

**Neue Beiträge zur Chemie der
alkalimetallreichen Oxide ausgewählter
Übergangsmetalle sowie des Siliciums**

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

vorgelegt von

Oliver Kerp
aus Brühl

Köln 2007

Berichtersteller/in: Priv.-Doz. Dr. Angela Möller
 Prof. Dr. Gerd Meyer

Tag der mündlichen Prüfung: 17. Januar 2007

Die experimentellen Untersuchungen zu der vorliegenden Arbeit
wurden im Zeitraum von Juli 2004 bis August 2006
am Institut für Anorganische Chemie der Universität zu Köln
unter Anleitung von Priv.-Doz. Dr. Angela Möller durchgeführt.

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

Meinem Vater,
Onkel Hans-Josef und Monika,
meinen Großeltern

Kurzzusammenfassung

Im Rahmen dieser Arbeit konnten durch das Synthesekonzept der Cadmium-Oxid-Route neue alkalimetallreiche Übergangsmetalloxide in einkristalliner Form dargestellt werden. Es wurden zwei Rhenate(VII), **Rb₃[ReO₅]** und **NaRb₃[Re₂O₉]**, synthetisiert und strukturell charakterisiert. In **Rb₃[ReO₅]** wird Rhenium von fünf Sauerstoffatomen koordiniert. Um Aufschluss über die Gestalt der [ReO₅]-Koordinationspolyeder zu erhalten, wurden ebenfalls IR-spektroskopische Untersuchungen durchgeführt. Charakteristisches Strukturmerkmal in **NaRb₃[Re₂O₉]** sind [Re₂O₉]-Einheiten, die aus einer Flächenverknüpfung zweier [ReO₆]-Oktaeder hervorgehen.

Mit **Na₄[VO₄][OH]** und **Na₅[VO₄][O]** konnten zwei neue, basische *ortho*-Vanadate(V) phasenrein synthetisiert werden. Anhand von röntgenographischen Einkristalluntersuchungen konnte deren Struktur bestimmt werden. "**Na₃[VO₄]**" wurde als nicht phasenreines, mikrokristallines Pulver mit der Hauptkomponente **α-Na₃[VO₄]** dargestellt. Alle drei Vanadate wurden thermoanalytisch sowie schwingungsspektroskopisch untersucht. Ein struktureller Vergleich im Hinblick auf die Ergebnisse der durchgeführten Analytik wurde angestellt.

Als neues Manganat(V) konnte **NaRb₂[MnO₄]** synthetisiert und strukturell charakterisiert werden. Es liegen isolierte [MnO₄]-Tetraeder als strukturbestimmendes Motiv vor.

Mit **Rb[NaCd₃O₄]** konnte die erste Verbindung eines 4d-Elements im A[M₄O₄]-Typ dargestellt und dessen Struktur aufgeklärt werden, die sich aus ecken- und kantenverknüpften [MO₄]-Tetraedern zu einem Netzwerk aufbaut. Natrium und Cadmium besetzen in dieser Verbindung trotz unterschiedlicher Ladung dieselbe kristallographische Lage. Eine vergleichende Betrachtung mit anderen Verbindungen des A[M₄O₄]-Typs wurde angestellt.

Als neues *ortho*-Silicat-Vanadat konnte **Rb₇[SiO₄][VO₄]** strukturell charakterisiert werden. Kennzeichnendes Merkmal sind isolierte tetraedrische [MO₄]-Einheiten mit M = Si und V. Silicium und Vanadium besetzen in dieser Verbindung dieselbe kristallographische Lage und sind statistisch fehlgeordnet.

Als neuer Vertreter einer A₂B₂[CX₄]-Verbindung konnte **Rb₂Na₂[SiO₄]** erhalten und strukturell charakterisiert werden. Vergleichende strukturelle Betrachtungen mit anderen Strukturtypen der Zusammensetzung A₂B₂[CX₄] mit tetraedrischen [CX₄]-Einheiten wurden angestellt.

Mit **Rb₅[SiO₄][OH]** konnte ein neues *ortho*-Silicat-Hydroxid strukturell charakterisiert werden. Die charakteristischen Strukturmerkmale sind nicht koordinierende [OH⁻]-Ionen neben isolierten [SiO₄]-Tetraedern. Ein Vergleich mit anderen Verbindungen des Typs A₅[MX₄][X] wurde angestellt.

Von allen erhaltenen Verbindungen wurden vergleichende Betrachtungen zum Madelunganteil der Gitterenergie angestellt und somit das jeweilige Strukturmodell überprüft.

Abstract

In the course of this work new single crystals of alkaline-metal rich oxides of transition metals were obtained by the cadmium-oxide-route. Two rhenates(VII), **Rb₃[ReO₅]** and **NaRb₃[Re₂O₉]** were synthesised and structurally characterised. In **Rb₃[ReO₅]** rhenium is coordinated by five oxygen-atoms. To get more information about the shape of the [ReO₅]-polyhedra infrared spectroscopic investigations were carried out. The characteristic structural features in **NaRb₃[Re₂O₉]** are [Re₂O₉]-units which are built up by two face sharing [ReO₆]-octahedra.

Na₄[VO₄][OH] and **Na₅[VO₄]** are two new *ortho*-vanadates(V). Their structures were characterised by single crystal X-ray crystallography. "**Na₃[VO₄]**" could not be obtained as a single-phase powder but the main compound could be identified as **α-Na₃[VO₄]**. All three vanadates were investigated by Raman- and infrared spectroscopy and thermal analysis in terms to discuss the peculiar differences. A comparison of these compounds was made.

NaRb₂[MnO₄] was synthesised and structurally characterised. The tetrahedral [MnO₄]-units are the main structural features.

Rb[NaCd₃O₄] is the first compound of a 4d-element in the A[M₄O₄]-type. The structure is built up by corner and edge sharing [MO₄]-tetrahedra. Sodium and cadmium occupy the same crystallographic site although they differ in charge. A comparison with other compounds of the A[M₄O₄]-type was made.

Rb₇[SiO₄][VO₄] is a new *ortho*-silicate-vanadate. The characteristic structural features are isolated [MO₄]-units, with M = Si and V. The latter cations occupy the same crystallographic site and are statistically disordered.

Rb₂Na₂[SiO₄] was obtained as a new member of the A₂B₂[CX₄]-type. A detailed study in comparison to other compounds of the A₂B₂[CX₄]-type including tetrahedral [CX₄]-units was carried out.

Rb₅[SiO₄][OH] could be structurally characterised as a new *ortho*-silicate-hydroxide. The characteristic features are noncoordinated [OH⁻]-ions and isolated [SiO₄]-tetrahedra. Comparisons to other compounds of the A₅[MX₄][X]-type were made.

The Madelung part of the lattice energy was calculated for all obtained compounds in order to evaluate the derived crystal structures.

1. Inhalt

1. Inhalt	i
2. Einleitung	1
3. Allgemeiner Teil	5
3.1. Allgemeine Arbeitstechniken unter inerten Bedingungen	5
3.2. Strukturaufklärung mittels Röntgenbeugungsmethoden	7
3.2.1. Strukturlösung aus Einkristalldaten.....	8
3.2.1.1. "Direkte Methoden".....	8
3.2.1.2. Differenz-Fouriersynthese und Parameterverfeinerung.....	9
3.2.1.3. Intensitätsmessungen an Einkristallen.....	10
3.2.1.4. Absorptionskorrektur.....	10
3.2.2. Pulverdiffraktometrie.....	11
3.2.3. Überprüfung der Kristallstruktur.....	11
3.2.4. Berechnung des Madelunganteils der Gitterenergie.....	11
3.2.5. IR- und Ramanspektroskopie.....	15
3.2.6. EDX-Analyse.....	16
3.2.7. DTA-Analyse.....	16
3.3. Materialien und Geräte	17
4. Spezieller Teil	20
4.1. Rb₃[ReO₅]	20
4.1.1. Synthese von Rb ₃ [ReO ₅].....	20
4.1.2. Kristallstruktur von Rb ₃ [ReO ₅].....	24
4.1.3. MAPLE-Berechnungen für Rb ₃ [ReO ₅].....	30
4.1.4. Thermoanalytische Messungen an Rb ₃ [ReO ₅].....	31
4.1.5. Spektroskopische Untersuchungen an Rb ₃ [ReO ₅].....	32
4.1.6. Schlussbemerkung zu Rb ₃ [ReO ₅].....	36
4.2. NaRb₃[Re₂O₉]	37
4.2.1. Synthese von NaRb ₃ [Re ₂ O ₉].....	37
4.2.2. Kristallstruktur von NaRb ₃ [Re ₂ O ₉].....	37
4.2.3. MAPLE-Berechnungen für NaRb ₃ [Re ₂ O ₉].....	41
4.2.4. Schlussbemerkung zu NaRb ₃ [Re ₂ O ₉].....	42
4.3. Na₅[VO₄][O], Na₄[VO₄][OH] und Na₃[VO₄]	43
4.3.1. Synthese von Na ₅ [VO ₄][O], Na ₄ [VO ₄][OH] und Na ₃ [VO ₄].....	44

