{10}[\text{MnO}_3][\text{Mn}_3\text{O}_6]$  ist das zweite ternäre Natriumoxomanganat(II) und die erste Oxoverbindung des Mn mit  $\text{Mn}^{2+}$  in trigonaler Sauerstoffkoordination. Die Zentralatome der  $[\text{MnO}_3]$ -Einheiten sind paarweise aufeinander zu ausgelenkt. Extended-Hückel-Rechnungen weisen auf eine Mn-Mn-Einfachbindung hin. Ein Vergleich von  $\text{Na}_{10}[\text{MnO}_3][\text{Mn}_3\text{O}_6]$  mit den isotypen Verbindungen  $\text{Na}_{10}[\text{FeO}_3][\text{Fe}_3\text{O}_6]$  und  $\text{Na}_{10}[\text{ZnO}_3][\text{Zn}_3\text{O}_6]$  und mit  $\text{Na}_{10}\text{Co}_4\text{O}_9$ , welches einen anderen Strukturtyp bevorzugt, belegt, dass ein Strukturmodell mit einer Mn-Mn-Einfachbindung für  $\text{Na}_{10}[\text{MnO}_3][\text{Mn}_3\text{O}_6]$  sinnvoll ist. Für die Verbindung wurde darüber hinaus der Madelunganteil der Gitterenergie berechnet.



Der Einsatz von Mineralisatoren ermöglichte auch den Zugang zu neuen reduzierten Alkalirhenaten. Es gelang die Darstellung von **Na<sub>2</sub>ReO<sub>3</sub>**, dem ersten Alkalimetall-oxorhenat(IV). In der Kristallstruktur liegen trigonal-prismatische [Re<sub>2</sub>O<sub>6</sub>]<sup>4-</sup>-Einheiten vor. Anhand von IR-, Raman-, und UV-VIS-Spektroskopie sowie Extended-Hückel-Rechnungen konnte belegt werden, dass dieses Strukturmotiv gegenüber ebenfalls möglichen trigonal-antiprismatischen [Re<sub>2</sub>O<sub>6</sub>]-Einheiten bevorzugt ist. Es ergibt sich außerdem eine bindende Wechselwirkung zwischen den Rheniumatomen jeder [Re<sub>2</sub>O<sub>6</sub>]<sup>4-</sup>-Einheit, die einer Dreifachbindung entspricht. Systematische Untersuchungen zur Reaktivität im System Na/Re/O zeigten, dass Na<sub>2</sub>ReO<sub>3</sub> in topotaktischer Reaktion aus **Na<sub>5</sub>ReO<sub>6</sub>** entsteht, von dem eine neue Modifikation strukturell charakterisiert werden konnte. Das Absorptionsspektrum des grün gefärbten Na<sub>5</sub>ReO<sub>6</sub>(Fddd) zeigt die Anwesenheit von Re<sup>4+</sup> in der Verbindung. Außerdem wurde der Madelunganteil der Gitterenergie für die neue Modifikation von Na<sub>5</sub>ReO<sub>6</sub> bestimmt und mit bekannten Werten für andere ternäre Natriumrhenate verglichen.





Versuche zur Modifizierung des kationischen Teils A mit A = Li, Na, K, Rb oder des anionischen Teils (X)<sub>c</sub> mit X = MnO<sub>4</sub><sup>n-</sup>, FeO<sub>4</sub><sup>n-</sup>, CrO<sub>4</sub><sup>2-</sup> oder SiO<sub>4</sub><sup>4-</sup> von Verbindungen des Typs A<sub>a</sub>[MO<sub>b</sub>](X)<sub>c</sub> führten nicht zur Bildung der gewünschten Verbindungen. Man beobachtete stets selektive Oxidation, was auch dazu führt, dass auf diesem Weg keine Supertetraederverbindungen erhalten werden können. Bei den Umsetzungen von Übergangsmetallen M = Sc, Ti, V, Cr mit CdO und Na<sub>2</sub>O in Anwesenheit von Mineralisatoren wurden höhere Oxidationsstufen gebildet als von entsprechenden Umsetzungen mit den „späten“ Übergangsmetallen bekannt ist. Beispielsweise wurden Einkristalle von Na<sub>4</sub>TiO<sub>4</sub> und Na<sub>4</sub>MoO<sub>5</sub> erhalten, obwohl die in diesen Verbindungen vorliegenden Oxidationsstufen der Übergangsmetalle mit der eingewogenen Menge CdO nicht zu erreichen sind. Hierbei hat offensichtlich Na<sub>2</sub>O einen Einfluss auf den Oxidationsprozess, eine Beobachtung, die auch aus den entsprechenden Systemen mit Fe belegt ist.

## 5 Literatur

- [1] E.G. Bunzel, E.J. Kohlmeyer, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **1947**, 254, 1.
- [2] R. Hoppe, J. Birx, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **1988**, 557, 171;
- [3] W. Burow, J. Birx, F. Bernhardt, R. Hoppe, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **1993**, 619, 932
- [4] F. Bernhardt, R. Hoppe, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **1993**, 619, 923.
- [5] W. Carl, R. Hoppe, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **1989**, 514, 79.
- [6] R. Hoppe, W. Losert, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **1985**, 521, 69.
- [7] W. Losert, R. Hoppe, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **1984**, 515, 87.
- [8] F. Schenk, R. Hoppe, *Naturwissenschaften*, **1969**, 56, 414.
- [9] H. Klassen, R. Hoppe, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **1982**, 485, 92.
- [10] B. Darriet, M. Devalette, B. Lecart, *Rev. Chim. Min.*, **1977**, 14, 423.
- [11] G. Wagner, R. Hoppe, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **1987**, 549, 26.
- [12] H. Rieck, R. Hoppe, *Naturwissenschaften*, **1998**, 61, 126.
- [13] A. Möller, *Chem. Mater.*, **1998**, 10, 3196.
- [14] P. Amann, A. Möller, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **2003**, 629, 1643.
- [15] I. und W. Noddack, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **1929**, 181, 1.
- [16] I. und W. Noddack, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **1933**, 215, 129.
- [17] W. Klemm, G. Frischmuth, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **1937**, 230, 220.
- [18] E. Vielhaber, R. Hoppe, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **1992**, 610, 7.
- [19] T. Betz, R. Hoppe, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **1984**, 512, 19.
- [20] R. X. Fischer, *Z. Krist.*, **1969**, 130, 185.
- [21] G. M. Sheldrick, SHELXS-97, Program for the Solution of Crystal Structures, Göttingen **1997**.
- [22] G. M. Sheldrick, SHELXL-97, Program for the Refinement of Crystal Structures, Göttingen, **1997**.
- [23] STOE & Cie GmbH, WinXPOW Vers. 1.07, Darmstadt **2000**.
- [24] R. Hübenthal, MAPLE 4.0, Gießen **1993**.
- [25] 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; *Izv. Jugosl. Centr. Krist.*, **1973**, 8, 21; *Crystal Structure and Chemical Bonding in Inorganic Chemistry*, Amsterdam, **1975**, S. 127.

- [26] R. D. Shannon, C. T. Prewitt, *Acta Cryst. B*, **1969**, 25, 925; R.D. Shannon, *Acta Cryst. A*, **1976**, 32, 751
- [27] R. Hoppe, *Z. Krist.*, **1979**, 150, 23.
- [28] J. Weidlein, U. Müller, K. Dehnik, *Schwingungsspektroskopie*, 2. überarbeitete Auflage, Georg Thieme Verlage, Stuttgart, New York, **1988**.
- [29] K. Nakamoto, *Infrared and Raman Spectra of Inorganic and Coordination Compounds*, Third Edition, Wiley Interscience, John Wiley & Sons, New York, Chichester, Brisbane, Toronto, **1978**.
- [30] R. Hoffmann, *Solids and Surfaces. A Chemist's View of Bonding in Extended Structures*, VCH Weinheim, **1988**.
- [31] U. Müller, *Anorganische Strukturchemie*, Teubner Studienbücher, Stuttgart **1993**.
- [32] STOE & Cie GmbH, X-SHAPE Vers. 1-02, Crystal Optimisation for Numerical Absorption Correction, Darmstadt **1993**.
- [33] STOE & Cie GmbH, X-RED Vers. 1.08a, STOE Data Reduction Program, Darmstadt **1996**.
- [34] A. L. Spek, PLATON for Windows, Utrecht University, Netherlands **2000**.
- [35] K. Brandenburg, Diamond Vers. 2.1c, © 1996-1999 Crystal Impact GbR **1999**.
- [36] R. Hoppe, W. Burow, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **1979**, 459, 59;  
M. G. Barker, G. A. Fairhall, *J. Chem. Research (S)*, **1979**, 371.
- [37] M. G. Barker, G. A. Fairhall, *J. Chem. Research (S)*, **1979**, 371;  
R. Hoppe, W. Burow, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **1980**, 467, 158.
- [38] R. Hoppe, J. Birx, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **1988**, 557, 171.
- [39] S.E. Rasmussen, J.-E. Jørgensen, B. Lundtoft, *Journal of Applied Crystallography*, **1996**, 29, 42.
- [40] F. Bernhardt, R. Hoppe, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **1994**, 620, 586.
- [41] C. E. Schäffer, C. K. Jørgensen, *Mol. Phys.*, **1965**, 9, 401;  
D. E. Richardson, *J. Chem. Educ.*, **1993**, 70, 372.
- [42] A. Möller, *Chem. Mater.*, **1998**, 10, 3196.
- [43] D. A. Kruse, J. E. Davis, M. Gerloch, J. H. Harding, D. J. Mackey, R. F. McMeeking, CAMMAG, FORTRAN computing package, University Chemical Laboratory: Cambridge, England, **1979**.
- [44] R. Scholder, *Bull. Soc. Chim. Fr.*, **1964**, 7, 1112.
- [45] G. Brachtel, R. Hoppe, *Angew. Chem.*, **1977**, 89, 45.
- [46] H. Kessler, L. Son, *Rev. Chim. Miner.*, **1980**, 17, 541.

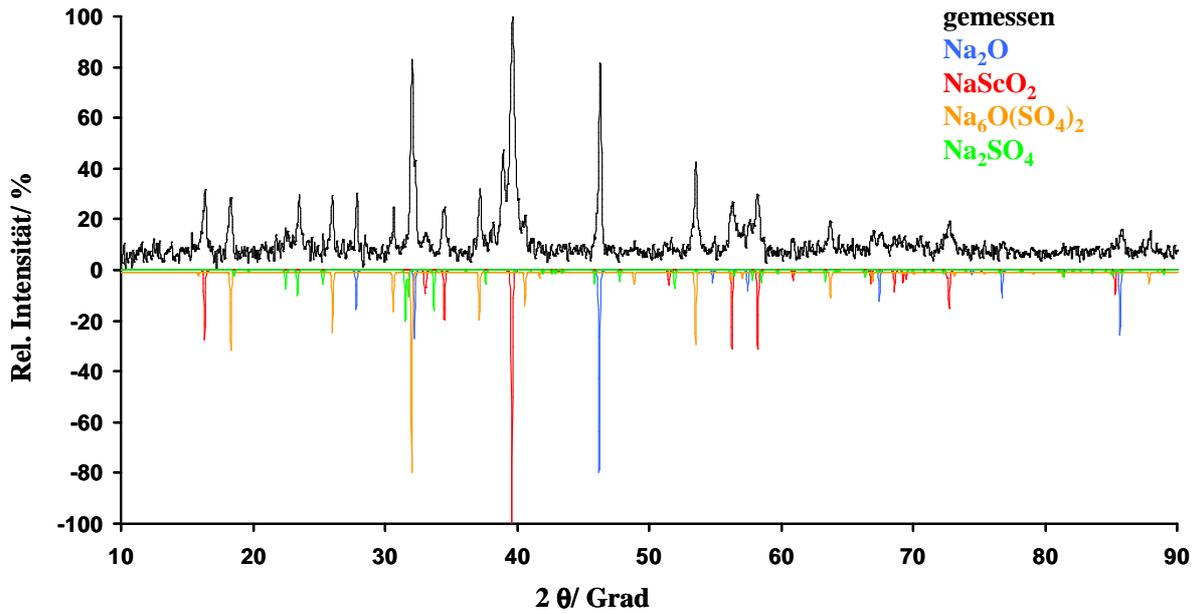
- [47] H. Kessler, L. Son, *J. Solid .State. Chem.*, **1981**, 39,22.
- [48] C. Jeannot, B. Malaman, R. Gérardin, B. Oulladiaf, *J. Solid .State. Chem.*, **2002**, 165, 266.
- [49] A. Tschudy, H. Kessler, *C. R. Acad. Sc. Paris*,**1971**, 273C 1435.
- [50] G. Brachtel, R. Hoppe, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **1978**, 446, 77.
- [51] G. Brachtel, R. Hoppe, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **1978**, 446, 87.
- [52] G. Brachtel, R. Hoppe, *Angew. Chem. German Ed.*, **1977**, 89, 45.
- [53] G. Brachtel, R. Hoppe, *Naturwissenschaften*, **1977**, 64, 271;  
G. Brachtel, R. Hoppe, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **1978**, 446, 97.
- [54] K. Mader, R. Hoppe, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **1991**, 602, 155.
- [55] R. Luge, R. Hoppe, *Naturwissenschaften*, **1984**, 71, 264-265.
- [56] R. Luge, R. Hoppe, *Rev. Chim. Miner*, **1986**, 23, 201.
- [57] H. Rieck, R. Hoppe, *Angew. Chem. German Ed.*, **1973**, 85, 589.
- [58] W. van Aalst, J. den Hollander, W. J. A. M. Peterse, P. M. de Wolff. *Acta Cryst. B*, **1976**, 32, 47.
- [59] R. Hoppe, H. Rieck, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **1977**, 437, 95.
- [60] P. Amann, A. Möller, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **2002**, 628, 917.
- [61] P. Amann, *Dissertation*, Köln **2001**.
- [62] F. Bernhardt, R. Hoppe, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **1992**, 618, 63.
- [63] F. Bernhardt, R. Hoppe, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **1993**, 619, 969.
- [64] A. Cimino, M. Marezio, *J. of Physics and Chemistry of Solids*, **1969**, 7, 725.
- [65] H. Rieck, R. Hoppe, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **1974**, 408, 151.
- [66] E. G. Bunzel, E. J. Kohlmeyer, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **1947**, 254, 1.
- [67] H.-P. Müller, R. Hoppe, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **1989**, 569, 16.
- [68] T. B. Massalski, *Binary Alloy Phase Diagrams*, American Society for Metals, **1986**, S. 667.
- [69] R. Hoppe, G. Brachtel, M. Jansen, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **1975**, 417, 1;  
J. P. Parant, R. Olazcuaga, M. Devalette, C. Fouassier, P. Hagenmüller, *J. Solid State Chem.*, **1971**, 3, 1;  
M. Jansen, R. Hoppe, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **1973**, 399, 163.
- [70] F. Chang, M. Jansen, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **1985**, 531, 177.
- [71] N. S. Kopelev, M. D. Val'kovskii, A. I. Popov, N.A. Chumaevskii, *Zhurnal Neogarnicheskoi Khimi*, **1991**, 36, 2210.
- [72] D. Fischer, R. Hoppe, *J. Alloys Compd.*, **1992**, 183, 187.

- [73] D. Fischer, R. Hoppe, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **1992**, 618, 59.
- [74] D. Fischer, R. Hoppe, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **1990**, 590, 7;  
D. Fischer, R. Hoppe, *Angew. Chem. (German Ed.)*, **1990**, 102, 835.
- [75] D. Fischer, R. Hoppe, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **1990**, 586, 106.
- [76] W. I. F. David, J. B. Goodenough, M. M. Thackeray, M. G. S. R. Thomas, *Rev. Chim. Miner.*, **1983**, 20, 636.
- [77] R. Hoppe, E. Seipp, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **1985**, 522, 33.
- [78] E. Seipp, R. Hoppe, *J. Less-Common Metals*, **1985**, 108, 279.
- [79] E. Seipp, R. Hoppe, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **1985**, 530, 117.
- [80] E. Seipp, R. Hoppe, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **1986**, 538, 123.
- [81] G. Brachtel, R. Hoppe, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **1978**, 438, 97.
- [82] E. Zintl, A. Harder, B. Dauth, *Zeitschrift für Elektrochemie*, **1934**, 40, 588; *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **1939**, 241, 281.
- [83] D. Trinschek, M. Jansen, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **1996**, 622, 245.
- [84] P. Amann, A. Möller, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **2002**, 628, 1756.
- [85] A. Möller, B. M. Sobotka, J. Baier, A. Freimuth, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **2002**, 628, 2705.
- [86] J. Birx, R. Hoppe, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **1990**, 588, 7
- [87] M. R. Churchill, K. N. Amoh, H. J. Wassermann, *Inorg. Chem.*, **1981**, 20, 1609.
- [88] E. Zintl, A. Harder, B. Dauth, *Zeitschrift für Elektrochemie*, **1934**, 40, 588; *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **1931**, 198, 88.
- [89] V. M. Goldschmidt, *Naturwissenschaften*, **1929**, 17, 134;  
C. T. Sims, C. M. Craighead, R. I. Jaffee, *Naturwissenschaften*, **1931**, 19, 575;  
R. J. Wasilewski, *Transactions of the Metallurgical Society of Aime*, **1961**, 221, 1081.
- [90] J. Lomenzo, H. Patterson, S. Strobridge, H. Engstrom, *Mol. Phys.*, **1980**, 40, 1401.
- [91] M. Wermuth, H. U. Güdel, *J. Phys.: Condens. Matter*, **2001**, 13, 9583.
- [92] M. Puselj, J. Bau, *J. Less-Common Met.*, **1974**, 37, 213.
- [93] R. Scholder, K. L. Huppert, P. P. Pfeiffer, *Angew. Chem.*, **1963**, 75, 375;  
R. Scholder, P. P. Pfeiffer, *Angew. Chem.*, **1963**, 75, 376;  
A. Atzesdorfer, K.-J. Range, *Zeitschrift für Naturforschung B*, **1995**, 50, 1417.
- [94] A. Chrétien, G. Duquenoy, *C. R. Acad. Sc. Paris*, **1969**, C 268, 509.
- [95] M. Trömel, H. Dolling, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **1975**, 411, 41.