4.3.2.	Kristallstrukturen von $\text{Na}_5[\text{VO}_4][\text{O}]$ und $\text{Na}_4[\text{VO}_4][\text{OH}]$	46
4.3.3.	Zu Modifikationen von $\text{Na}_3[\text{VO}_4]$	54
4.3.4.	MAPLE-Berechnungen für $\text{Na}_5[\text{VO}_4][\text{O}]$, $\text{Na}_4[\text{VO}_4][\text{OH}]$ und $\text{Na}_3[\text{VO}_4]$	55
4.3.5.	Raman und Infrarot Spektroskopie an $\text{Na}_5[\text{VO}_4][\text{O}]$, $\text{Na}_4[\text{VO}_4][\text{OH}]$ und $\text{Na}_3[\text{VO}_4]$; Wasserstoffbrücken	57
4.3.6.	Vergleich der Kristallstrukturen von $\text{Na}_5[\text{VO}_4][\text{O}]$, $\text{Na}_4[\text{VO}_4][\text{OH}]$ und $\text{Na}_3[\text{VO}_4]$	62
4.3.7.	Thermoanalytische Untersuchungen an $\text{Na}_5[\text{VO}_4][\text{O}]$, $\text{Na}_4[\text{VO}_4][\text{OH}]$ und $\text{Na}_3[\text{VO}_4]$	64
4.4.	$\text{NaRb}_2[\text{MnO}_4]$	67
4.4.1.	Synthese von $\text{NaRb}_2[\text{MnO}_4]$	67
4.4.2.	Kristallstruktur von $\text{NaRb}_2[\text{MnO}_4]$	67
4.4.3.	MAPLE-Berechnungen für $\text{NaRb}_2[\text{MnO}_4]$	73
4.5.	$\text{Rb}[\text{NaCd}_3\text{O}_4]$	74
4.5.1.	Synthese von $\text{Rb}[\text{NaCd}_3\text{O}_4]$	74
4.5.2.	Kristallstruktur von $\text{Rb}[\text{NaCd}_3\text{O}_4]$	75
4.5.3.	Vergleich von $\text{Rb}[\text{NaCd}_3\text{O}_4]$ mit $\text{Rb}[\text{LiMn}_3\text{O}_4]$ und $\text{Rb}[\text{LiZn}_3\text{O}_4]$ [76]	80
4.5.4.	MAPLE-Berechnungen für $\text{Rb}[\text{NaCd}_3\text{O}_4]$	81
4.5.5.	Vergleichende Betrachtungen zum $\text{A}[\text{M}_4\text{O}_4]$ -Strukturtyp	82
4.6.	$\text{Rb}_7[\text{SiO}_4][\text{VO}_4]$	84
4.6.1.	Synthese von $\text{Rb}_7[\text{SiO}_4][\text{VO}_4]$	84
4.6.2.	Kristallstruktur von $\text{Rb}_7[\text{SiO}_4][\text{VO}_4]$	85
4.6.3.	MAPLE-Berechnungen für $\text{Rb}_7[\text{SiO}_4][\text{VO}_4]$	95
4.7.	$\text{Rb}_2\text{Na}_2[\text{SiO}_4]$	97
4.7.1.	Synthese von $\text{Rb}_2\text{Na}_2[\text{SiO}_4]$	98
4.7.2.	Kristallstruktur von $\text{Rb}_2\text{Na}_2[\text{SiO}_4]$	98
4.7.3.	MAPLE-Berechnungen für $\text{Rb}_2\text{Na}_2[\text{SiO}_4]$	104
4.7.4.	Einordnung der neuen $\text{A}_2\text{B}_2[\text{CX}_4]$ -Verbindung	104
4.8.	$\text{Rb}_5[\text{SiO}_4][\text{OH}]$	107
4.8.1.	Synthese von $\text{Rb}_5[\text{SiO}_4][\text{OH}]$	107
4.8.2.	Kristallstruktur von $\text{Rb}_5[\text{SiO}_4][\text{OH}]$	108
4.8.3.	MAPLE-Berechnungen für $\text{Rb}_5[\text{SiO}_4][\text{OH}]$	114
4.8.4.	Schlussbemerkung zu $\text{Rb}_5[\text{SiO}_4][\text{OH}]$	115
5.	<i>Zusammenfassung und Ausblick</i>	118
5.1.	Rhenate(VII): $\text{Rb}_3[\text{ReO}_5]$ und $\text{NaRb}_3[\text{Re}_2\text{O}_9]$	118
5.2.	Vanadate(V): $\text{Na}_4[\text{VO}_4][\text{OH}]$, $\text{Na}_5[\text{VO}_4][\text{O}]$ und $\text{Na}_3[\text{VO}_4]$	120

5.3.	Ein neues Manganat(V): $\text{NaRb}_2[\text{MnO}_4]$	121
5.4.	Ein neues Cadmat: $\text{Rb}[\text{NaCd}_3\text{O}_4]$.....	122
5.5.	Drei neue ortho-Silicate: $\text{Rb}_7[\text{SiO}_4][\text{VO}_4]$, $\text{Rb}_2\text{Na}_2[\text{SiO}_4]$ und $\text{Rb}_5[\text{SiO}_4][\text{OH}]$	122
6.	<i>Literatur</i>.....	126

2. Einleitung

Neben den zahllosen Anwendungen aus der Organischen Chemie wie Kunststoffe, Lösemittel, Klebstoffe, Pharmazeutika und vieles mehr, sind es in der Anorganischen Chemie vor allem die Oxide, die mannigfaltige Verwendung im täglichen Leben finden. Keramiken, Gläser, Baustoffe etc. sind schon seit Urzeiten bekannt und in Gebrauch. Doch gerade in den letzten Jahrzehnten wurden neue, erstaunliche Verbindungen gefunden und erforscht, die vor allem wegen ihrer magnetischen, elektrischen und/oder optischen Eigenschaften von großem Interesse sind. Prominente Beispiele sind die Hochtemperatur-Supraleiter $\text{La}_{2-x}\text{Ba}_x\text{CuO}_4$ [1] und $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ [2] oder der Ionenleiter Li_xCoO_2 [3], der in modernen Akkus zum Einsatz kommt. CMOS-Sensoren (**C**omplementary **M**etal **O**xide **S**emiconductor) finden Verwendung in der Digitaltechnik, $\text{Ba}_3\text{ZnTa}_2\text{O}_9$ [4] in der Telekommunikation und zinn-dotiertes In_2O_3 [5] richtet die Flüssigkristalle in LC-Displays aus.

Viele der sich in der Anwendung befindlichen Substanzen sind jedoch nur dem Zufall und nicht der zielgerichteten Synthese neuer Verbindungen zu verdanken. Darüber hinaus fehlen oft elementare Kenntnisse zum Verständnis und damit zur Vorhersage spezieller Materialeigenschaften.

Beispiele für interessante Eigenschaften wie z.B. Leitfähigkeit, Magnetismus, optische oder mechanische Eigenschaften resultieren aus besonderen Aspekten der elektronischen und kristallographischen Struktur.

Bei der Mehrzahl der Oxide liegen die Metalle in bevorzugt hohen Oxidationsstufen vor, gemäß der "Lehrbuchmeinung", dass hohe Oxidationsstufen insbesondere durch elektronegative Elemente wie Sauerstoff oder Fluor stabilisiert werden. Deshalb ist es von Interesse, Oxide der Übergangsmetalle in ungewöhnlich niedrigen Oxidationsstufen darzustellen. Nun sind zwei Möglichkeiten denkbar, um Übergangsmetalle in niedrigeren Oxidationsstufen zu erhalten:

1. Reduzierung des Sauerstoffanteils in der Verbindung und
2. Erhöhung der Anzahl weiterer Kationen in der Verbindung.

Im Rahmen dieser Arbeit sollte vor allem das Augenmerk auf kationenreiche Verbindungen gerichtet werden.

Ferner ist es interessant, die Koordinationssphäre sowie die Koordinationszahl der Übergangsmetalle bei Erhöhung des Kationenanteils zu untersuchen.

Die vorliegende Arbeit beschäftigt sich mit der Synthese und Charakterisierung neuer alkalimetallreicher Oxide ausgewählter Übergangsmetalle. Zur Synthese alkalimetallreicher Übergangsmetalloxide bieten sich verschiedene Möglichkeiten und Bedingungen an.

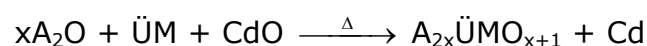
Synthesemöglichkeiten:

- Aus den Elementen mit O₂ als Oxidationsmittel
- Aus den binären Oxiden, in denen ein Übergangsmetall bereits in der gewünschten Oxidationsstufe vorliegt
- Eine Redoxreaktion zwischen Übergangsmetall und milden Oxidationsmitteln wie CdO, Ag₂O oder CuO, in Gegenwart von Alkalimetalloxiden

Synthesebedingungen:

- Klassische Festkörperreaktionen bei - in der Regel - hohen Temperaturen
- Sol-Gel Prozess
- Chemischer Transport
- Solvothermal

Bei den meisten der oben genannten Verfahren erhält man die Übergangsmetalle in den bevorzugt hohen Oxidationsstufen. Deshalb wurde bei den experimentellen Untersuchungen dieser Arbeit die viel versprechende Cadmium-Oxid-Route [6] gewählt, die durch die folgende Reaktionsgleichung schematisch dargestellt wird:



Als Edukte kommen hier Alkalimetalloxid, elementar vorliegende Übergangsmetalle sowie Cadmiumoxid als mildes Oxidationsmittel zum Einsatz. Die Verwendung von Cadmiumoxid bei der Synthese von alkalimetallreichen Übergangsmetalloxiden hat sich bereits mehrfach bewährt [6]. Vor allem Verbindungen mit späten Übergangsmetallen der 3d-Reihe sind bekannt. Beispielhaft seien genannt: K₃[MO₂] mit M = Fe, Ni, Co [7, 8] und Na₅[NiO₂][S] [9]. Aus früheren Untersuchungen [6, 10] ist bekannt, dass sich aus A₂O und CdO ab ca. 673 K Alkalimetallcadmate als Vorstufen bilden, die dann bei höherer Reaktionstemperatur mit dem Übergangsmetall reagieren. CdO als Oxidationsmittel hat entscheidende Vorteile gegenüber anderen "milden" Oxidationsmitteln

wie CuO und Ag₂O. Das bei der Reaktion entstehende elementare Metall bleibt im Falle von Ag als Schwamm ähnliches Produkt und im Falle von Cu als feine Nadeln im Produkt zurück. Eine vollständige Trennung ist schwierig bzw. nicht möglich. Cd, welches bei 574 K [11] schmilzt, kann entweder als Agglomerat dem Reaktionsprodukt entnommen werden, oder es legiert im Falle von Silber in den Reaktionscontainer und verschiebt damit außerdem noch das Reaktionsgleichgewicht auf die Produktseite. Ferner ist zu vermuten, dass flüssig vorliegendes Cadmium die Reaktion, sowie die Kristallisation der Produkte begünstigt.

Ein wesentliches Anliegen dieser Arbeit besteht in der Untersuchung der Anwendbarkeit der Cadmium-Oxid-Route auf die frühen 3d-Übergangsmetalle sowie ihre Homologen. Ausgewählt wurden die Elemente V und Nb sowie Mn und Re. Der Frage, ob mit diesem Synthesekonzept alkalimetallreiche Übergangsmetalloxide dieser Elemente ebenfalls in niedrigen Oxidationsstufen synthetisiert werden können, soll nachgegangen werden. Ebenso ist die Charakterisierung neu erhaltener Verbindungen zentrale Aufgabe dieser Arbeit.

In der vorliegenden Arbeit wurden Verbindungen der in Abb. 1 hervorgehobenen Elemente untersucht. Vorwiegend wurden die Oxide der Alkalimetalle Natrium und Rubidium, sowohl einzeln als auch in Kombination, bevorzugt eingesetzt.

Alkalimetall-Übergangsmetall-Oxide

	1																		18	
1	H	2																		He
2	Li	Be												B	C	N	O	F		Ne
3	Na	Mg	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	Al	Si	P	S	Cl	Ar		
4	K	Ca	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	Ga	Ge	As	Se	Br	Kr		
5	Rb	Sr	Y	Zr	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd	Ag	Cd	In	Sn	Sb	Te	I	Xe		
6	Cs	Ba	*	La-Lu	Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	Au	Hg	Tl	Pb	Bi	Po	At	Rn	
7	Fr	Ra	**	Ac-Lr	Rf	Ha														

	*	La	Ce	Pr	Nd	Pm	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu
	**	Ac	Th	Pa	U	Np	Pu	Am	Cm	Bk	Cf	Es	Fm	Md	No	Lr

Abb. 1: Hervorgehoben ist die Auswahl untersuchter Elemente des Periodensystems, mit der sich diese Arbeit befasst.

Obwohl die meisten Ansätze so berechnet waren, dass das Übergangsmetall durch CdO maximal bis zur Oxidationsstufe zwei oxidiert werden sollte, wurden bis auf Mangan(V) die Übergangsmetalle in ihren höchsten Oxidationsstufen erhalten. Dies bestätigt die Vermutung, die schon *Hansing* [12] äußerte, dass die Alkalimetalloxide unter diesen Reaktionsbedingungen ebenfalls an einer Redoxreaktion beteiligt sein können. Dies ist vor allem bei den "schwereren" Alkalimetallen zu beobachten.

Alternativen Synthesewegen zu den dargestellten Verbindungen wurde ebenfalls nachgegangen. Dies gilt insbesondere für die überraschend erhaltenen neuen Silicate.

3. Allgemeiner Teil

3.1. Allgemeine Arbeitstechniken unter inerten Bedingungen

Die Hydrolyseempfindlichkeit der Edukte und Produkte bedingt eine unter Schutzgasatmosphäre (hier Argon) inerte Arbeitstechnik. Zur Präparation und Handhabung der Proben steht ein Argon-Handschuhkasten (MBraun) mit Präzisionswaage (Sartorius) und Mikroskop (Leica) zur Verfügung. Das verwendete Argon wird kontinuierlich umgewälzt und durch Molekularsieb und Kupferkatalysator von H_2O - und O_2 -Spuren befreit. Im Regelbetrieb liegen die H_2O - und O_2 -Konzentrationen unter 1 ppm. Die im Achatmörser innig verriebenen Reaktionsansätze werden in Silbercontainer (Abb. 2) eingebracht und diese dicht verschlossen.



Höhe ca. 25 mm
Aussendurchmesser 10 mm
Innendurchmesser 6 mm
Deckelhöhe ca. 10 mm

Abb. 2: Als Reaktionsgefäß dient solch ein Silbercontainer.