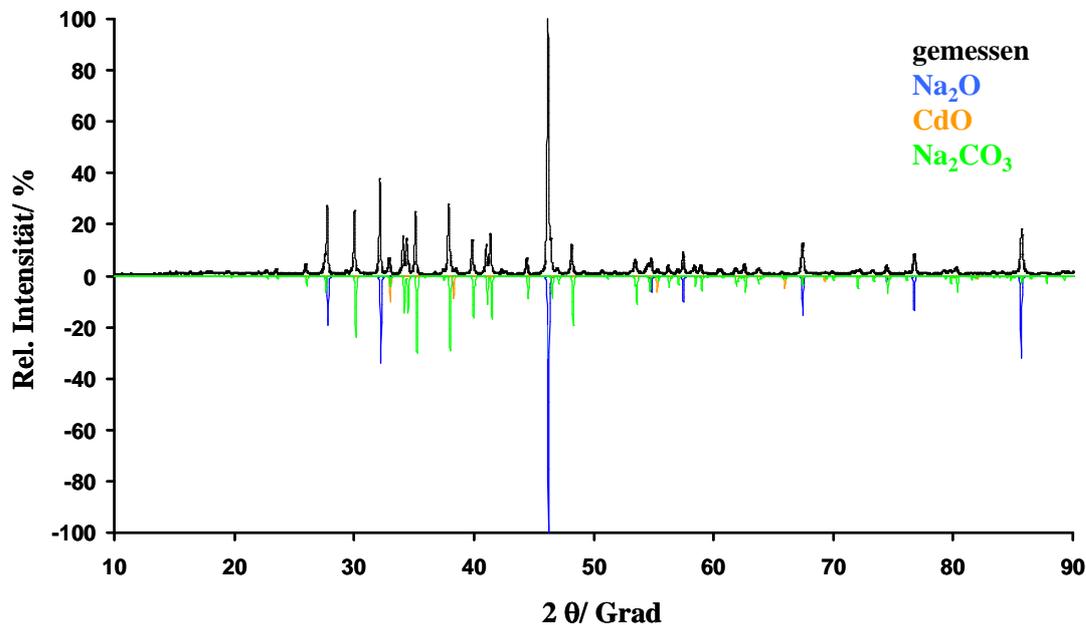
- [96] A. Chrétien, A. Deschanvres, W. Freundlich, *Bull. Soc. Chim. de France*, 1960, S. 482.
- [97] G. Baud, J.-P. Besse, R. Chevalier, M. Gasperin, *Mater. Chem. Phys.*, **1983**, 8, 93.
- [98] A. R. P. A. Smith, A. K. Cheetham, *J. Solid State Chem.*, **1979**, 30, 345.
- [99] J. M. Longo, A. W. Sleight, *Inorg. Chem.*, **1968**, 7, 108.  
N. L. Morrow, L. Katz, *Acta Cryst. B*, **1968**, 24, 1466.
- [100] K. A. Wilhelmi, E. Lagervall, R. Muller, *Acta Chem. Scand.*, **1970**, 8, 3406.
- [101] C. C. Torardi, A. W. Sleight, *J. Less-Common Met.*, **1986**, 116, 293.
- [102] W. Jeitschko, D. H. Heumannskämper, M. S. Schriewer-Pöttgen, U. Ch. Rodewald, *J. Solid State Chem.*, **1999**, 147, 218.
- [103] G. Weltschek, H. Paulus, H. Ehrenberg, H. Fuess, *J. Solid State Chem.*, **1997**, 132, 196.
- [104] K. D. Bronsema, J. L. de Boer, F. Jellinek, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **1986**, 540, 15.
- [105] L. O. Larsson, P. Kierkegaard, *Acta Chemica Scandinavica*, **1969**, 23, 2253.
- [106] I. Wentzell, H. Fuess, J. W. Bats, A. K. Cheetham, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **1985**, 528, 48.
- [107] H. Yamane, H. Takahashi, T. Kajiwara, M. Shimada, *Acta Cryst. B*, **2000**, 56, 1177.
- [108] H. Haas, M. Jansen, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **2001**, 627, 1949.
- [109] H. Haas, M. Jansen, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **2001**, 627, 755.
- [110] P. Amann, Dissertation, Köln **2001**.
- [111] W. Burow, R. Hoppe, *Naturwissenschaften*, **1980**, 67, 192.
- [112] W. Ruedorff, H. Becker, *Zeitschrift für Naturforschung, B*, **1954**, 9, 614.
- [113] M. Jansen, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **1975**, 417, 35.
- [114] H. Zentgraf, R. Hoppe, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **1980**, 462, 71.
- [115] R. Hoppe, K. Hestermann, F. Schenk, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **1969**, 367, 275.
- [116] W. Baur, E. Halwax, H. Voellenkle, *Monatshefte für Chemie und verwandte Teile anderer Wissenschaften*, **1986**, 117, 793.
- [117] N. Bukovec, I. Leban, R. Hoppe, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **1988**, 563, 79.
- [118] P. Amann, A. Möller, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **2001**, 627, 2571.
- [119] P. Amann, A. Möller, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **2003**, 629, 1643.
- [120] X. Liu, C. T. Prewitt, *Physics and Chemistry of Minerals*, **1990**, 17, 168.
- [121] J. Birx, R. Hoppe, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **1990**, 591, 67.
- [122] H. Rieck, R. Hoppe, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **1973**, 400, 311.
- [123] W. Losert, R. Hoppe, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **1985**, 524, 7.

- [124] A. Möller, P. Amann, V. Kataev, N. Schittner, *Publikation in Vorbereitung*.
- [125] B. A. Wechsler, D. H. Lindsey, C. T. Prewitt, *American Mineralogist*, **1984**, 69, 754.
- [126] C. O. Areau, E. G. Diaz, J. M. R. Gonzales, M. A. V. Garcia, *J. Solid State Chem.*, **1988**, 77, 275.
- [127] E. Zintl, A. Harder, B. Dauth, *Zeitschrift für Elektrochemie*, **1934**, 40, 588; *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **1931**, 198, 88.
- [128] R. Hoppe, B. Schepers, H. J. Roehrborn, E. Vielhaber, ; *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1965**, 339, 130.
- [129] J. Kissel, R. Hoppe, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **1990**, 582, 103.
- [130] H. Seki, N. Ishizawa, N. Mizutami, M. Kato, *Yogyo Kyokai Shi (= Journal of the Ceramic Assoc. Of Japan)*, **1984**, 92, 219.
- [131] A. A. Belik, A. B. Bykov, I. A. Verin, A. M. Golubev, A. K. Ivanov-Shits, A. V. Nistyuk, *Kristallografiya*, **2000**, 45, 982.
- [132] E. A. Owen, G. I. Williams, *Journal of Scientific Instruments*, **1954**, 31, 49.
- [133] J. Darriet, J. Galy, *Bulletin de la Societe Francaise de Mineralogie et de Cristallographie*, **1974**, 97, 3.
- [134] R. Kohlhaas, P. Duenner, N. Schmitz-Pranghe, *Z. für Angew. Phys.*, **1967**, 23, 245.
- [135] G. Brachtel, R. Hoppe, *Naturwissenschaften*, **1977**, 64, 272.
- [136] E. Vielhaber, R. Hoppe, *Rev. Chim. Miner.*, **1969**, 6, 169.
- [137] M. Jansen, R. Hoppe, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **1974**, 408, 104.
- [138] R. Hoppe, E. Scheld, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **1987**, 546, 137.
- [139] K. Ojima, Y. Nishihata, A. Sawada, *Acta Cryst. B*, **1995**, 51, 287.
- [140] H. E. Swanson, E. Tatge, *Acta Cryst.*, **1954**, 7, 464.
- [141] H. Jacobs, J. Kuckelkorn, T. Tacke, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **1985**, 531, 119.
- [142] F. Bernhardt, R. Hoppe, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **1994**, 620, 586.
- [143] H. J. Weber, M. Schulz, S. Schmitz, J. Granzin, H. Siegert, *Journal of Physics: Condensed Matter*, **1989**, 1, 8543.
- [144] Y. Idemoto, J. W. jr. Ricardson, N. Koura, S. Kohara, C.-K- Loong, *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, **1998**, 59, 363.
- [145] H. Jacobs, J. Kuckelkorn, T. Tacke, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **1985**, 531, 119.
- [146] H. Taguchi, *Solid State Communications*, **1998**, 108(9), 635.
- [147] H. Erhardt, H. Schweer, H. Seidel, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **1980**, 462, 185.
- [148] H. Klassen, R. Hoppe, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **1982**, 485, 92.
- [149] W. Losert, R. Hoppe, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **1985**, 524, 7.

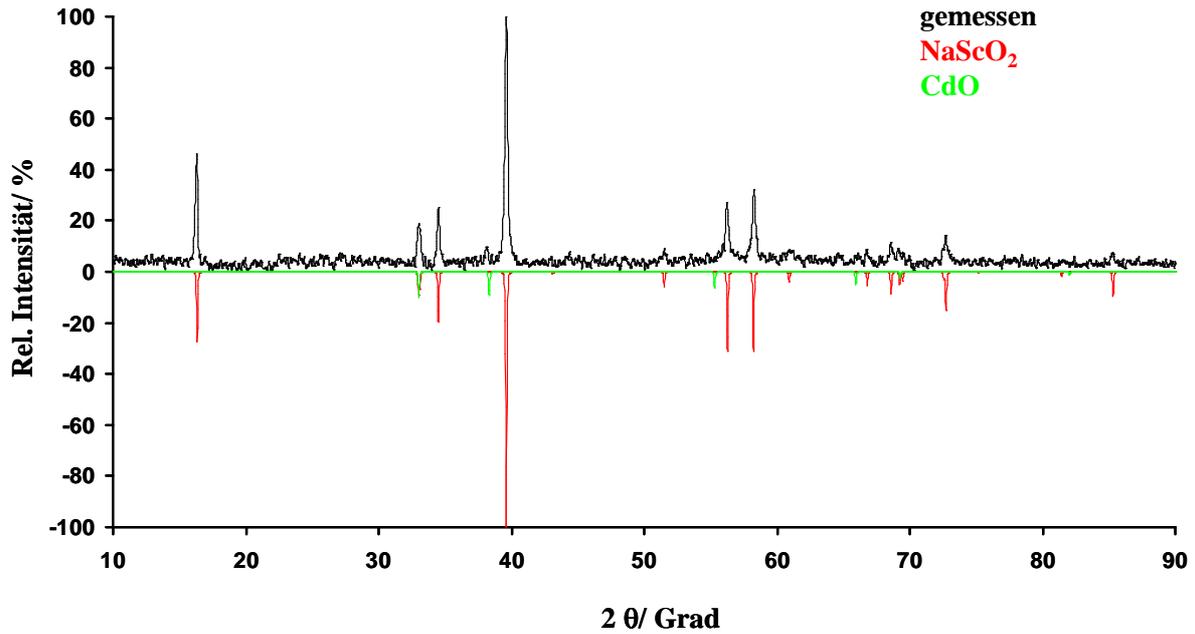
- [150] S. Sasaki, K. Fujino, Y. Takeuchi, R. Sadanaga, *Acta Cryst. A*, **1980**, *36*, 904.
- [151] H. E. Swanson, N. T. Gilfrich, G. M. Ugrinic, *US National Bureau of Standards Circular*, **1955**, *539*, 5.
- [152] A. Bartos, K. P. Loeb, M. Uhrmacher, D. Wiarda, *Acta Cryst. B*, **1993**, *49*, 165.



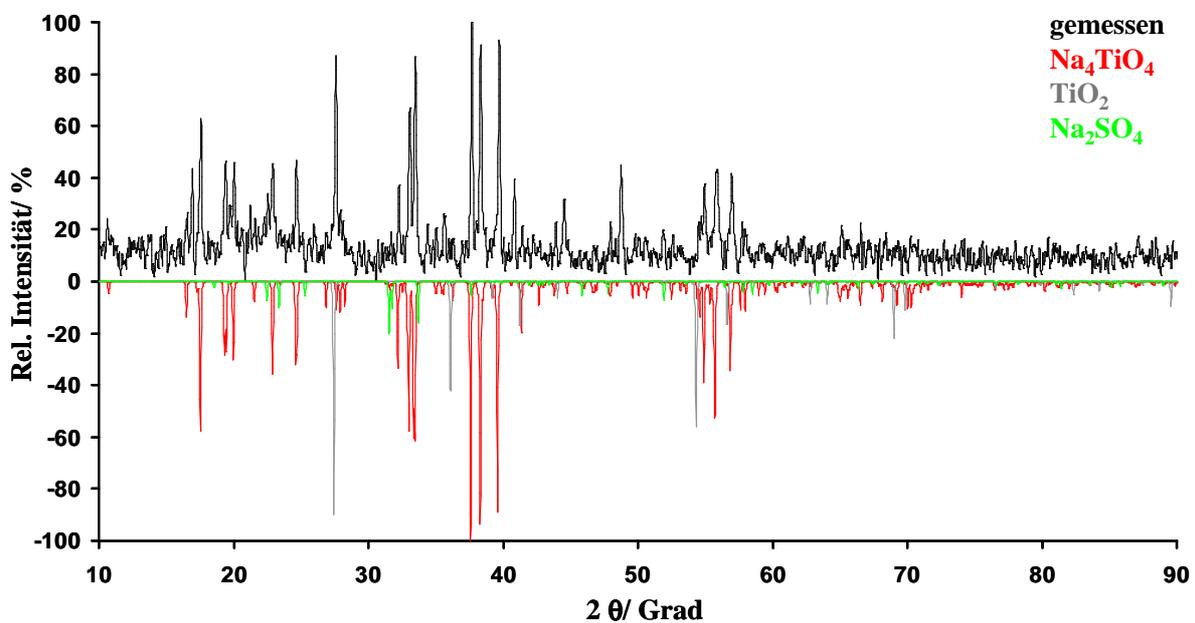
**Abb. A1** Vergleich des aufgenommenen Pulverdiffraktogramms (Cu K $\alpha$ -Strahlung) der Umsetzung Na<sub>2</sub>O/ CdO/ Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>/ Sc, molares Verhältnis 3: 1: 2: Sc-Stücke, T = 600°C, mit den aus Einkristalldaten simulierten Diffraktogrammen von Na<sub>2</sub>O [127], NaScO<sub>2</sub> [128], Na<sub>6</sub>O(SO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> [108] und Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> [39].



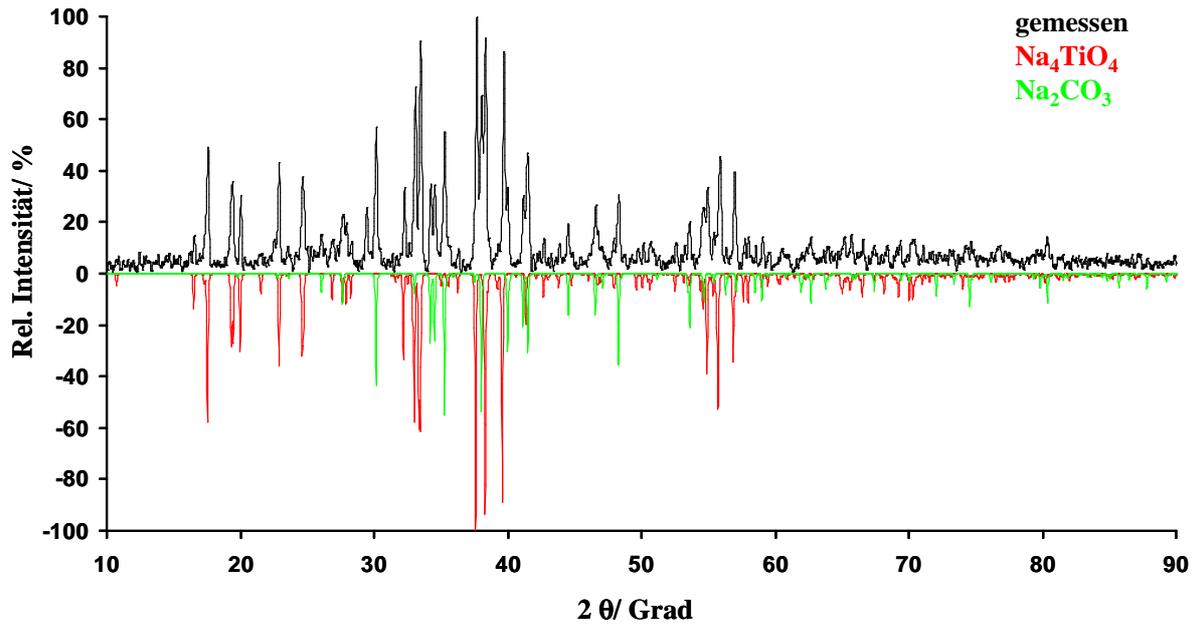
**Abb. A2** Vergleich des gemessenen Pulverdiffraktogramms (Cu K $\alpha$ -Strahlung) der Umsetzung Na<sub>2</sub>O/ CdO/ Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>/ Sc, molares Verhältnis 3: 1: 2: Sc-Stücke, T = 550°C, mit aus Einkristalldaten simulierten Diffraktogrammen von Na<sub>2</sub>O [127] und Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> [58].



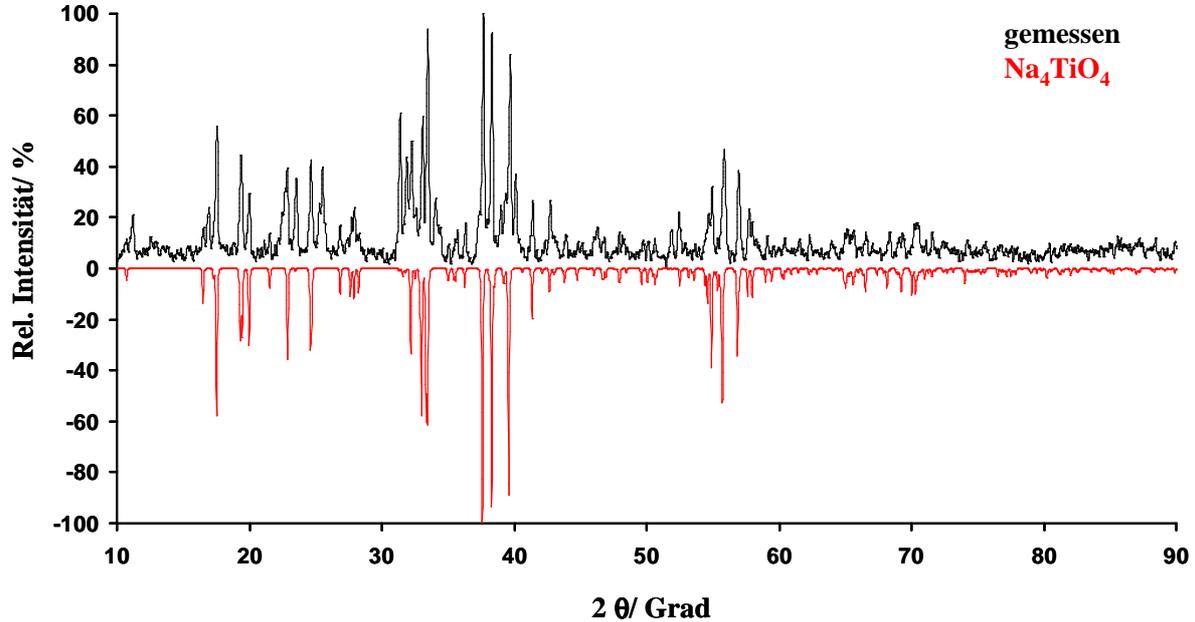
**Abb. A3** Vergleich des aufgenommenen Pulverdiffraktogrammes (Cu K $\alpha$ -Strahlung) der Umsetzung Na<sub>2</sub>O/ CdO/ NaOH/ Sc, molares Verhältnis 3: 1: 4: Sc-Stücke, T = 600°C mit den aus Einkristalldaten simulierten Diffraktogrammen von NaScO<sub>2</sub> [128] und CdO [64].



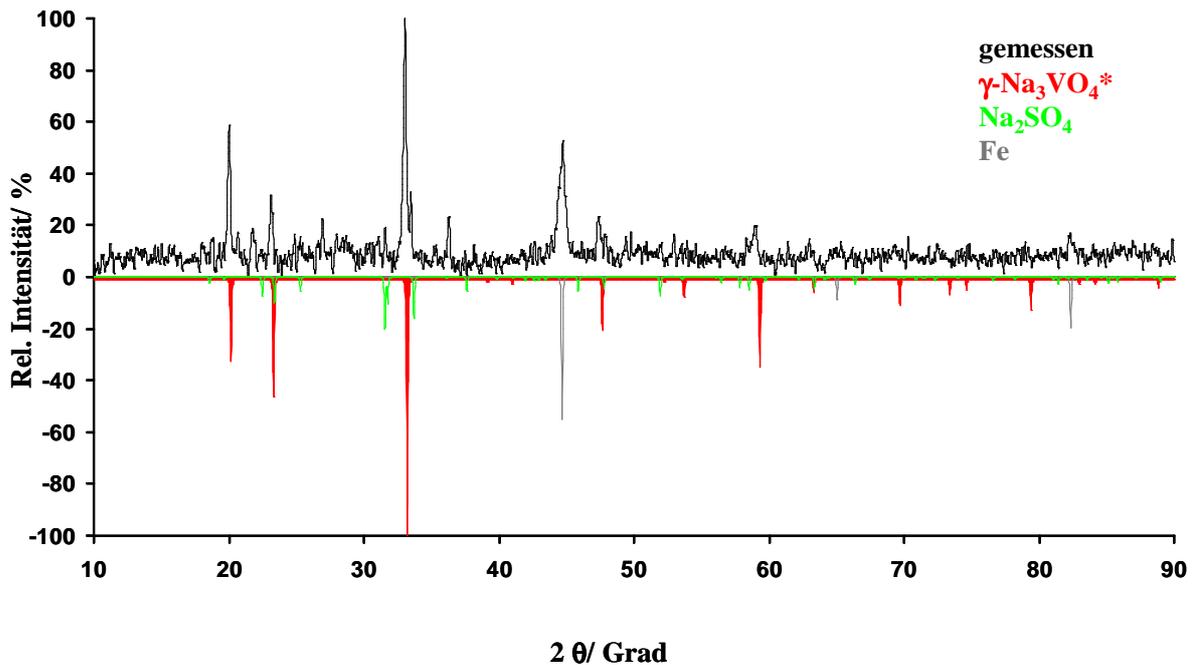
**Abb. A4** Gemessenes Pulverdiffraktogramm (Cu K $\alpha$ -Strahlung) der Produkte von Na<sub>2</sub>O/ CdO/ Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>/ Ti, molares Verhältnis 3: 1: 2: Ti-Blech, T = 600°C, mit aus Einkristalldaten simulierten Diffraktogrammen von Na<sub>4</sub>TiO<sub>4</sub> [129], TiO<sub>2</sub> [130] und Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> [39].



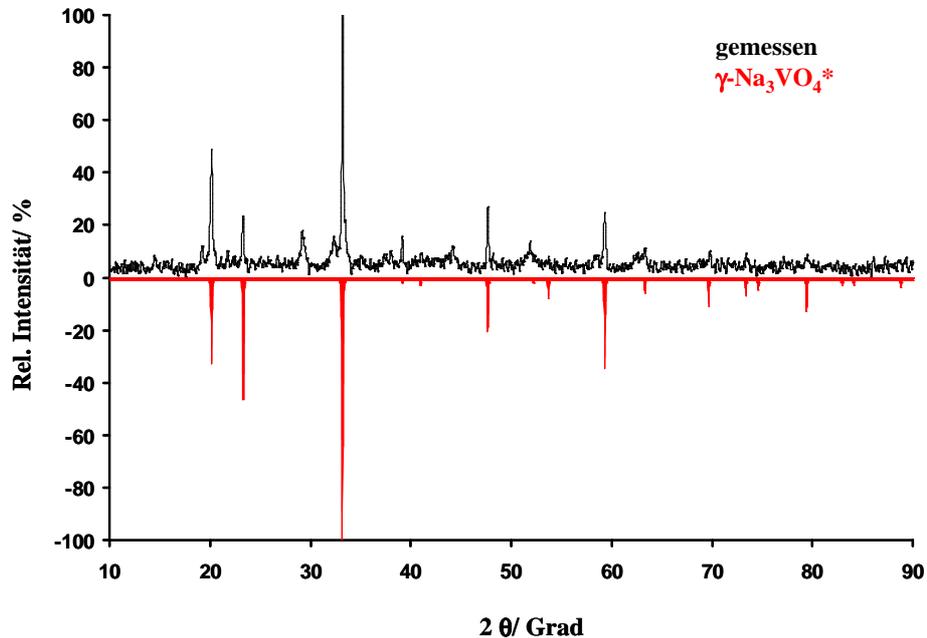
**Abb. A5** Vergleich des gemessenen Pulverdiffraktogrammes (Cu K $\alpha$ -Strahlung) der Produkte aus Na<sub>2</sub>O/ CdO/ Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>/ Ti, molares Verhältnis 3: 1: 2: Ti-Blech, T = 600°C, mit aus Einkristalldaten simulierten Diffraktogrammen von Na<sub>4</sub>TiO<sub>4</sub> [129] und Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> [58].



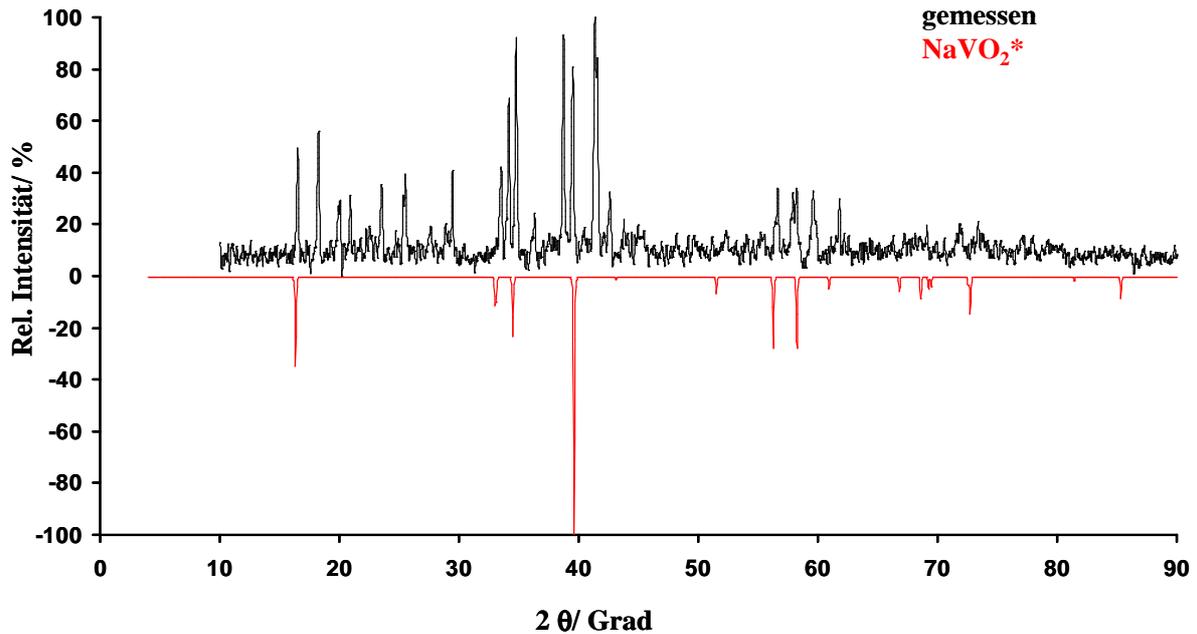
**Abb. A6** Vergleich des aufgenommenen Pulverdiffraktogrammes (Cu K $\alpha$ -Strahlung) der Produkte der Umsetzung Na<sub>2</sub>O/ CdO/ NaOH/ Ti, molares Verhältnis 3: 1: 4/ Ti-Blech, T = 600°C, mit dem aus Einkristalldaten simulierten Diffraktogramm von Na<sub>4</sub>TiO<sub>4</sub> [129].



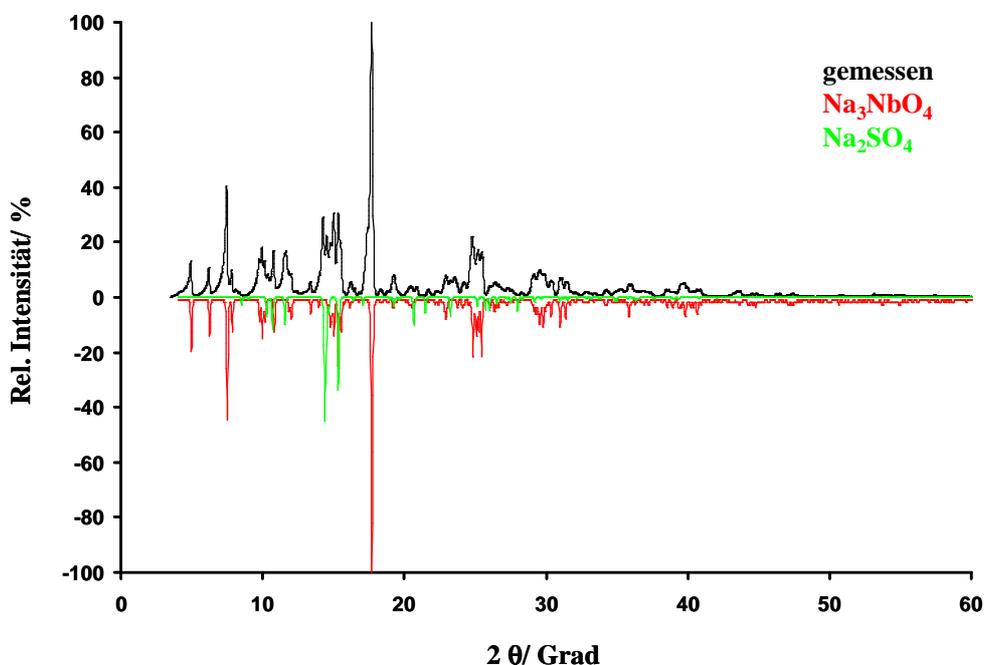
**Abb. A7** Vergleich des Pulverdiffraktogrammes (Cu  $K\alpha$ -Strahlung) der Produkte der Umsetzung  $\text{Na}_2\text{O}/\text{CdO}/\text{Na}_2\text{SO}_4/\text{V}$ , molares Verhältnis 3: 1: 2: 1,  $T = 600^\circ\text{C}$ , mit einem auf der Grundlage der isotypen Verbindung  $\text{Na}_3\text{PO}_4$  [131] unter Gitterkonstantenverfeinerung simulierten Diffraktogramm von  $\gamma\text{-Na}_3\text{VO}_4$ , und mit aus Einkristalldaten simulierten Diffraktogrammen von  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  [39] und Fe [132].