Aufgrund der hohen Reaktionstemperaturen von bis zu 973 K ist es notwendig, die Silbercontainer zum Oxidationsschutz in inertisierte Kieselglasampullen unter Vakuum einzuschweißen (Abb. 3).

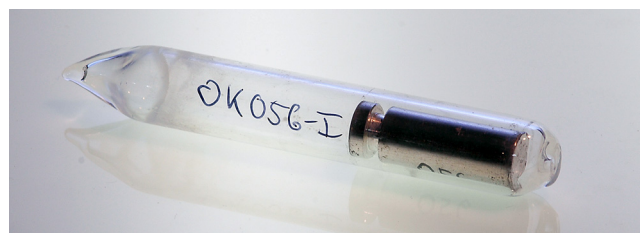


Abb. 3 Ein unter Vakuum in Kieselglas eingeschmolzener Silbercontainer.

Hierzu wird der Silbercontainer in ein einseitig verschlossenes Kieselglasrohr eingebracht und an eine Schutzgas-/Vakuumpumpe angeschlossen. Nach wiederholtem Ausheizen, Evakuieren und Spülen mit Schutzgas wird das Rohr mit einem Erdgas-/Sauerstoffbrenner unter dynamischem Vakuum abgeschmolzen. Das hier verwendete Argon wird über vier Trockentürme vorge- trocknet, die mit Silicagel, Kaliumhydroxid, Molekularsieb und Phosphorpentoxid auf Bimsstein gefüllt sind. Zur Beseitigung möglicher Sauerstoffspuren wird der getrocknete Argonstrom durch einen auf ca. 920 K aufgeheizten Titanschwamm geleitet (Abb. 4).

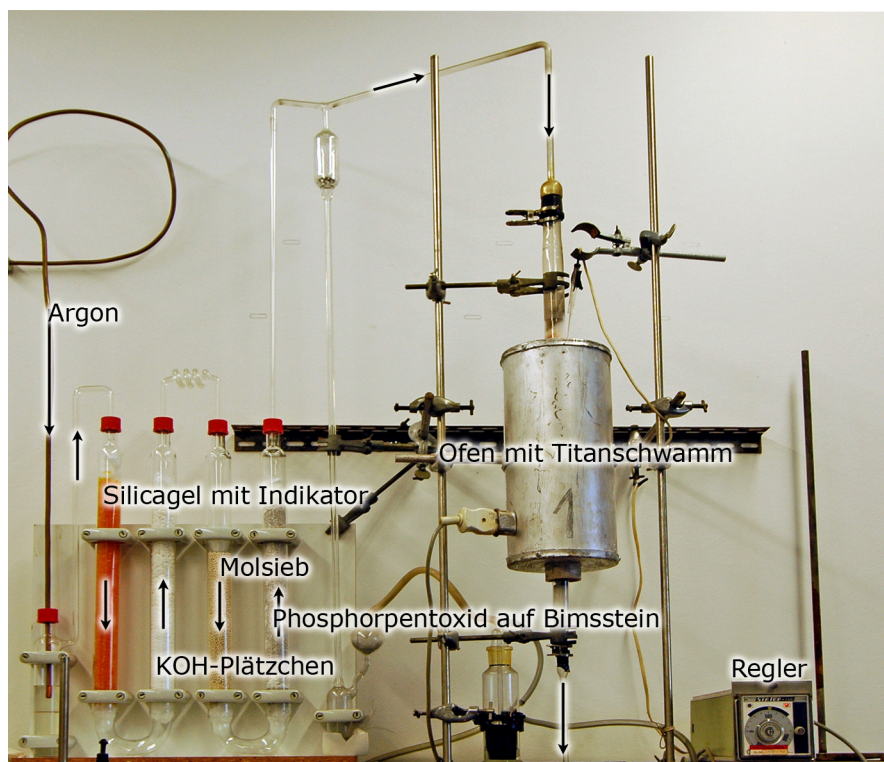


Abb. 4: Apparatur zum entfernen letzter Feuchtigkeits- bzw. Sauerstoffspuren aus dem benutzten Inertgas Argon.

Die ummantelten Reaktionscontainer werden in stehenden Röhrenöfen (Eigenbau) einem, durch eine externe Steuereinheit geregelten, Temperaturprogramm unterzogen (Abb. 5). In der Regel wird in einem Schritt von Raumtemperatur auf 523 K geheizt und darauf folgend über eine definierte Heizrate auf die vorgesehene Reaktionstemperatur gebracht. Nach Ablauf der Temperzeit wird wiederum mit einer definierten Rate auf 523 K abgekühlt und dann der Ofen ausgeschaltet.



Abb. 5: Stehende Röhrenöfen mit programmierbaren Reglern.

Die von Kieselglas befreiten Reaktionscontainer werden im Handschuhkasten geöffnet und das Reaktionsprodukt unter dem Mikroskop gesichtet. Die weitere Vorbereitung der Proben für die verschiedenen analytischen Methoden erfolgt ebenfalls im Handschuhkasten.

3.2. Strukturaufklärung mittels Röntgenbeugungsmethoden

Geeignete Beugungsgitter für Röntgenstrahlen sind die regelmäßigen Gitterstrukturen von Kristallen, da die Gitterkonstanten und die Wellenlänge der Röntgenstrahlung von ähnlicher Größenordnung sind. Für einen Reflex wird die maximale Beugungsintensität erreicht, wenn die *Bragg*-Gleichung erfüllt ist:

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

mit n Beugungsordnung
 λ eingestrahlte Wellenlänge
 d_{hkl} Netzebenenabstand
 θ *Braggscher* Beugungswinkel

Aus den bekannten oder gemessenen Größen n , λ und θ wird der gesuchte Netzebenenabstand d_{hkl} berechnet. Aus dem Netzebenenabstand d_{hkl} lassen sich die Gitterkonstanten der kristallographischen Elementarzelle bestimmen.

Der von *Laue* und *Bragg* aufgezeigte grundlegende Zusammenhang zwischen der Anordnung der Atome im Festkörper und der Intensität der Beugungsmaxima ermöglicht nun die Strukturaufklärung. Die Beziehung

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

liefert den Zusammenhang zwischen der beobachteten Intensität des Reflexes mit der Indizierung hkl (*Millersche Indices*) aus dem Quadrat der Strukturamplitude. Die Strukturamplitude setzt sich aus verschiedenen Komponenten zusammen. Sie ist proportional zur Elektronendichte des betreffenden Elements, dessen Koordinaten in der Elementarzelle die Phaseninformation enthalten. Außerdem ist der Beitrag der thermischen Schwingungen der Atome berücksichtigt. Für den Strukturfaktor resultiert folgende Gleichung:

$$F(hkl) = \sum_j f_j \exp\left(-B_j \frac{\sin^2 \theta}{\lambda^2}\right) \cdot [2\pi i (hx_j + ky_j + lz_j)] = \sum |F(hkl) \cdot \exp(i\phi)|$$

mit	x_j, y_j, z_j	Koordinaten des Atoms j
	h, k, l	Millersche Indices
	$2\pi (hx_j + ky_j + lz_j)$	$\phi =$ Phasenwinkel
	$F(hkl)$	Strukturfaktor
	$ F(hkl) $	Strukturamplitude
	B_j	<i>Debye-Waller-Temperaturfaktor</i> des Atoms j
	θ	Braggscher Beugungswinkel
	f_j	Atomformfaktor des Atoms j

Der koordinatenabhängige Teil der Exponentialfunktion wird zur Phase zusammengefasst. Der direkte Zugang zu den Ortsparametern geht verloren, da bei der Umrechnung der gemessenen Intensitäten in Amplituden lediglich deren Betrag ermittelt werden kann.

3.2.1. Strukturlösung aus Einkristalldaten

3.2.1.1. "Direkte Methoden"

Mit Hilfe der Fourierdarstellung können Aussagen über Phasenwinkel und Vorzeichen der Strukturamplituden aufgrund der beobachteten Reflexintensitäten gemacht werden. Hierbei wird auf statistische Gesetzmäßigkeiten zwischen

Millerschen Indizes zurückgegriffen. Vorschläge für Lageparameter werden mit Hilfe des Programms SHELXS-97 [13] erarbeitet. Im Rahmen dieses Vorschlages entsteht dann ein Lösungsansatz durch sukzessives Einlesen von Atomen, beginnend mit dem Schwersten.