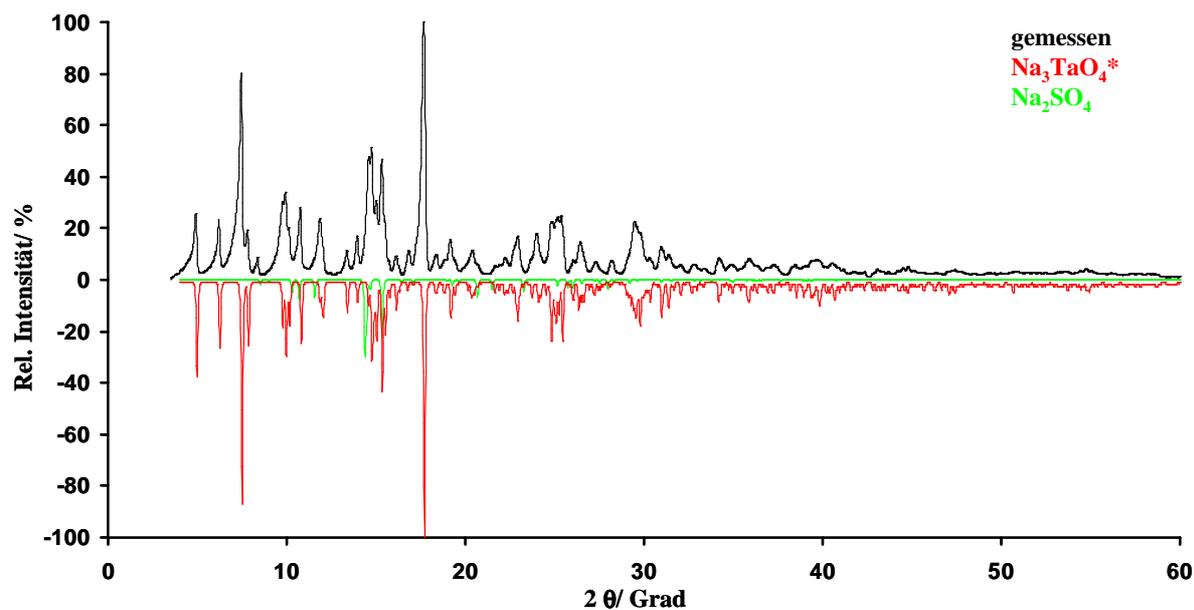
**Abb. A8** Vergleich des aufgenommenen Pulverdiffraktogrammes (Cu  $K\alpha$ -Strahlung) der Umsetzung  $3\text{Na}_2\text{O} + 2\text{Na}_2\text{CO}_3 + \text{CdO} + \text{V}$ ,  $T = 600^\circ\text{C}$ , mit einem auf der Grundlage der isotypen Verbindung  $\text{Na}_3\text{PO}_4$  [131] unter Gitterkonstantenverfeinerung simulierten Diffraktogramm von  $\gamma\text{-Na}_3\text{VO}_4$ , und mit einem aus Einkristalldaten simulierten Diffraktogramm von  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  [58].



**Abb. A9** Vergleich des gemessenen Pulverdiffraktogrammes (Cu K $\alpha$ -Strahlung) des Ansatzes Na<sub>2</sub>O/ CdO/ NaOH/ V, molares Verhältnis 3: 1: 2: 1, T = bei 600°C, mit einem auf der Grundlage der isotypen Verbindung NaScO<sub>2</sub> [128] unter Gitterkonstantenverfeinerung simulierten Diffraktogramm von NaVO<sub>2</sub>. Weitere Reflexe konnten nicht zugeordnet werden, NaOH und Na<sub>x</sub>CdO<sub>y</sub> aber ausgeschlossen werden.



**Abb. A10** Vergleich des aufgenommenen Pulverdiffraktogrammes (Mo K $\alpha$ -Strahlung) der Umsetzung Na<sub>2</sub>O/ CdO/ Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>/ Nb, molares Verhältnis 3: 1: 2: 1, T = 700°C, mit aus Einkristalldaten simulierten Diffraktogrammen von Na<sub>3</sub>NbO<sub>4</sub> [133] und Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> [39].

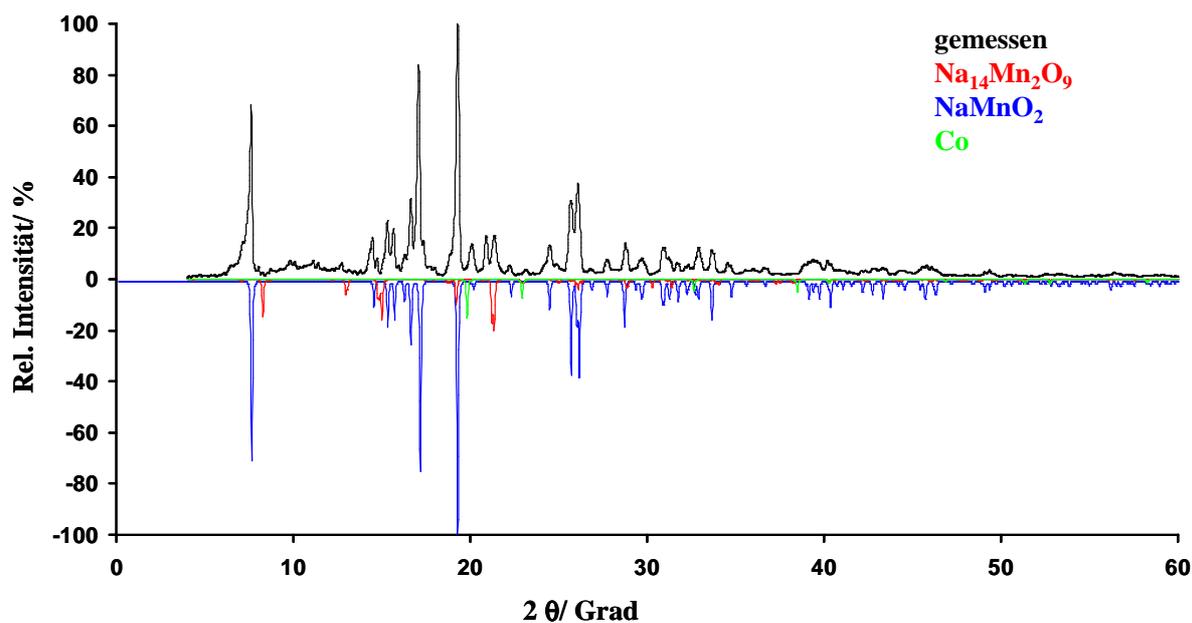


**Abb. A11** Vergleich des gemessenen Pulverdiffraktogrammes (Mo  $K\alpha$ -Strahlung) der Produkte der Umsetzung  $\text{Na}_2\text{O}/\text{CdO}/\text{Na}_2\text{SO}_4/\text{Ta}$ , molares Verhältnis 3: 1: 2: 1,  $T = 700^\circ\text{C}$  mit einem auf der Grundlage der isotypen Verbindung  $\text{Na}_3\text{NbO}_4$  [133] unter Gitterkonstantenverfeinerung simulierten Diffraktogramm von  $\text{Na}_3\text{TaO}_4$  und einem aus Einkristalldaten simulierten Diffraktogramm von  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  [39].

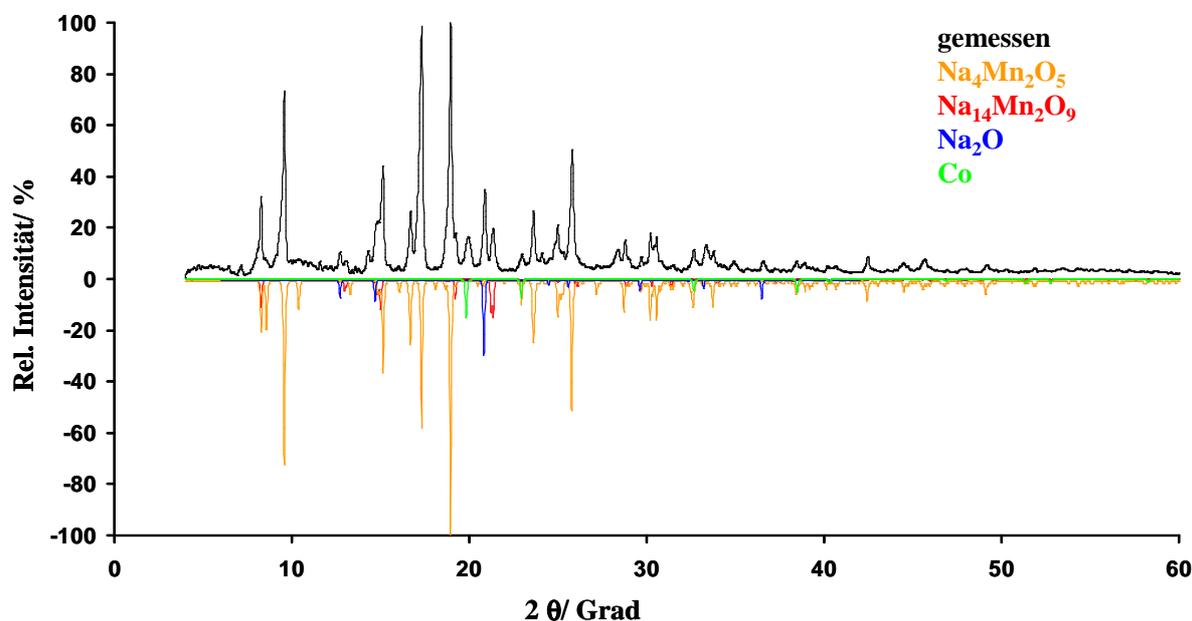
**Tabelle A1**

Gitterkonstanten und Winkel von einkristallin bekannten Verbindungen im Vergleich zu aus den Pulverdaten verfeinerten Werten (Standardabweichung in Klammern) isotyper Verbindungen.

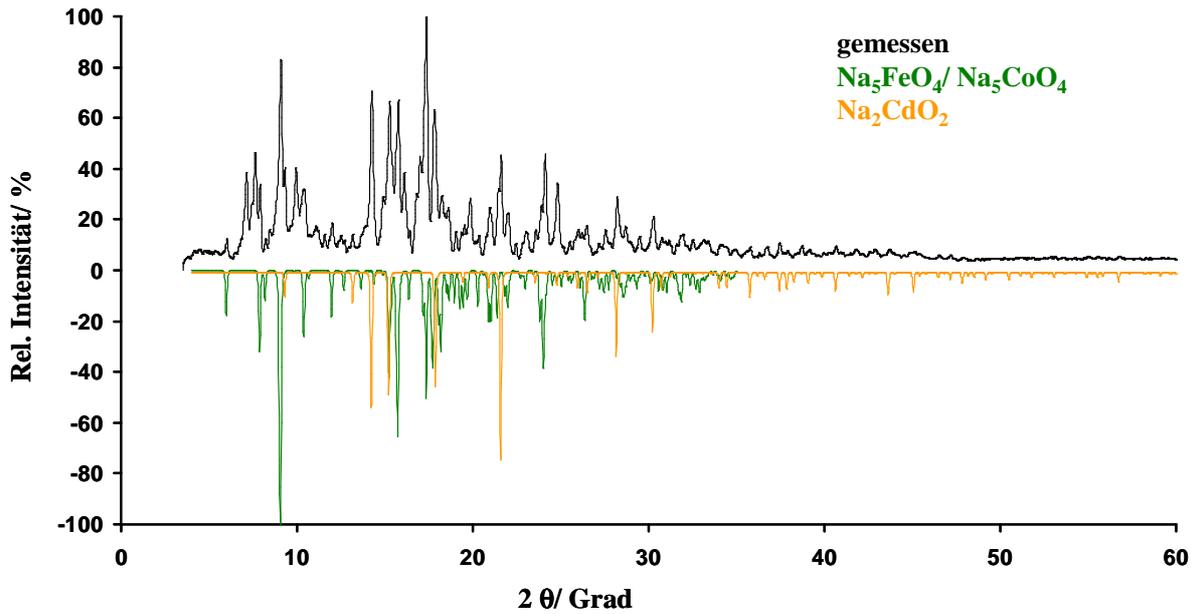
	$\text{NaVO}_2^*$	$\text{NaScO}_2$ [128]	$\text{Na}_3\text{TaO}_4^*$	$\text{Na}_3\text{NbO}_4$ [133]	$\gamma\text{-Na}_3\text{VO}_4^*$	$\text{Na}_3\text{PO}_4$ [131]
Raumgruppe	R-3m	R-3m	C2/m	C2/m	Fm-3m	Fm-3m
a/ pm	317,99(1)	316,6	1113,2(5)	1112,6	762,595(4)	742,4
b/ pm	317,99(1)	316,6	1298,0(5)	1298,8	762,595(4)	742,4
c/ pm	1627,18(6)	1626,9	574,7(2)	574,6	762,595(4)	742,4
$\alpha$ / Grad	90	90	90	90	90	90
$\beta$ / Grad	90	90	109,32(3)	109,41	90	90
$\gamma$ / Grad	120	120	90	90	90	90



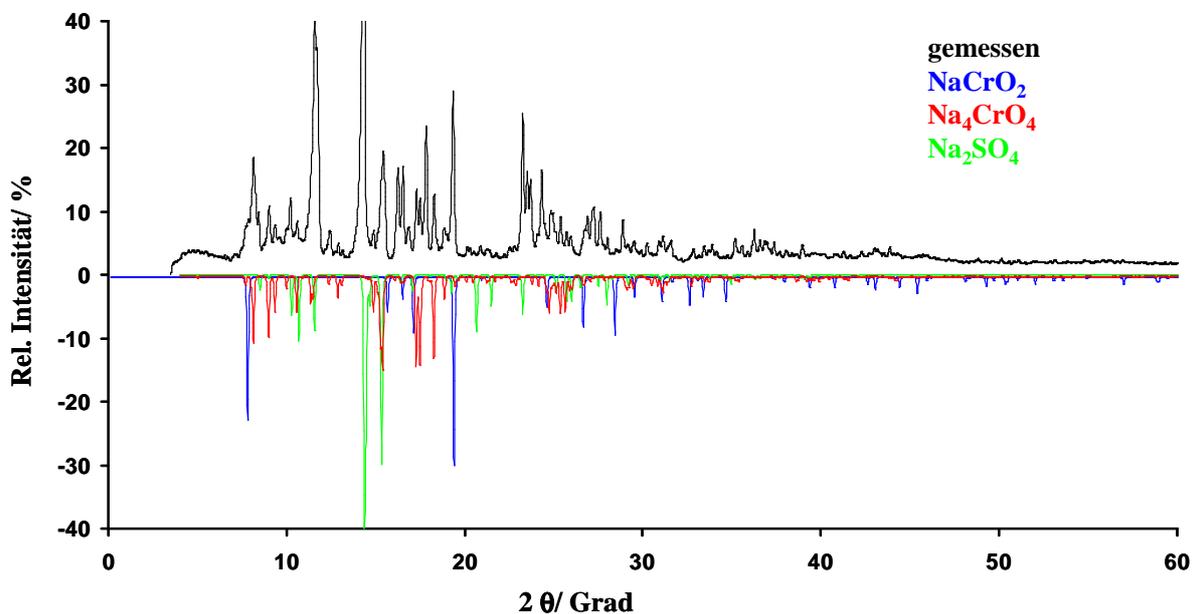
**Abb. B1** Vergleich des aufgenommenen Pulverdiffraktogrammes (Mo  $K\alpha$ -Strahlung) der Umsetzung Co/ Mn/ CdO/  $\text{Na}_2\text{O}$ , molares Verhältnis 2: 2: 7: 5,  $T = 600^\circ\text{C}$ , mit aus Einkristalldaten simulierten Diffraktogrammen von  $\text{NaMnO}_2$  [69],  $\text{Na}_{14}\text{Mn}_2\text{O}_9$  [81] und Co [134].



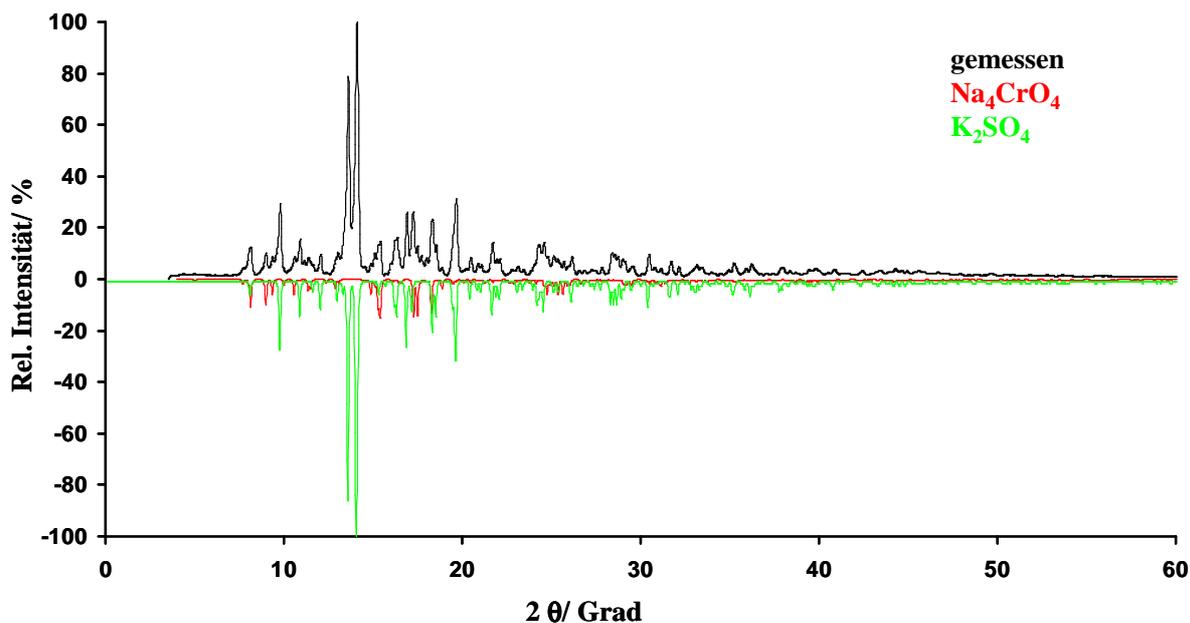
**Abb. B2** Vergleich des aufgenommenen Pulverdiffraktogramms (Mo  $K\alpha$ -Strahlung) der Umsetzung Co/ Mn/ CdO/  $\text{Na}_2\text{O}$ , molares Verhältnis 1: 3: 4: 5,  $T = 700^\circ\text{C}$ , mit aus Einkristalldaten simulierten Diffraktogrammen von  $\text{Na}_4\text{Mn}_2\text{O}_5$  [135],  $\text{Na}_{14}\text{Mn}_2\text{O}_9$  [81],  $\text{Na}_2\text{O}$  [127] und Co [134].