3.2.1.2. Differenz-Fouriersynthese und Parameterverfeinerung

Nach der Ermittlung der Ortskoordinaten der schwersten Atome werden die Lagen weiterer Atome durch Differenz-Fouriersynthesen festgelegt. Hierbei wird die berechnete Restelektronendichte in der Reihenfolge der Ordnungszahlen den entsprechenden Atomen zugeordnet. Die Verfeinerung der Atomlagen und der Temperaturfaktoren erfolgt durch das Programm SHELXL-97 [14] 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:

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

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

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

Insgesamt erhält man den "gewichteten" R -Wert:

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

Der "goodness-of-fit"-Parameter sollte möglichst nahe bei eins liegen und ist definiert durch:

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

mit m Zahl der Reflexe
 n Zahl der Parameter

3.2.1.3. Intensitätsmessungen an Einkristallen

Zur Aufnahme von Intensitätsdatensätzen werden geeignete Einkristalle im Argon-Handschuhkasten unter einem Mikroskop ausgewählt und in Glaskapillaren geeigneten Durchmessers überführt und diese mit Wachs verschlossen. Außerhalb des Handschuhkastens werden die Kapillaren mit einem Mikrobrenner abgeschmolzen. Von den Kristallen wird eine *Laue*-Aufnahme angefertigt, um deren Eignung zur Einkristallstrukturanalyse zu prüfen. Für weitere röntgenographische Einkristalluntersuchungen wird ein IPDS I/II (**I**mage **P**late **D**iffraction **S**ystem, Stoe & Cie) verwendet. Die am Kristall gebeugten Röntgenstrahlen treffen auf eine Bildplatte, welche mit europiumdotiertem BaBrF beschichtet ist. Die angeregten Eu^{2+} -Ionen werden mit einem Laser ausgelesen.

Die so erhaltenen Intensitätswerte können direkt digital gespeichert und verarbeitet werden.

3.2.1.4. Absorptionskorrektur

Durchläuft ein Röntgenstrahl einen Kristall, so wird seine Intensität durch Absorptionseffekte abgeschwächt. Diese Effekte wachsen etwa mit der vierten Potenz der Ordnungszahl der absorbierenden Atome. Bei annähernd kugelförmigen, kleinen Kristallen können diese Effekte vernachlässigt werden. Ist die Kristallgestalt aber stark anisotrop und es liegen Atomsorten mit hoher Ordnungszahl vor, wie in dieser Arbeit häufig Rubidium oder auch Rhenium, so ist eine Korrektur unerlässlich. Für die Strukturlösungen, die in dieser Arbeit vorgestellt werden, wurde jeweils eine numerische Absorptionskorrektur [24] vorgenommen. Dabei wird die Gestalt des vermessenen Kristalls mittels des Programms X-Shape [23] optimiert. Die Optimierung erfolgt anhand Symmetrie äquivalenter Reflexe, die teilweise mehrfach bestimmt wurden, sowie über eine Angabe der räumlichen Orientierung bzgl. des Primärstrahls (Richtungskosinusse) im Datensatz. Die Abweichungen in den jeweiligen Intensitäten können so mit der Kristallgestalt korreliert werden. Eine Verfeinerung der indizierten Kristallflächen minimiert dann die auf Absorptionseffekte zurückzuführenden Diskrepanzen der entsprechenden mehrfach indizierten Reflexe und Friedelpaare. Eine anschließende Datenreduktion führt zur Anzahl beobachteter Reflexe.

3.2.2. 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 *Braggsche* 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 Peakprofils. Bei dem Detektor kann es sich um ein Scintillationszählrohr handeln, in neuerer Zeit jedoch sind Bildplatten gebräuchlicher geworden. Die Auswertung der aufgenommenen Diffraktogramme erfolgt mit dem Programm WinXPOW [15], 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 0,5 mm) überführt, die anschließend mit Wachs verschlossen und außerhalb des Handschuhkastens abgeschmolzen wird.

3.2.3. 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 "*Biltzschen* 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-Spektroskopie

3.2.4. Berechnung des Madelunganteils der Gitterenergie

Die Gitterenergie einer Verbindung setzt sich aus der Nullpunktenergie, E_0 , die sich aus der Quantentheorie ergibt, der anziehenden Dispersionskraft (*London-*

sche Kraft), E_D , der Abstoßungskraft (*Bornsche* Abstoßungsenergie), E_A , und der elektrostatischen *Coulomb*-Energie, E_C , zusammen:

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

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:

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

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

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

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

- mit $m_j = z_j / Z$
 $n_k = z_k / Z$ Z = Anzahl der Formeleinheiten pro Elementarzelle
A_j Atomsorte A auf der Lage mit der Zähligkeit z_j
B_k Atomsorte B auf der Lage mit der Zähligkeit z_k

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

Die Berechnung des Madelunganteils der Gitterenergie (**M**adelung **P**art of **L**attice **E**nergy) erfolgt mit dem Programm MAPLE v.4.0 [16]. Diesem liegt ein von *Hoppe* entwickeltes Konzept [17] zur Berechnung der *Coulomb*-Wechselwirkungen der einzelnen in einer Struktur vorkommenden Ionen zugrunde.

Zunächst wird ein effektiver Ionenradius (**M**ean **E**ffective **I**onic **R**adius), *MEFIR* [18] berechnet, der sich aus dem fiktiven Ionenradius (**F**ictive **I**onic **R**adius), *FIR* ergibt. Der *FIR* ist definiert durch:

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

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* [19], 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 [18]:

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

Es zeigt sich, dass bereits bei der Berechnung der Gitterenergie einfacher Verbindungen, beispielsweise TiO_2 , wo kurze O-O-Abstände vorliegen, Fehler bei der Rechnung auftreten. Eine Korrektur ist mit iterativen Methoden möglich:

Zunächst wird ${}^1\text{MEFIR}$ für den kürzesten Abstand berechnet, anschließend eine Konvergenzreihe gebildet.

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

mit $p = 1$

$n = 2$

${}^n\text{MEFIR}(h) - {}^m\text{MEFIR}(h) \leq 0,001 \text{ \AA}$

$n = m + 1$

Entsprechend geht man bei der Bestimmung der effektiven Koordinationszahl (**E**ffective **C**oordination **N**umber, $ECoN$) [17] vor. Die Summe aller Beträge für $ECoN$ ergibt die effektive Koordinationszahl. Diese kann mit dieser Methode auch gebrochene Werte annehmen.

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

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

Ein Vergleich des so ermittelten *Coulomb*-Anteils der Gitterenergie mit demjenigen Wert, der sich aus der Summe der binären Komponenten ergibt, erlaubt eine Überprüfung der Kristallstruktur aufgrund der energetischen Verhältnisse. Dies liegt daran, dass in ionischen Verbindungen der Hauptteil der Gitterenergie auf den *Coulomb*-Anteil entfällt und zusätzliche Beiträge zur Gitterenergie weitgehend vernachlässigt werden können. Die Abweichung bei ionischen Verbindungen, zum Beispiel bei Oxiden, bewegt sich im Bereich bis $\pm 2 \%$. Dieses Vergleichsprinzip geht aus dem *Born-Haber*-Kreisprozess für die Berechnung thermodynamischer Größen hervor.

3.2.5. 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-Spektroskopie 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), welche aus Korrelationstabellen hervorgehen [20]. 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 [21].

Zur Aufnahme von IR-Spektren werden im Handschuhkasten etwa 5 mg der Probensubstanz mit 3 Spatelspitzen getrocknetem Kaliumbromid in einer Achatreischale innig verrieben und in ein Presswerkzeug eingefüllt. Mit einem Druck von 10 t 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 cm^{-1} bei Raumtemperatur aufgenommen. Für Aufnahmen im FIR-Bereich (500 bis 10 cm^{-1}) wird die Probensubstanz mit trockenem PE (**P**olyehtylen) verrieben und bei einem Druck von 5 t 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, welches mit Wachs verschlossen und außerhalb des Handschuhkastens abgeschmolzen wird.

3.2.6. EDX-Analyse

Die **E**nergie **D**ispersive **X**-Ray Analyse ermöglicht die Bestimmung der Elementzusammensetzung kleinster Proben. Bei der Messung wird die zu analysierende Substanz durch den Elektronenstrahl eines Rasterelektronenmikroskops zur Röntgenemission angeregt. Die detektierten Signale können durch den Vergleich mit einem internen Standard einer Atomsorte zugeordnet werden. Die Verhältnisse der Intensitäten erlauben Rückschlüsse auf die quantitative Zusammensetzung bezüglich der Kationen der Probe. In der Regel sind Elemente mit einer Ordnungszahl \geq Na mit dieser Analysenmethode zugänglich.

Da zum Einbau des Probenhalters (Abb. 6) die Probe für kurze Zeit der Luft ausgesetzt ist, darf sie mit dieser nicht zu heftigen Reaktionen neigen.

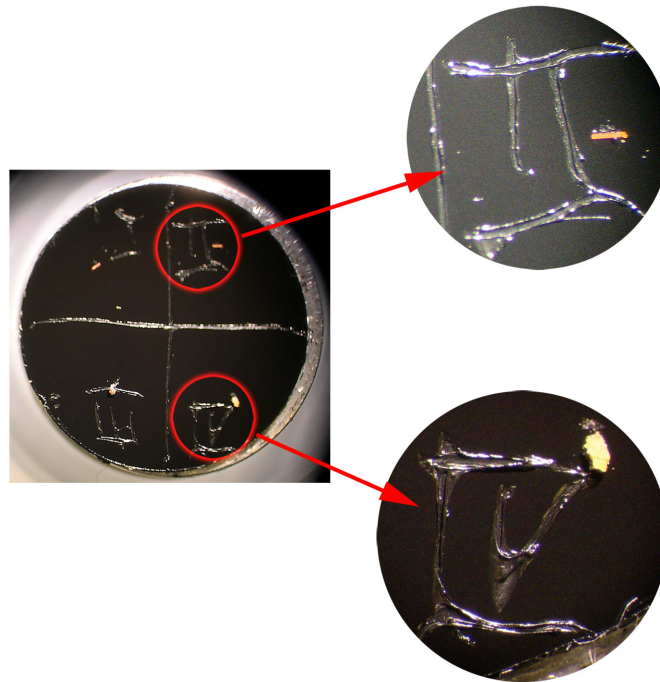


Abb. 6: EDX-Probenhalter mit eingritzter Unterteilung zur Identifikation der verschiedenen Proben (links). Rechts oben: Oranger Kristall von $\text{Rb}[\text{NaCd}_3\text{O}_4]$. Rechts unten: Gelbes Produkt.

3.2.7. DTA-Analyse

Zur Untersuchung einer Probe hinsichtlich möglicher Phasenübergänge, Reaktionen oder Zersetzung, bedient man sich der **D**ifferenz-**T**hermo-**A**nalyse. Dabei werden in einem Ofen die Probensubstanz und eine Referenzsubstanz (die im entsprechenden Temperaturbereich keine thermischen Effekte zeigt) mit konstanter Aufheizrate erhitzt und wieder abgekühlt. Temperaturdifferenzen zwischen Probe und Referenz werden als Funktion der Temperatur bzw. der Zeit

detektiert. Mit dieser Methode lassen sich qualitative Aussagen über Phasenumwandlungen, Reaktionen oder Zersetzungen machen. Zur Überprüfung, ob Phasenumwandlungen reversibel stattfinden, durchlaufen die Proben mehrere Male den zu messenden Temperaturbereich.

Um inertes Arbeiten zu ermöglichen, werden spezielle Probenbehälter aus Silber benutzt, die mit einem Gewinde ausgestattet sind. Nach Einfüllen einer Probe wird auf den Tiegel ein Silberplättchen gelegt und der Behälter mit einem Edelstahldeckel zugeschraubt (Abb. 7). Aufgrund der Versiegelung des Probenbehälters kann keine Thermogravimetrie durchgeführt werden, wie es in offenen Systemen möglich ist.



Abb. 7: DTA/DSC-Tiegel. Ø ca. 8 mm, Höhe ca. 5 mm.

3.3. Materialien und Geräte

Tab. 1: Verwendete Chemikalien.

Substanz	Bezugsquelle
Ag-Stab (Container)	Ögussa, Wien, Au
Argon	Linde, Hannover, D
CdO 99,99+ %	Aldrich, Milwaukee, WI, USA
H ₂ O ₂ (30 %ig)	Degussa, Hanau, D
KBr (FT-IR grade)	Aldrich, Milwaukee, WI, USA
Mn-Pulver 99,9 %	Aldrich, Milwaukee, WI, USA
Na ₂ CO ₃	Merck, Darmstadt, D
Na ₂ O	1. Dargestellt aus Na und NaOH nach [22] 2. Aldrich, Milwaukee, WI, USA
NaOH	Merck, Darmstadt, D
Rb ₂ CO ₃	Riedel-de-Haën, Seelze, D
Rb ₂ O	Riedel-de-Haën, Seelze, D
Re-Pulver	H.C. Starck GmbH & Co. KG, Goslar, D
V ₂ O ₅	Merck, Darmstadt, D
V-Pulver	Aldrich, Milwaukee, WI, USA

Tab. 2: Verwendete Software.

Programm	Verwendung
SHELXS-97 [13]	Kristallstrukturbestimmung mittels "direkter Methoden"
SHELXL-97 [14]	Kristallstrukturverfeinerung auf Basis von F^2 -Werten mittels "non-linear-least-squares"-Methoden
STOE Win XPOW v .1.10 [15]	Indizierung und Gitterparameterverfeinerung von Pulverdiffraktometermessungen, Simulation theoretischer Diffraktogramme
MAPLE 4.0 [16]	Berechnung von interatomaren Abständen, Winkeln, ECoN- sowie MEFIR- und MAPLE-Werten aus Strukturparametern
X-SHAPE [23]	Kristallgestalt-Optimierung
X-RED [24]	Datenreduktion von Einkristalldiffraktometerdaten und Absorptionskorrektur
Diamond v. 3.1 [25]	Visualisierung von Kristallstrukturen
POV-Ray v. 3.6 [26]	Rendern der Strukturbilder

Tab. 3: Benutzte 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, Fa. Stoe & Cie, Darmstadt, D; S/N 48029; IPDS II, Fa. Stoe & Cie, Darmstadt, D; S/N 49007,
IR-/ Raman-Spektrometer	IFS 66v/S, Fa. Bruker, Rheinstetten, D; FRA 106/S, Fa. Bruker, Rheinstetten, D
Präzessionskameras	I Fa. Richard-Seifert & Co. Ahrensburg, D S/N 201 127 220 V; II Fa. Huber, Rimsting, D S/N 201 126 220 V

EDX	EDAX ECON IV PV9900-26 EDAX-International Inc.
DTA	STA 409, kombinierte DTA/DSC/TG/MS- Apparatur, Fa. Netzsch, Selb, D
DSC	DSC 204 F1 Phoenix, Fa. Netzsch, Selb, D

4. Spezieller Teil

4.1. $Rb_3[ReO_5]$

Alkalimetall Oxo-Rhenate(VII) der Zusammensetzungen $A[ReO_4]$ ($A = Li-Cs$) [27, 28, 29, 30, 31], $A_3[ReO_5]$ ($A = Na$) [32] und $A_5[ReO_6]$ ($A = Li, Na$) [33] sind durch Einkristalluntersuchungen strukturell charakterisiert. Des Weiteren wurden die Strukturen der Verbindungen $A_3[ReO_5]$ ($A = K, Rb, Cs$) [34] anhand ihrer Pulveraufnahmen bestimmt. Während in Verbindungen des Typs $A[ReO_4]$ isolierte $[ReO_4]$ -Tetraeder und in $A_5[ReO_6]$ isolierte $[ReO_6]$ -Oktaeder vorliegen, ist die lokale Struktur der $[ReO_5]$ -Polyeder der $A_3[ReO_5]$ -Verbindungen nicht ganz geklärt. *Hoppe et al.* [32] beschreiben bei der Natrium-Verbindung eine Verzerrungsvariante zwischen tetragonaler Pyramide und trigonaler Bipyramide, wobei eine Betrachtung der Re-O-Winkel eine Beschreibung als verzerrte trigonale Bipyramide treffender erscheinen lässt. Wohingegen *Dölling und Trömel* [37] die $[ReO_5]$ -Polyeder in der Kalium- bzw. Rubidiumverbindung als regelmäßige quadratische Pyramiden beschreiben.