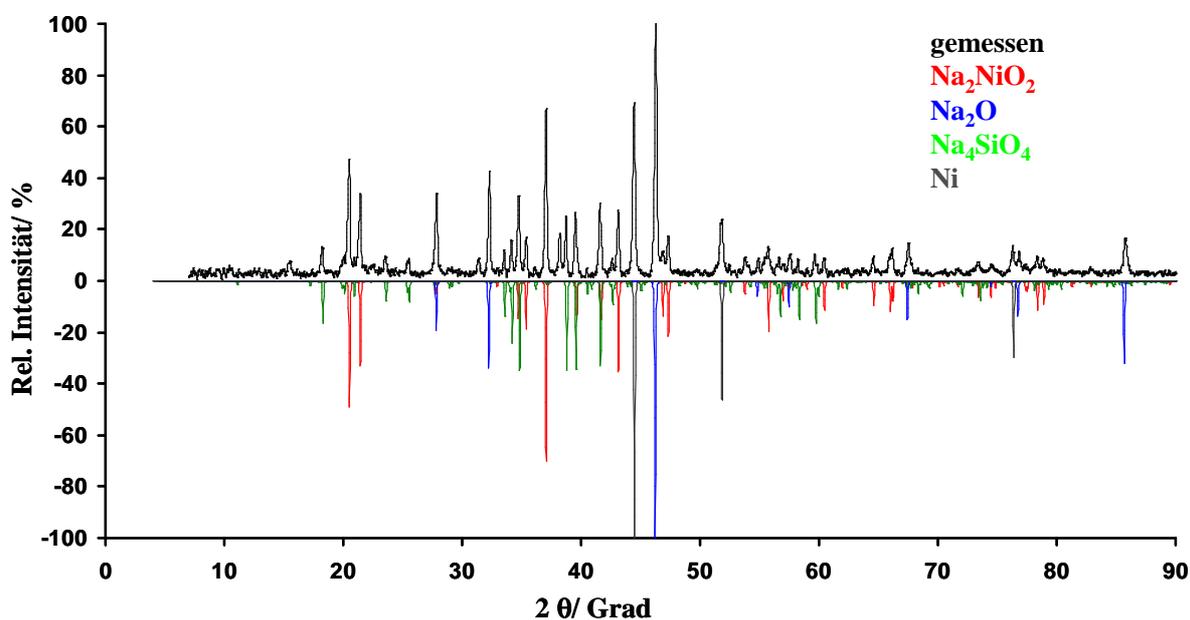
**Abb. B3** Vergleich des aufgenommenen Pulverdiffraktogrammes (Mo K $\alpha$ -Strahlung) der Umsetzung Co/ Fe/ CdO/ Na<sub>2</sub>O, molares Verhältnis 2: 2: 5: 9, T = 700°C, mit aus Einkristalldaten simulierten Diffraktogrammen von Na<sub>5</sub>FeO<sub>4</sub> [50] (isotyp mit Na<sub>5</sub>CoO<sub>4</sub> [111]) und Na<sub>2</sub>CdO<sub>2</sub> [136].



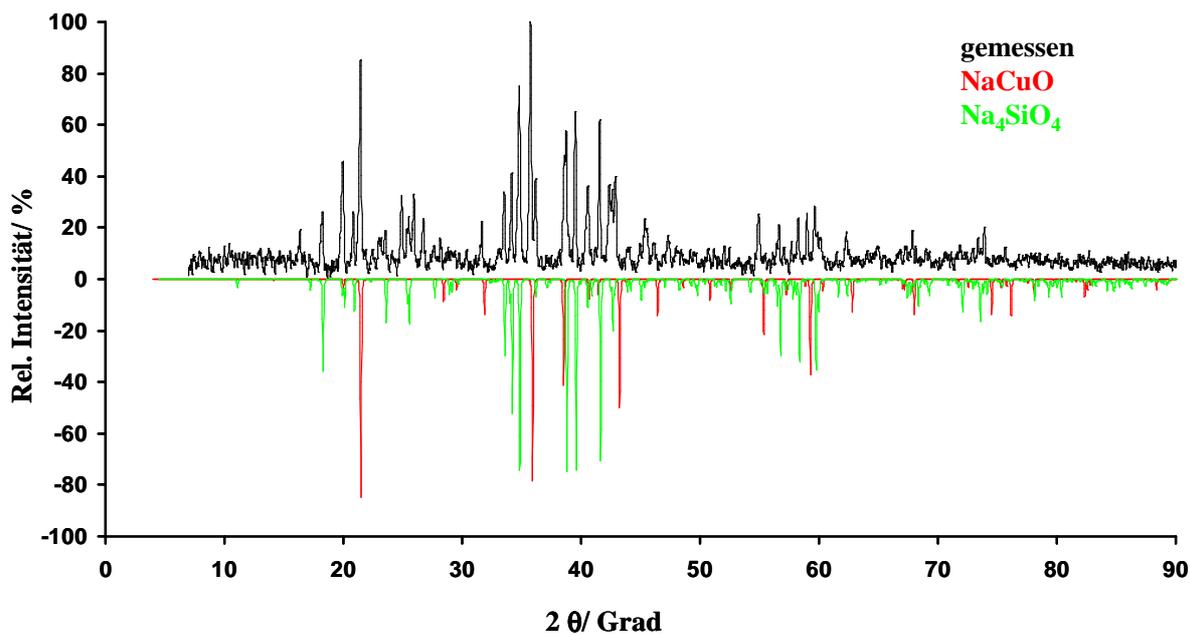
**Abb. B4** Vergleich des aufgenommenen Pulverdiffraktogrammes (Mo K $\alpha$ -Strahlung) der Umsetzung gemäß Co/ Cr/ CdO/ Na<sub>2</sub>O/ Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, molares Verhältnis 1: 1: 2: 6: 4, T = 700°C, mit aus Einkristalldaten simulierten Diffraktogrammen von NaCoO<sub>2</sub> [137] (isotyp mit NaCrO<sub>2</sub> [112]), Na<sub>4</sub>CrO<sub>4</sub> [138] und Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> [39].



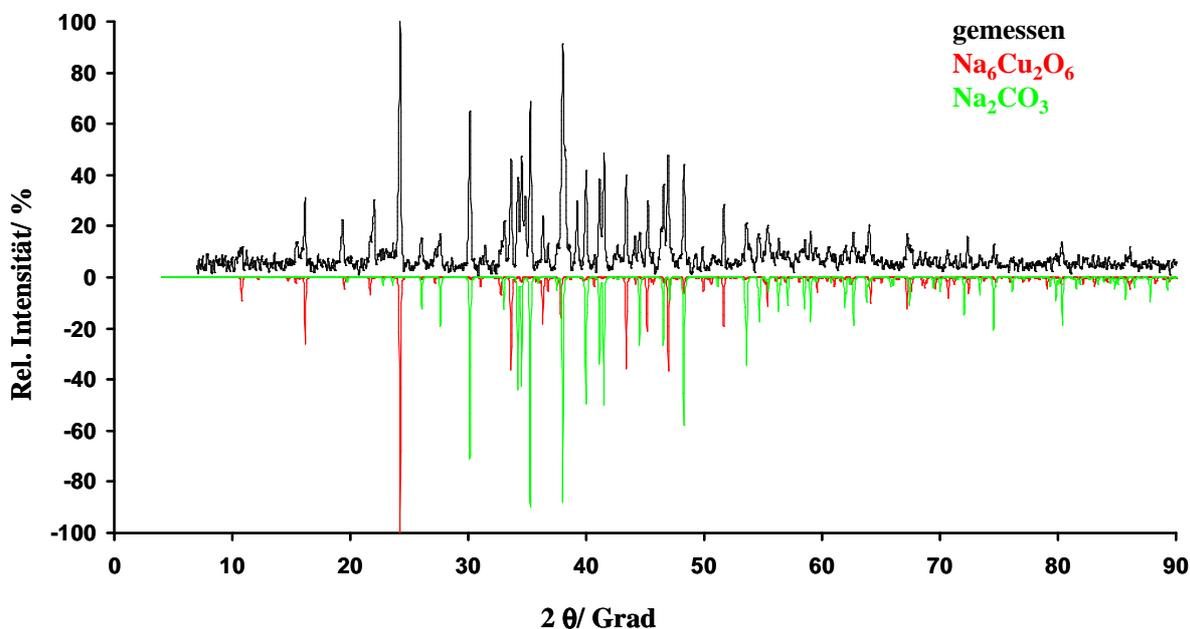
**Abb. B5** Vergleich des aufgenommenen Pulverdiffraktogrammes (Mo  $K\alpha$ -Strahlung) der Umsetzung gemäß Co/ Cr/ CdO/  $\text{Na}_2\text{O}$ /  $\text{K}_2\text{SO}_4$ , molares Verhältnis 1: 1: 2: 6: 4,  $T = 700^\circ\text{C}$ , mit aus Einkristalldaten simulierten Diffraktogrammen von  $\text{Na}_4\text{CrO}_4$  [138] und  $\text{K}_2\text{SO}_4$  [139].



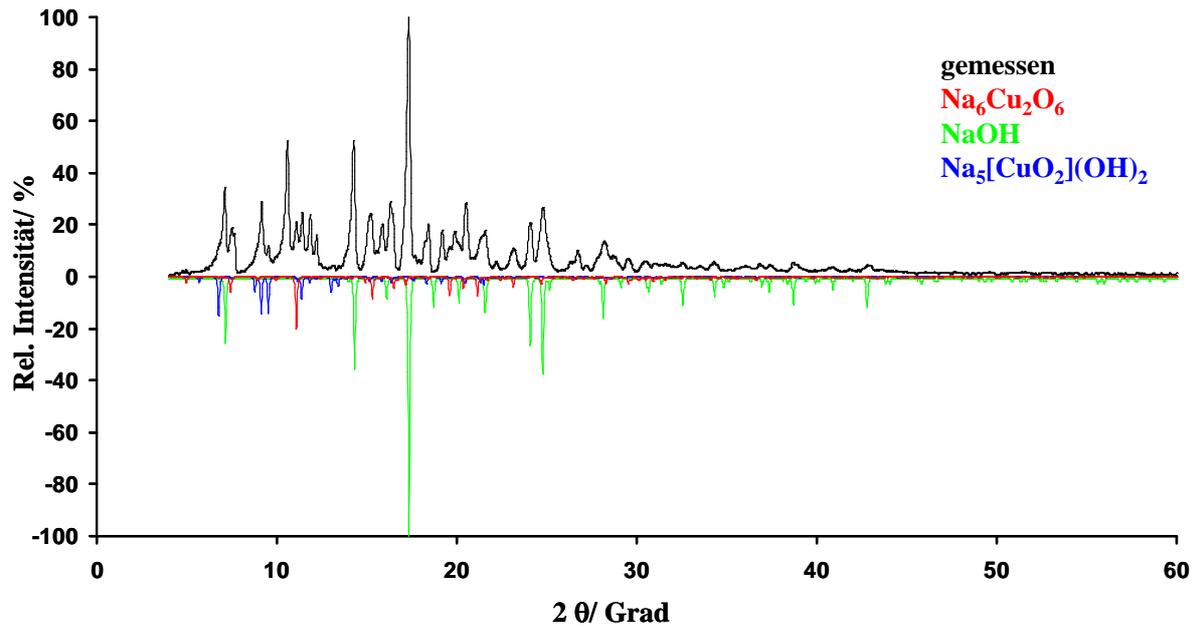
**Abb. B6** Vergleich des aufgenommenen Pulverdiffraktogrammes (Cu  $K\alpha$ -Strahlung) der Umsetzung  $\text{Na}_2\text{O}$ / CdO/  $\text{SiO}_2$ / Ni, molares Verhältnis 7: 1: 1: 2,  $T = 600^\circ\text{C}$  mit aus Einkristalldaten simulierten Diffraktogrammen von  $\text{Na}_2\text{NiO}_2$  [114],  $\text{Na}_4\text{SiO}_4$  [116],  $\text{Na}_2\text{O}$  [127] und Ni [140].



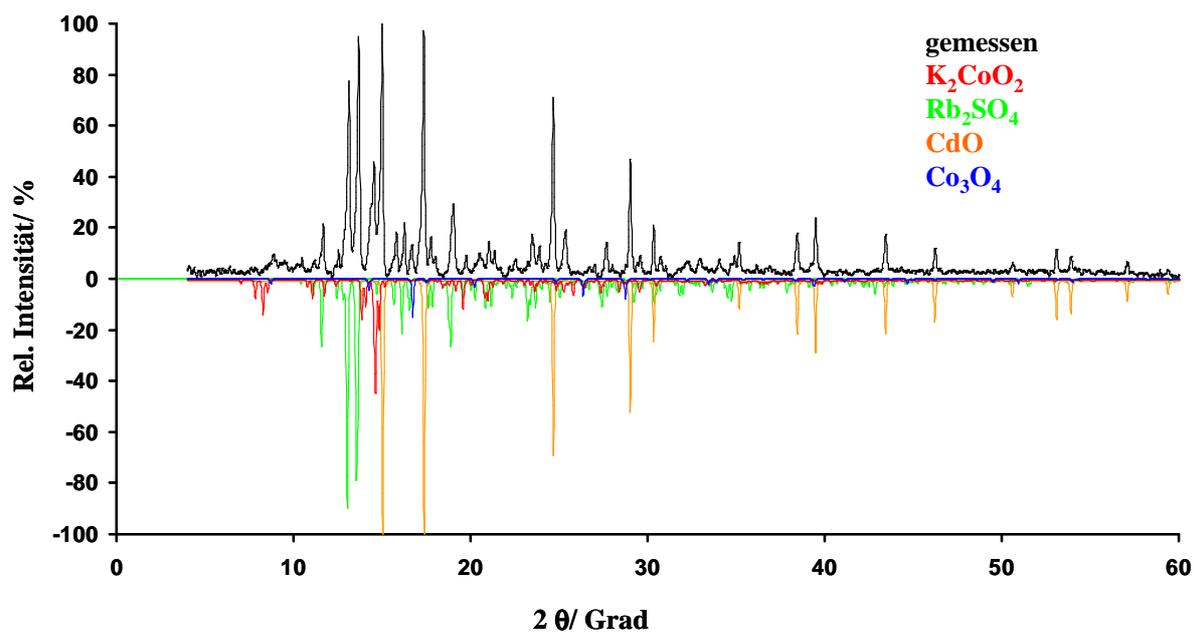
**Abb. B7** Vergleich des aufgenommenen Pulverdiffraktogrammes (Cu K $\alpha$ -Strahlung) der Umsetzung Na<sub>2</sub>O/ Cu<sub>2</sub>O/ SiO<sub>2</sub>, molares Verhältnis 7: 1: 1, T = 600°C, mit aus Einkristalldaten simulierten Diffraktogrammen von NaCuO [115] und Na<sub>4</sub>SiO<sub>4</sub> [116].