Allerdings wurde bei Einkristalluntersuchungen an $Rb_3[ReO_5]$ eine abweichende Struktur gefunden. Die Struktur wurde in der monoklinen Raumgruppe $C2/m$ (Nr. 12) gelöst.

4.1.1. Synthese von $Rb_3[ReO_5]$

$Rb_3[ReO_5]$ wurde auf zwei Wegen synthetisiert:

1. Durch Oxidation von Re mit CdO unter Anwesenheit von Rb_2O (molares Verhältnis 1:1:6) konnten gelbe Einkristalle von $Rb_3[ReO_5]$ erhalten werden. Die Umsetzung wurde in einer Silberampulle, die unter Vakuum in Kieselglas eingeschmolzen wurde, durchgeführt. Die Ampulle wurde in einem stehenden Röhrenofen in einem Schritt von Raumtemperatur auf 523 K geheizt und anschließend mit einer Heizrate von $2\text{ K}\cdot\text{h}^{-1}$ auf 873 K erhitzt und 336 h getempert. Mit einer Abkühlrate von $2\text{ K}\cdot\text{h}^{-1}$ wurde die Temperatur auf 523 K gesenkt und anschließend der Ofen ausgeschaltet. Die erhaltene Probe war nahezu phasenrein (Abb. 8).

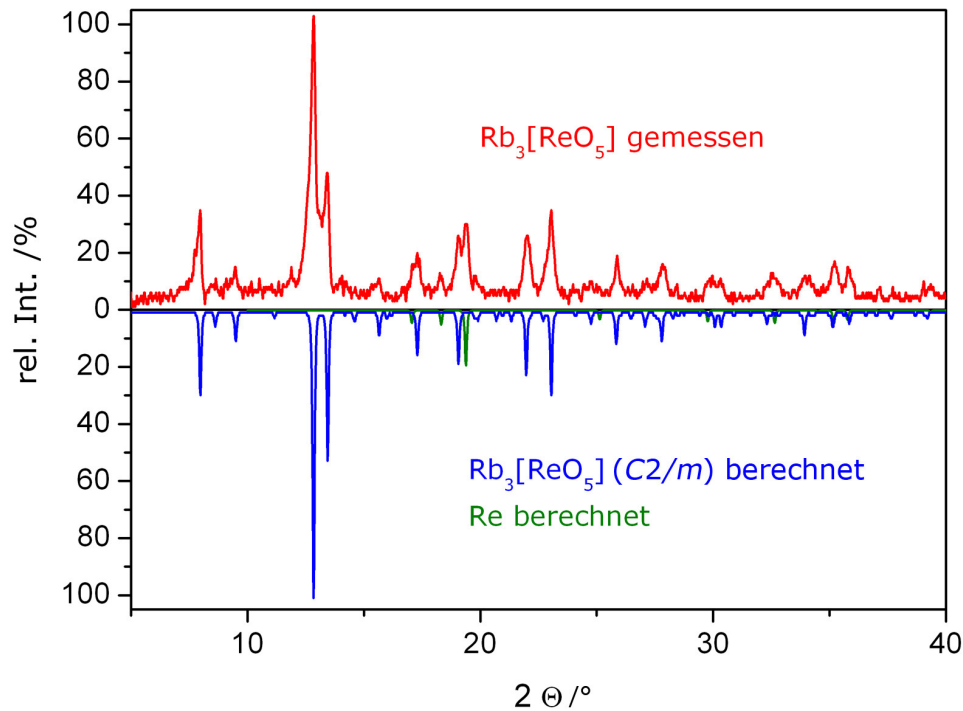


Abb. 8: Vergleich des gemessenen Pulverdiffraktogramms (MoK_α) von $\text{Rb}_3[\text{ReO}_5]$ mit aus Einkristalldaten ($\text{Rb}_3[\text{ReO}_5]$ Tab. 6 und Re [35]) berechneten.

2. Durch Tempern innig verriebener Gemenge von $\text{Rb}[\text{ReO}_4]$ (Darstellung s. u.) und Rb_2O im molaren Verhältnis 1:1 konnten ebenfalls Proben von $\text{Rb}_3[\text{ReO}_5]$ erhalten werden. Das Reaktionsgemenge wurde in einem Silbercontainer, der unter Vakuum in eine Kieselglasampulle eingeschlossen wurde, in einem stehenden Röhrenofen von Raumtemperatur in einem Schritt auf 523 K erhitzt. Anschließend wurde die Temperatur mit einer Heizrate von $20 \text{ K}\cdot\text{h}^{-1}$ auf 973 K erhöht und dort für 40 h gehalten. Mit einer Abkühlrate von $5 \text{ K}\cdot\text{h}^{-1}$ wurde die Temperatur auf 673 K und darauf folgend mit einer Abkühlrate von $1,5 \text{ K}\cdot\text{h}^{-1}$ auf 523 K gesenkt. Danach wurde der Ofen ausgeschaltet. Abb. 9 zeigt das erhaltene Produkt.

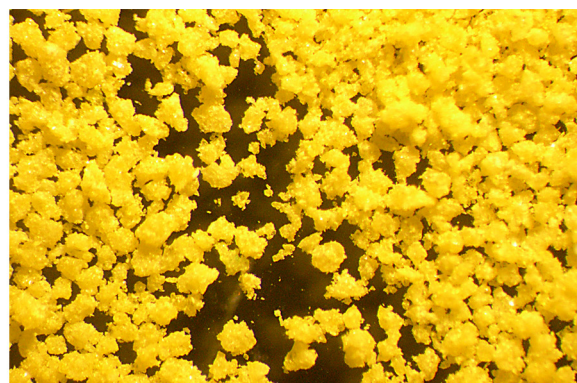
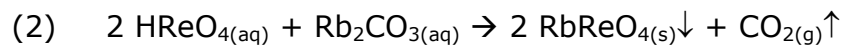


Abb. 9: Probe von $\text{Rb}_3[\text{ReO}_5]$.

Das eingesetzte $\text{Rb}[\text{ReO}_4]$ wurde aus einer zweistufigen Synthese erhalten: (1) $2 \text{Re}_{(s)} + 7 \text{H}_2\text{O}_{2(aq)} \rightarrow 2 \text{HReO}_{4(aq)} + 6 \text{H}_2\text{O}_{(l)}$



Im ersten Schritt wurde Rheniumpulver in H_2O_2 (30 %) gelöst. Zu dieser wässrigen Lösung der Perrheniumsäure wurde ein halbes Äquivalent Rb_2CO_3 gegeben und die Lösung zwecks Verkochens von überschüssigem H_2O_2 und CO_2 mehrmals kurz zum Sieden erhitzt. Beim Abkühlen kristallisierte das gewünschte Produkt aus. Das so erhaltene $\text{Rb}[\text{ReO}_4]$ (Abb. 10) wurde zweimal aus H_2O umkristallisiert und zuerst im Trockenschrank bei ca. 350 K und nach anschließendem Zerreiben bei 423 K im Vakuum getrocknet.