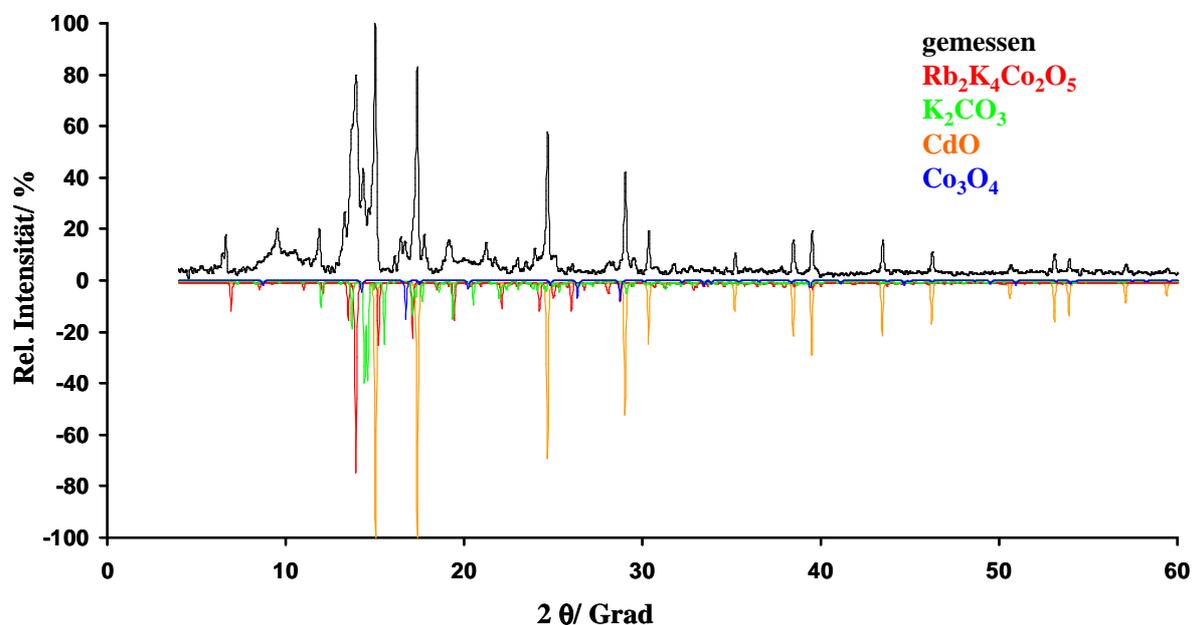
**Abb. B8** Vergleich des aufgenommenen Pulverdiffraktogrammes (Cu K $\alpha$ -Strahlung) der Umsetzung CuO/ Na<sub>2</sub>O/ Na<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/ Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, molares Verhältnis 2: 4: 1: 6, T = 550°C, mit aus Einkristalldaten simulierten Diffraktogrammen von Na<sub>6</sub>Cu<sub>2</sub>O<sub>6</sub> [117] und Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> [58].



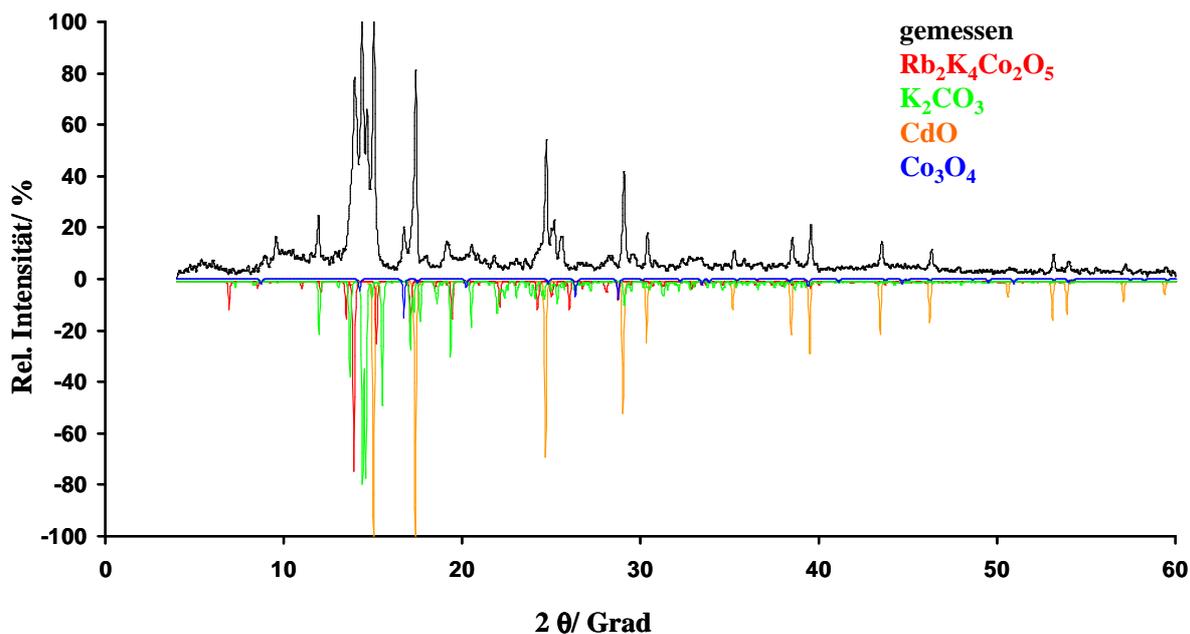
**Abb. B9** Vergleich des aufgenommenen Pulverdiffraktogrammes (Cu  $K\alpha$ -Strahlung) der Umsetzung gemäß  $\text{CuO}/\text{Na}_2\text{O}/\text{Na}_2\text{O}_2/\text{NaOH}$ , molares Verhältnis 2: 4: 1: 12,  $T = 550^\circ\text{C}$ , mit aus Einkristalldaten simulierten Diffraktogrammen von  $\text{Na}_6\text{Cu}_2\text{O}_6$  [117],  $\text{Na}_5[\text{CuO}_2](\text{OH})_2$  [118] und  $\text{NaOH}$  [141].



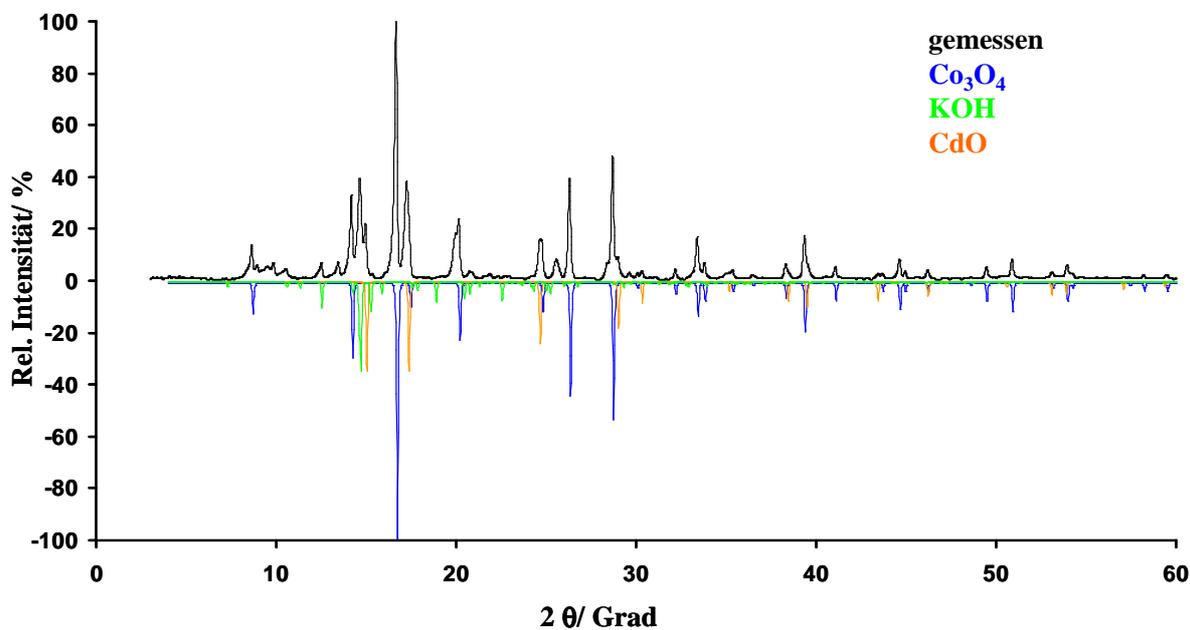
**Abb. C1** Vergleich des aufgenommenen Pulverdiffraktogramms (Mo  $K\alpha$ -Strahlung) der Umsetzung  $Rb_2O/ CdO/ K_2SO_4/ Co$ , molares Verhältnis 3: 1: 2: 1,  $T = 600^\circ C$  mit aus Einkristalldaten simulierten Diffraktogrammen von  $K_2CoO_2$  [142],  $Rb_2SO_4$  [143],  $Co_3O_4$  [120] und  $CdO$  [64].



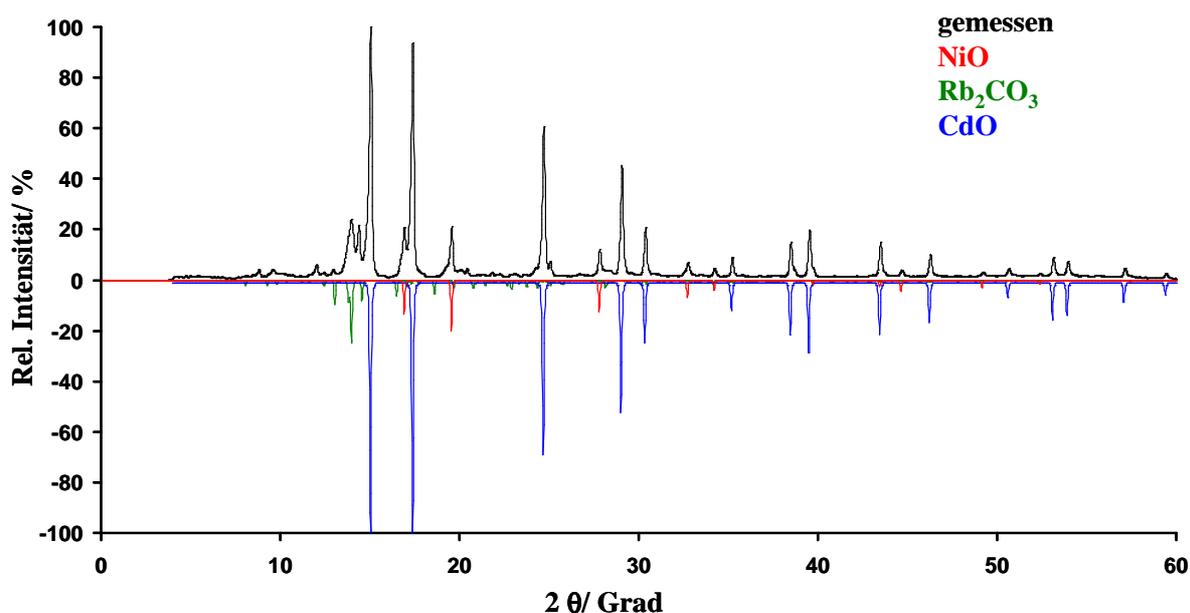
**Abb. C2** Vergleich des aufgenommenen Pulverdiffraktogramms (Mo  $K\alpha$ -Strahlung) der Umsetzung  $Rb_2O/ CdO/ K_2CO_3/ Co$ , molares Verhältnis 3: 1: 2: 1,  $T = 600^\circ C$  mit den aus Einkristalldaten simulierten Diffraktogrammen von  $Rb_2K_4Co_2O_5$  [121],  $K_2CO_3$  [144],  $Co_3O_4$  [120] und  $CdO$  [64].



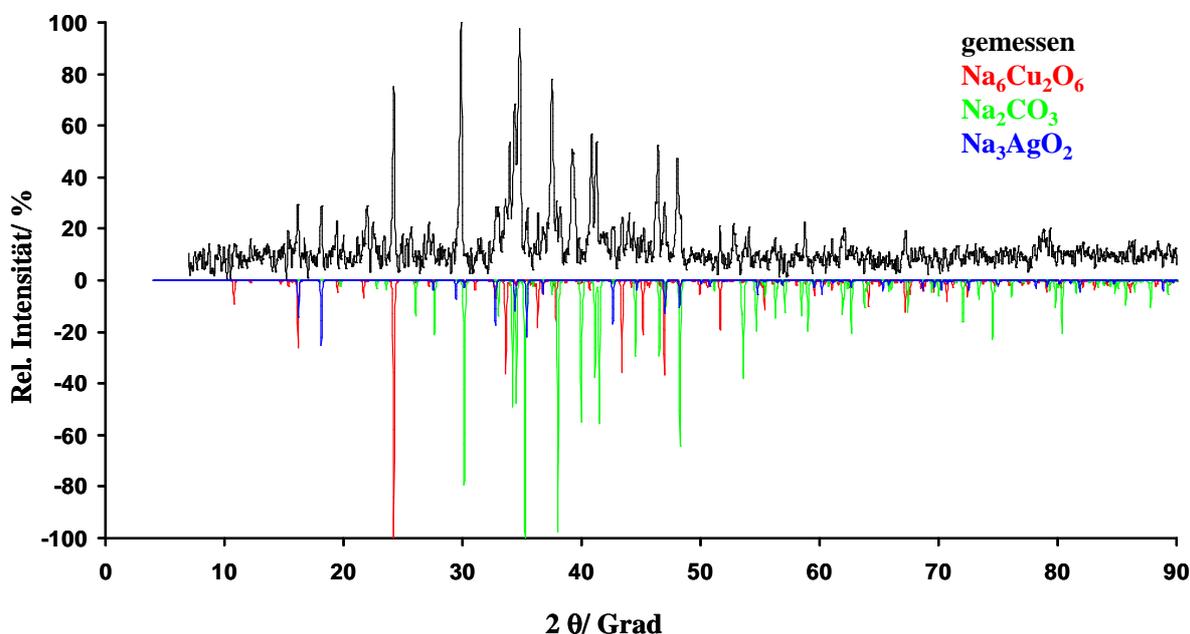
**Abb. C3** Vergleich des aufgenommenen Pulverdiffraktogramms (Mo  $K\alpha$ -Strahlung) der Umsetzung  $\text{Rb}_2\text{O}/\text{CdO}/\text{K}_2\text{CO}_3/\text{Co}$ , molares Verhältnis 3: 1: 2: 1,  $T = 700^\circ\text{C}$  mit den aus Einkristalldaten simulierten Diffraktogrammen von  $\text{Rb}_2\text{K}_4\text{Co}_2\text{O}_5$  [121],  $\text{K}_2\text{CO}_3$  [144],  $\text{Co}_3\text{O}_4$  [120] und  $\text{CdO}$  [64].



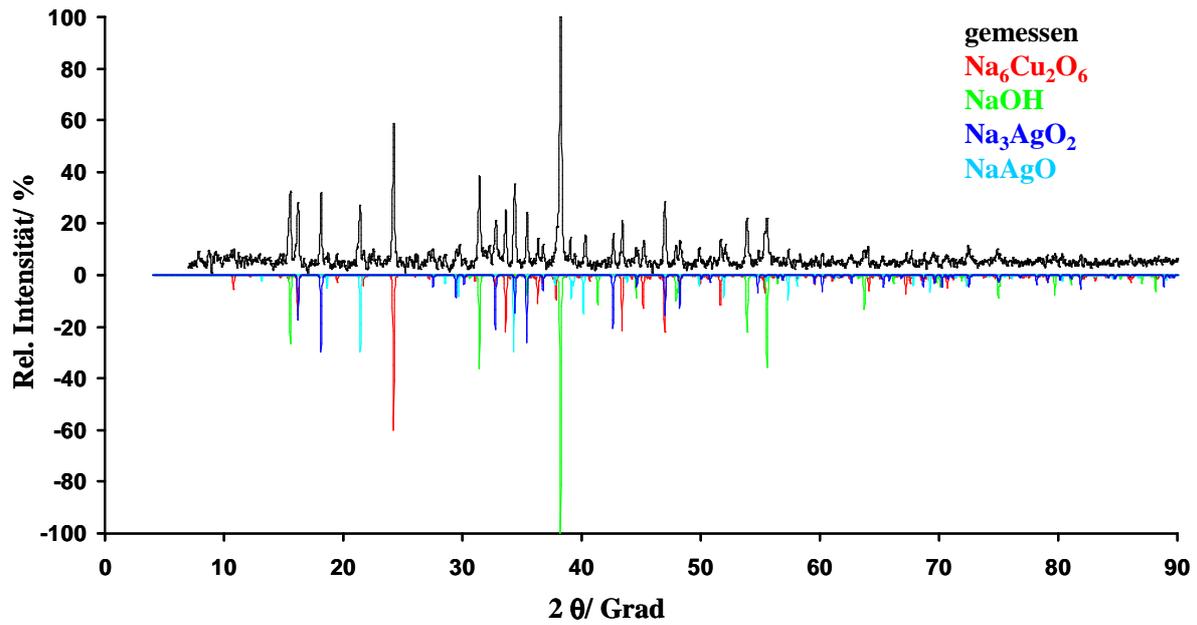
**Abb. C4** Vergleich des aufgenommenen Pulverdiffraktogramms (Mo  $K\alpha$ -Strahlung) der Umsetzung  $\text{Rb}_2\text{O}/\text{CdO}/\text{KOH}/\text{Co}$ , molares Verhältnis 3: 1: 2: 1,  $T = 600^\circ\text{C}$  mit den aus Einkristalldaten simulierten Diffraktogrammen von  $\text{Co}_3\text{O}_4$  [120],  $\text{KOH}$  [145] und  $\text{CdO}$  [64].



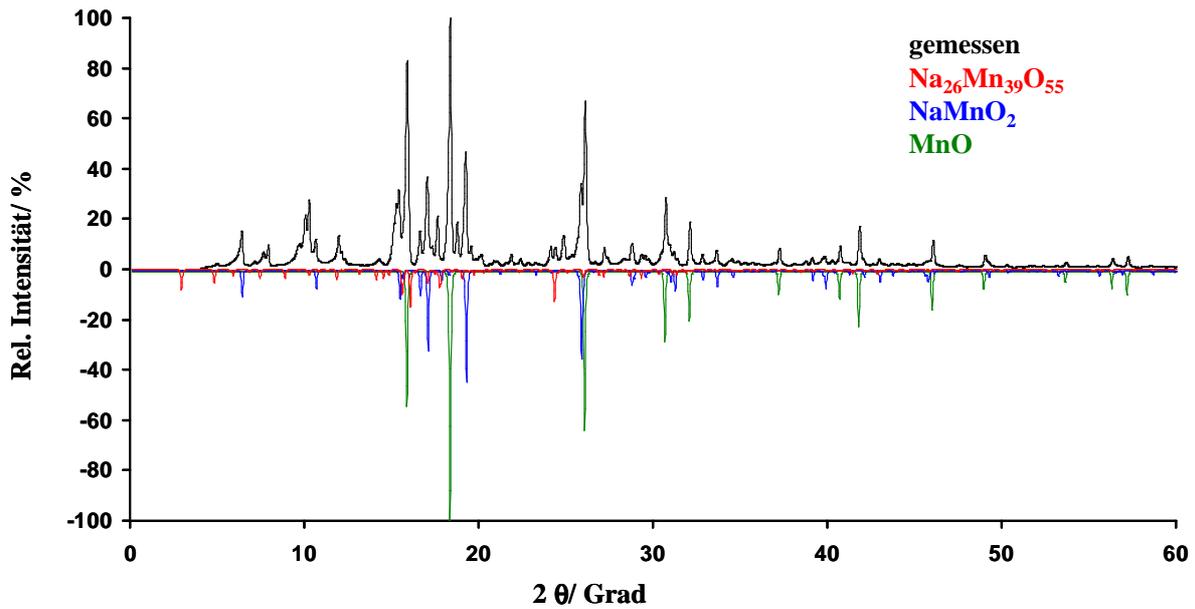
**Abb. C5** Vergleich des aufgenommenen Pulverdiffraktogrammes (Mo  $K\alpha$ -Strahlung) der Umsetzung  $\text{Rb}_2\text{O}/\text{CdO}/\text{K}_2\text{CO}_3/\text{Ni}$ , molares Verhältnis 7: 1: 1: 2,  $T = 700^\circ\text{C}$  mit aus Einkristalldaten simulierten Diffraktogrammen von  $\text{NiO}$  [146],  $\text{Rb}_2\text{CO}_3$  [147] und  $\text{CdO}$  [64].



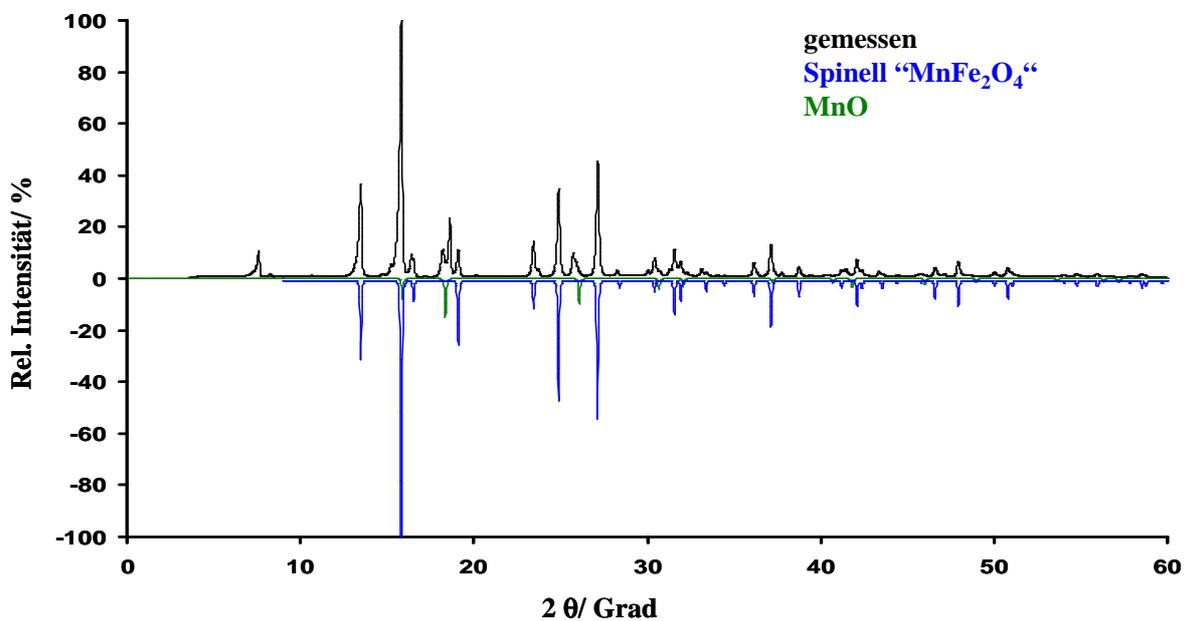
**Abb. C6** Vergleich des aufgenommenen Pulverdiffraktogrammes (Cu  $K\alpha$ -Strahlung) der Umsetzung  $\text{CuO}/\text{Na}_2\text{O}/\text{KO}_2/\text{Na}_2\text{CO}_3$ , molares Verhältnis 3: 8: 3: 9,  $T = 550^\circ\text{C}$ , mit aus Einkristalldaten simulierten Diffraktogrammen von  $\text{Na}_6\text{Cu}_2\text{O}_6$  [117],  $\text{Na}_3\text{AgO}_2$  [148] und  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  [58].



**Abb. C7** Vergleich des aufgenommenen Pulverdiffraktogrammes (Cu  $K\alpha$ -Strahlung) der Umsetzung  $\text{CuO}/\text{Na}_2\text{O}/\text{KO}_2/\text{Na}_2\text{CO}_3$ , molares Verhältnis 3: 8: 3: 18,  $T = 550^\circ\text{C}$ , mit aus Einkristalldaten simulierten Diffraktogrammen von  $\text{Na}_6\text{Cu}_2\text{O}_6$  [117],  $\text{Na}_3\text{AgO}_2$  [148],  $\text{NaAgO}$  [149] und  $\text{NaOH}$  [141].



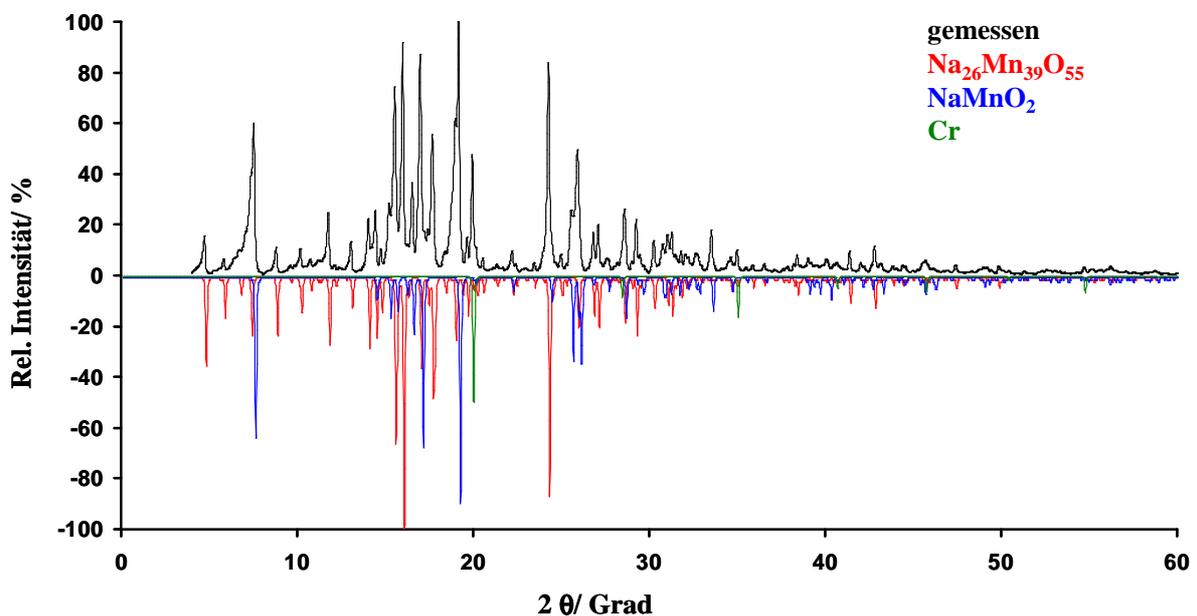
**Abb. D1** Vergleich des aufgenommenen Pulverdiffraktogramms (Mo  $K\alpha$ -Strahlung) der Umsetzung  $\text{Na}_2\text{O}/\text{CdO}/\text{Fe}/\text{Mn}$ , molares Verhältnis 18: 38: 6: 29,  $T = 700^\circ\text{C}$ , mit aus Einkristalldaten simulierten Diffraktogrammen von  $\text{Na}_{26}\text{Mn}_{39}\text{O}_{55}$  [124],  $\text{NaMnO}_2$  [69] und  $\text{MnO}$  [150].



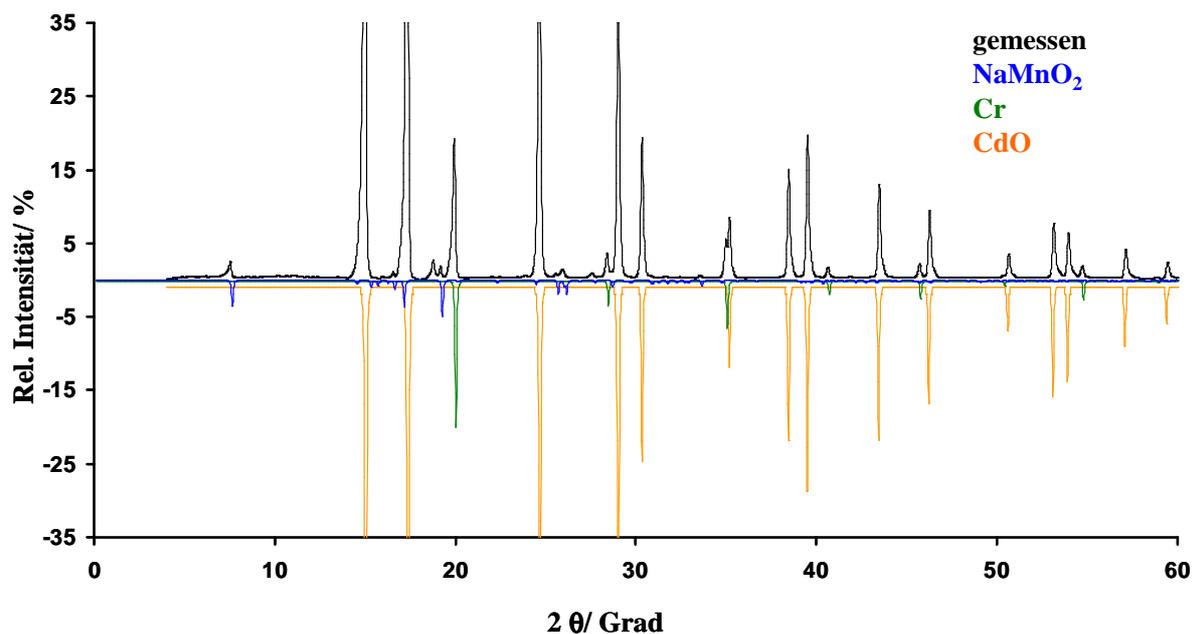
**Abb. D2** Vergleich des aufgenommenen Pulverdiffraktogramms (Mo  $K\alpha$ -Strahlung) der Umsetzung  $\text{Na}_2\text{O}/\text{CdO}/\text{Fe}/\text{Mn}$ , molares Verhältnis 7: 99: 58: 12,  $T = 700^\circ\text{C}$ , mit dem auf der Grundlage der Spinellverbindungen  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  [125] und  $\text{CdFe}_2\text{O}_4$  [126] simulierten Diffraktogramm von „ $\text{MnFe}_2\text{O}_4$ “ und dem aus Einkristalldaten simulierten Diffraktogramm von  $\text{MnO}$  [150].

**Tabelle D1** Gitterkonstanten und Winkel der einkristallin bekannten Spinellverbindungen  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  [125] und  $\text{CdFe}_2\text{O}_4$  [126] mit den simulierten Werten für „ $\text{MnFe}_2\text{O}_4$ “.

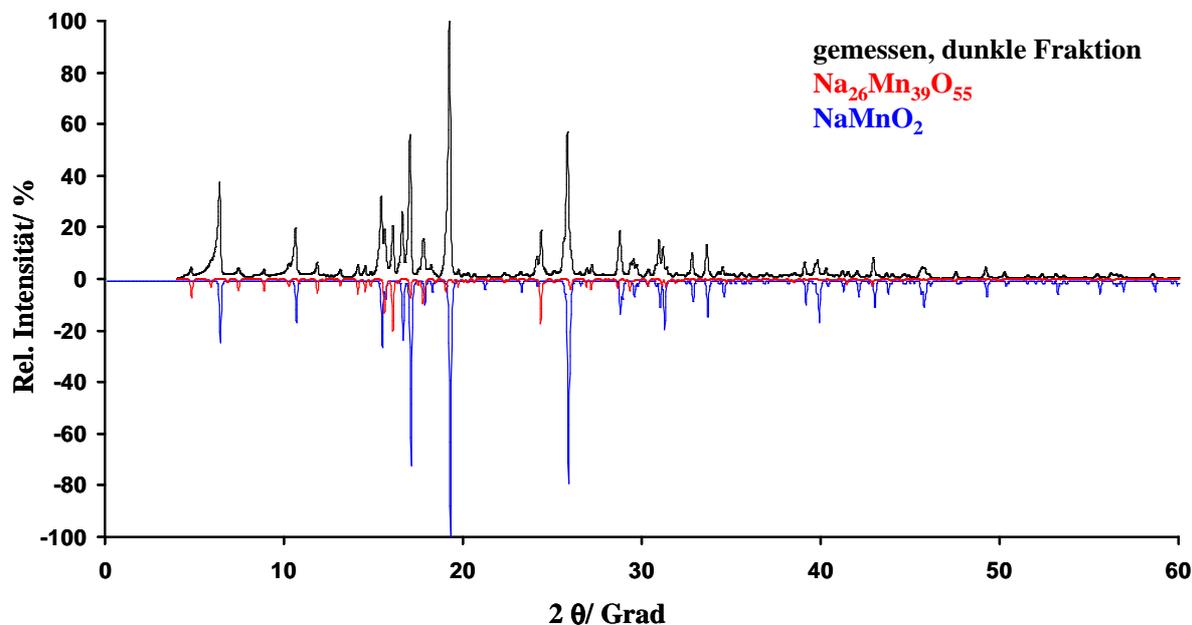
	$\text{Fe}_3\text{O}_4$ [125]	$\text{CdFe}_2\text{O}_4$ [126]	„ $\text{MnFe}_2\text{O}_4$ “
Raumgruppe	F d -3m	F d -3 m	F d -3 m
a = b = c / pm	839,58	870,89	855,26(1)



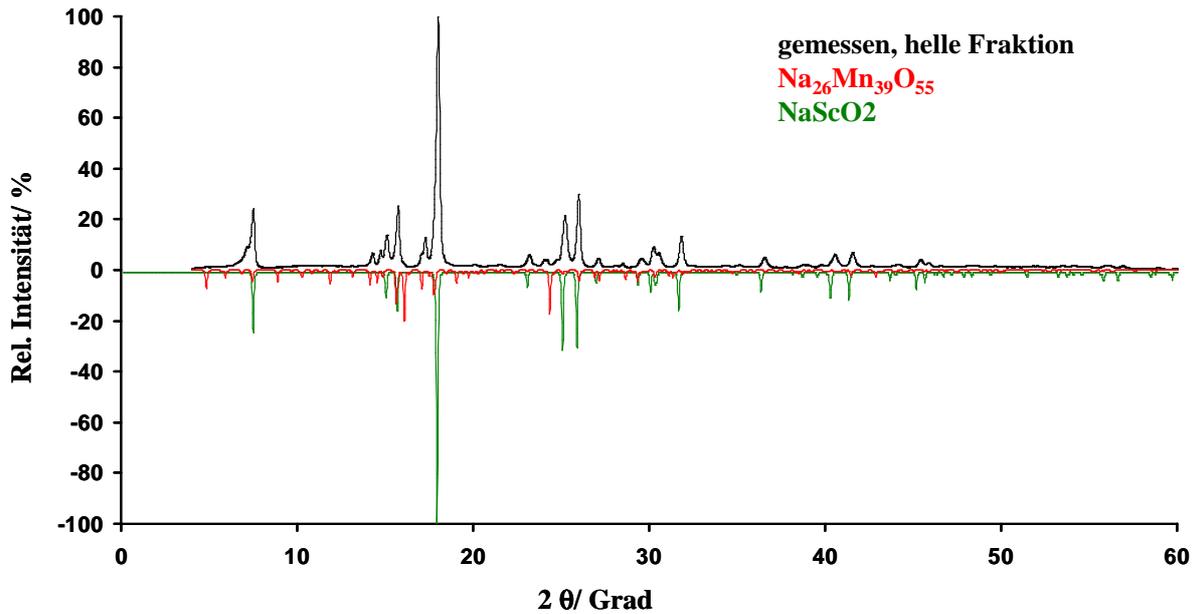
**Abb. D3** Vergleich des aufgenommenen Pulverdiffraktogramms (Mo  $K\alpha$ -Strahlung) der Umsetzung  $\text{Na}_2\text{O}/ \text{CdO}/ \text{Cr}/ \text{Mn}$ , molares Verhältnis 18: 38: 6: 29,  $T = 700^\circ\text{C}$ , mit aus Einkristalldaten simulierten Diffraktogrammen von  $\text{Na}_{26}\text{Mn}_{39}\text{O}_{55}$  [124],  $\text{NaMnO}_2$  [69] und  $\text{Cr}$  [151].



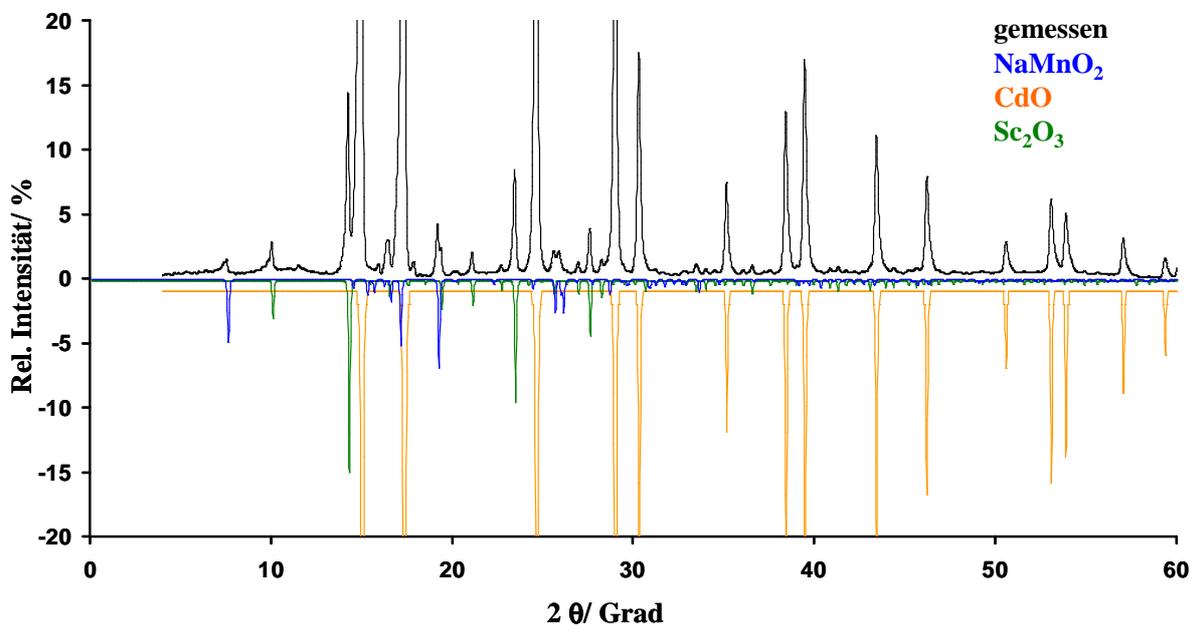
**Abb. D4** Vergleich des aufgenommenen Pulverdiffraktogramms (Mo K $\alpha$ -Strahlung) der Umsetzung Na<sub>2</sub>O/ CdO/ Cr/ Mn, molares Verhältnis 7: 99: 58: 12, T = 700°C, mit aus Einkristalldaten simulierten Diffraktogrammen von NaMnO<sub>2</sub> [69], CdO [64] und Cr [151].



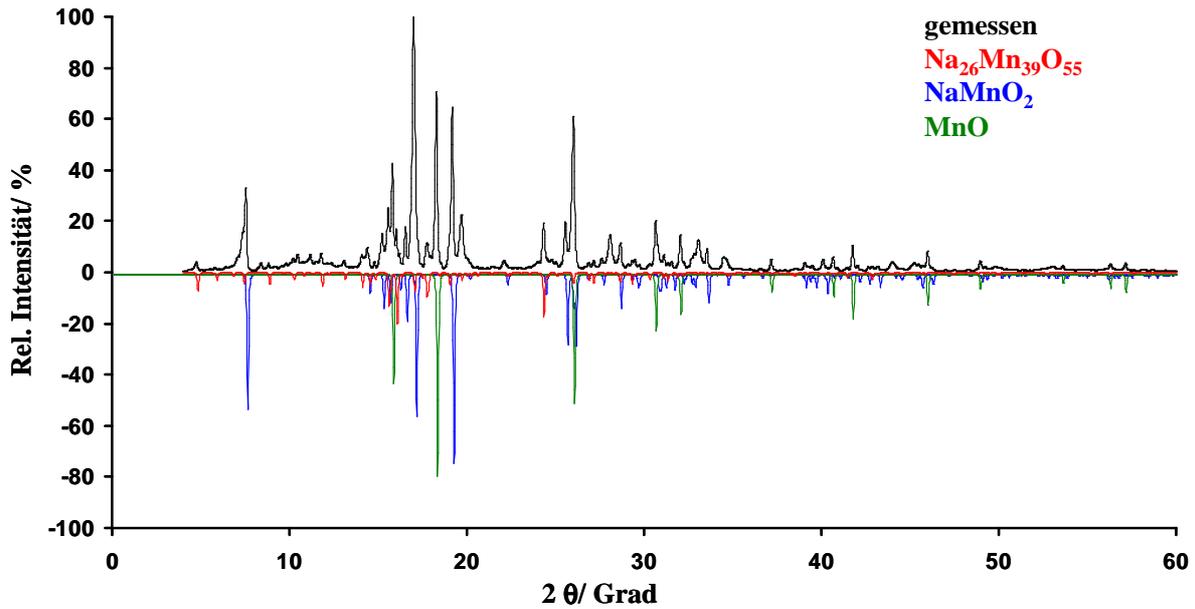
**Abb. D5** Vergleich des aufgenommenen Pulverdiffraktogramms (Mo K $\alpha$ -Strahlung) der dunklen Fraktion der Umsetzung Na<sub>2</sub>O/ CdO/ Sc/ Mn, molares Verhältnis 18: 38: 6: 29, T = 700°C, mit aus Einkristalldaten simulierten Diffraktogrammen von Na<sub>26</sub>Mn<sub>39</sub>O<sub>55</sub> [124] und NaMnO<sub>2</sub> [69].



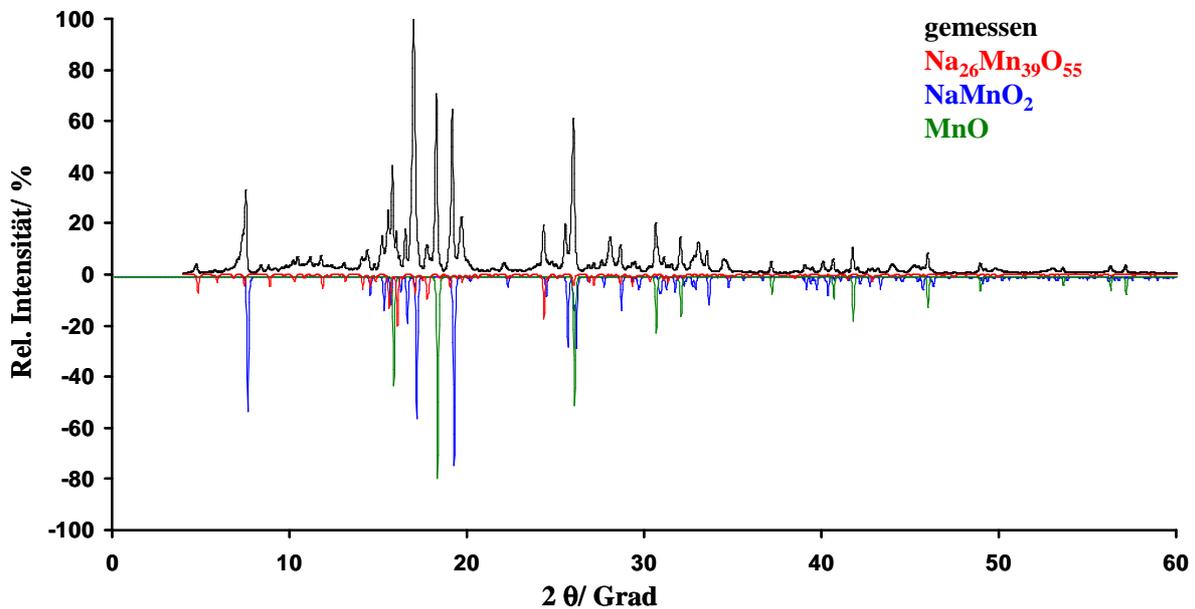
**Abb. D6** Vergleich des aufgenommenen Pulverdiffraktogramms (Mo  $K\alpha$ -Strahlung) der hellen Fraktion der Umsetzung  $\text{Na}_2\text{O}/\text{CdO}/\text{Sc}/\text{Mn}$ , molares Verhältnis 18: 38: 6: 29,  $T = 700^\circ\text{C}$ , mit aus Einkristalldaten simulierten Diffraktogrammen von  $\text{Na}_{26}\text{Mn}_{39}\text{O}_{55}$  [124] und  $\text{NaScO}_2$  [128].



**Abb. D7** Vergleich des aufgenommenen Pulverdiffraktogramms (Mo  $K\alpha$ -Strahlung) der Umsetzung  $\text{Na}_2\text{O}/\text{CdO}/\text{Sc}/\text{Mn}$ , molares Verhältnis 7: 99: 58: 12,  $T = 700^\circ\text{C}$ , mit aus Einkristalldaten simulierten Diffraktogrammen von  $\text{NaMnO}_2$  [69],  $\text{CdO}$  [64] und  $\text{Sc}_2\text{O}_3$  [152].



**Abb. D8** Vergleich des aufgenommenen Pulverdiffraktogramms (Mo K $\alpha$ -Strahlung) der hellen Fraktion der Umsetzung Na<sub>2</sub>O/ CdO/ Ga/ Mn, molares Verhältnis 18: 38: 6: 29, T = 700°C, mit aus Einkristalldaten simulierten Diffraktogrammen von Na<sub>26</sub>Mn<sub>39</sub>O<sub>55</sub> [124], NaMnO<sub>2</sub> [69] und MnO [150].



**Abb. D9** Vergleich der aufgenommenen Pulverdiffraktogramme (Mo K $\alpha$ -Strahlung) der Umsetzung Na<sub>2</sub>O/ CdO/ Ga/ Mn, molares Verhältnis 7: 99: 58: 12, T = 700°C, mit aus Einkristalldaten simulierten Diffraktogrammen von NaMnO<sub>2</sub> [69] und CdO [64].



## **Dank**

An erster Stelle und in besonderem Maße gilt mein Dank meiner Doktormutter Priv.-Doz. Dr. Angela Möller für die Bereitstellung des Themas, für die hervorragende Betreuung, lehrreiche Anmerkungen und Diskussionen, sowie ihre tatkräftige, unermüdliche Unterstützung bei allen Aspekten dieser Arbeit.

Prof. Dr. Gerd Meyer danke ich für die Übernahme des Koreferats und seine langjährige Förderung und Unterstützung.

Meinem Laborkollegen Dr. Peter Amann gilt Dank für die ständige Hilfsbereitschaft, sowohl bei der präparativen Arbeit als auch bei der Auswertung erhaltener Ergebnisse. Insbesondere möchte ich ihm für die einmalig gute Atmosphäre in Labor 413 danken.

Dr. A.-V. Mudring danke ich für die Durchführung der Extended-Hückel-Rechnungen.

Dr. Ingo Pantenburg und Frau Ingrid Müller danke ich für ihre Messungen an den IPDS-Geräten und ihre Geduld mit mir und meinen oft nur unzulänglich kristallisierten Produkten.

Für die Routinemessungen an den Pulverdiffraktometern und die Durchführung von zahlreichen EDX-Messungen danke ich Horst Schumacher.

Dr. A. Czybulka danke ich für die tatkräftige Hilfe und die lehrreichen Gespräche rund um das Mo-Pulverdiffraktometer.

Dipl.-Physiker Jörg Baier danke ich für die Durchführung der SQUID-Messungen, Prof. Dr. A. Freimuth danke ich für die Bereitstellung des Geräts.

Prof. Dr. J. Paul Atfield danke ich für die Anleitung im Umgang mit Pulverdiffraktogrammen.

Der Studienstiftung des deutschen Volkes danke ich für zwei Jahre Doktorandenstipendium.

Meinen Kollegen Niels, Liesbeth, Steffi, Holger und Frank danke ich für ihre Hilfe, den Humor und die vielen netten Gesten. Dank sei auch allen hier nicht namentlich aufgeführten Kollegen.

Meinen Freunden, allen voran Volker, danke ich für ihre freundschaftliche Unterstützung, das Mutmachen und das viele Verständnis.

Hanno möchte ich dafür danken, dass er so besonders ist, und dass er mich gerade im Endspurt immer wieder aufgerichtet hat.

Ganz besonderer Dank gilt meinen Eltern und Brüdern für ihre uneingeschränkte Unterstützung in allen Lebenslagen, ohne die diese Arbeit so nicht möglich gewesen wäre.

## Erklärung

Ich versichere, dass ich die von mir vorgelegte Dissertation selbständig 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 oder Universität 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 dieser Promotionsordnung sind mir bekannt. Die von mir vorgelegte Dissertation ist von Priv.-Doz. Dr. Angela Möller betreut worden.

Köln, Mai 2004

Bettina Sobotka

Zur Wahrung der Priorität wurden Teile dieser Arbeit bereits publiziert:

A. Möller, B. M. Sobotka, J. Baier, A. Freimuth, Ein Natrium-Oxocobaltat(II)-Sulfat:  $\text{Na}_8[\text{CoO}_3][\text{SO}_4]_2$ , *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **2002**, 628, 2705.

B. M. Sobotka, A. Möller, Zur Synthese von  $\text{Na}_3\text{FeO}_3$ , einem ternären Oxoferrat(III) mit Kettenstruktur, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **2003**, 629, 2063.

Einzelheiten zu den Kristallstrukturbestimmungen dieser Arbeiten können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, 76344 Eggenstein-Leopoldshafen, unter Angabe folgender CSD-Nummern angefordert werden:

$\text{Na}_8[\text{CoO}_3][\text{SO}_4]_2$  CSD-Nummer 412586

$\text{Na}_3\text{FeO}_3$  CSD-Nummer 413270

# Lebenslauf

## Persönliche Daten

Name: Bettina Marianne Sobotka  
Geburtstag: 13.01.1978  
Geburtsort: Köln  
Eltern: Dr. Stephan Sobotka und Dr. Annette Sobotka-Schaper  
Familienstand: ledig  
Staatsangehörigkeit: deutsch

## Schule

1984-1988 Gemeinschaftsgrundschule Gellertstrasse  
1988-1994 Gymnasium Kreuzgasse, Köln  
1994-1995 Pittsford Mendon High School, Pittsford, N.Y., USA  
1995-1997 Gymnasium Kreuzgasse, Köln

## Studium

10/1997-08/2000 Diplomstudiengang Chemie, Universität zu Köln  
10/1999 Vordiplom  
09/2000-10/2001 University of Cambridge, UK  
10/2001 Master of Philosophy  
10/2001-05/2002 Diplomstudiengang Chemie, Universität zu Köln  
05/2002 Diplom Chemie

## Promotion

seit 06/2002 Wissenschaftliche Mitarbeiterin am Institut für Anorganische Chemie der Universität zu Köln  
seit 10/2002 Doktorandenstipendium der Studienstiftung des Deutschen Volkes