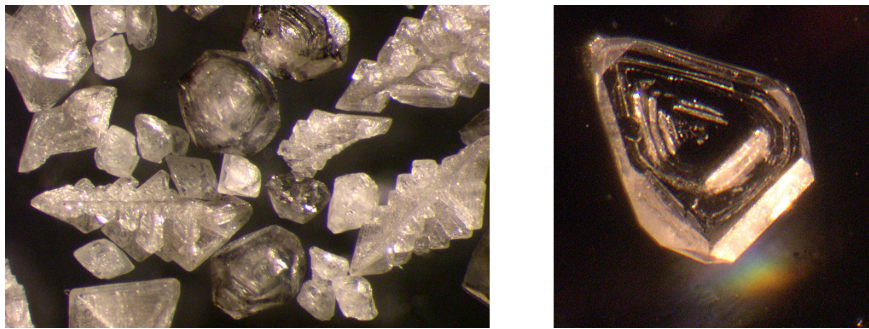


Abb. 10: Kristalle von $\text{Rb}[\text{ReO}_4]$.

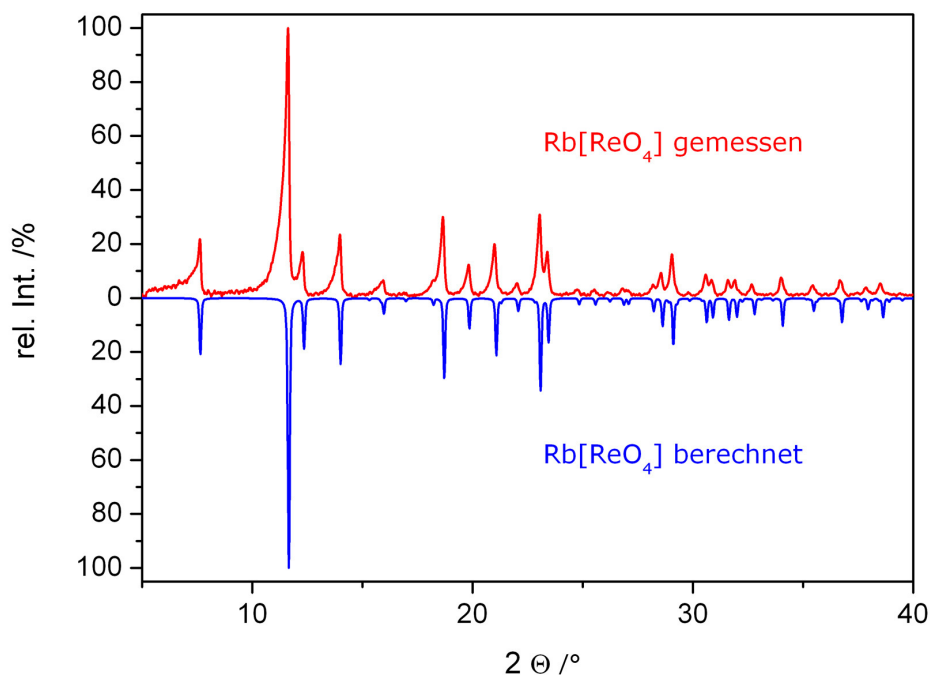


Abb. 11: Vergleich des gemessenen Pulverdiffraktogramms (MoK_α) von $\text{Rb}[\text{ReO}_4]$ mit aus Einkristalldaten [30] berechneten.

Die Lösung der Kristallstruktur von $\text{Rb}_3[\text{ReO}_5]$ gestaltete sich als sehr schwierig. Dafür gab es verschiedene Ursachen:

1. Es lag ein verzwilligter Messkristall vor, der aus zwei Individuen unterschiedlicher Orientierung bestand. Aus dem gemessenen Datensatz konnten die Daten des Individuums extrahiert werden, der die größeren Intensitäten zeigte.
2. Darüber hinaus handelte es sich um eine Überstruktur, aus der als Folge eine Verdopplung der a- und c-Achse resultierte. In Abb. 12 ist das Reflexmuster einer Achse wiedergegeben. Durch die Überstrukturreflexe verdoppelt sich die Translationsperiode der Reflexe.
3. Hinzu kommt, dass die verwendete MoK_α -Strahlung durch Rubidium stark absorbiert wird.

Der anfängliche Versuch, die Kristallstruktur in einer tetragonalen Raumgruppe ($P4_2/mbc$) zu lösen, scheiterte an den Umständen, dass Rubidium und Rhenium in diesem Fall nicht unterscheidbar und die Temperaturfaktoren einerseits inhomogen und aufgrund dessen nicht anisotrop verfeinerbar waren. Die Sauerstofflagen konnten mit diesem Ansatz nicht lokalisiert werden.

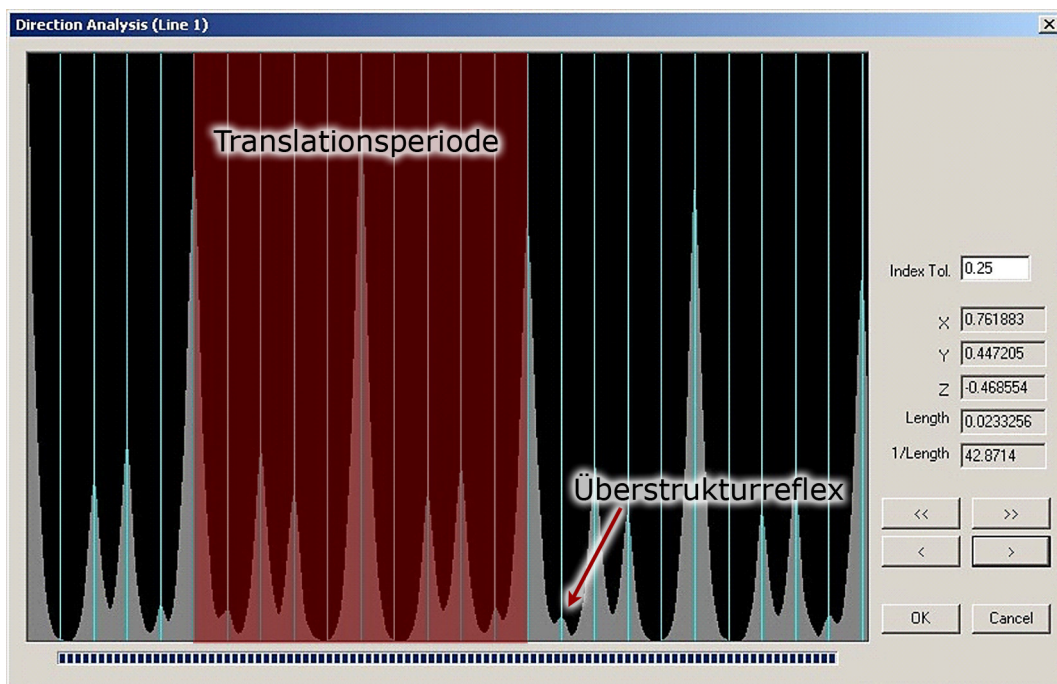


Abb. 12: Überstrukturreflexe.

4.1.2. Kristallstruktur von $\text{Rb}_3[\text{ReO}_5]$

$\text{Rb}_3[\text{ReO}_5]$ kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe $C2/m$ (Nr. 12) mit $a = 1916,3(3)$ pm, $b = 943,7(1)$ pm, $c = 1211,8(2)$ pm, $\beta = 108,44(1)^\circ$ und zwölf Formeleinheiten pro Elementarzelle. Die Parameter der Datensammlung sowie die kristallographischen Daten sind in Tab. 6 angegeben. Die Lageparameter und die (an)isotropen Temperaturfaktoren sind in Tab. 7 aufgelistet. Dieser Lösungsansatz gibt zumindest eine zufriedenstellende Lösung der Teilstrukturen der schweren Kationen wieder.

Eine anschauliche Strukturbeschreibung für $\text{Rb}_3[\text{ReO}_5]$ bietet die Betrachtung der Kationenschichten. So bilden die Rb-Re-Schichten entlang $[100]$ eine Stapelfolge, die näherungsweise der Sequenz einer hexagonal dichtesten Kugelpackung entspricht (Abb. 13).

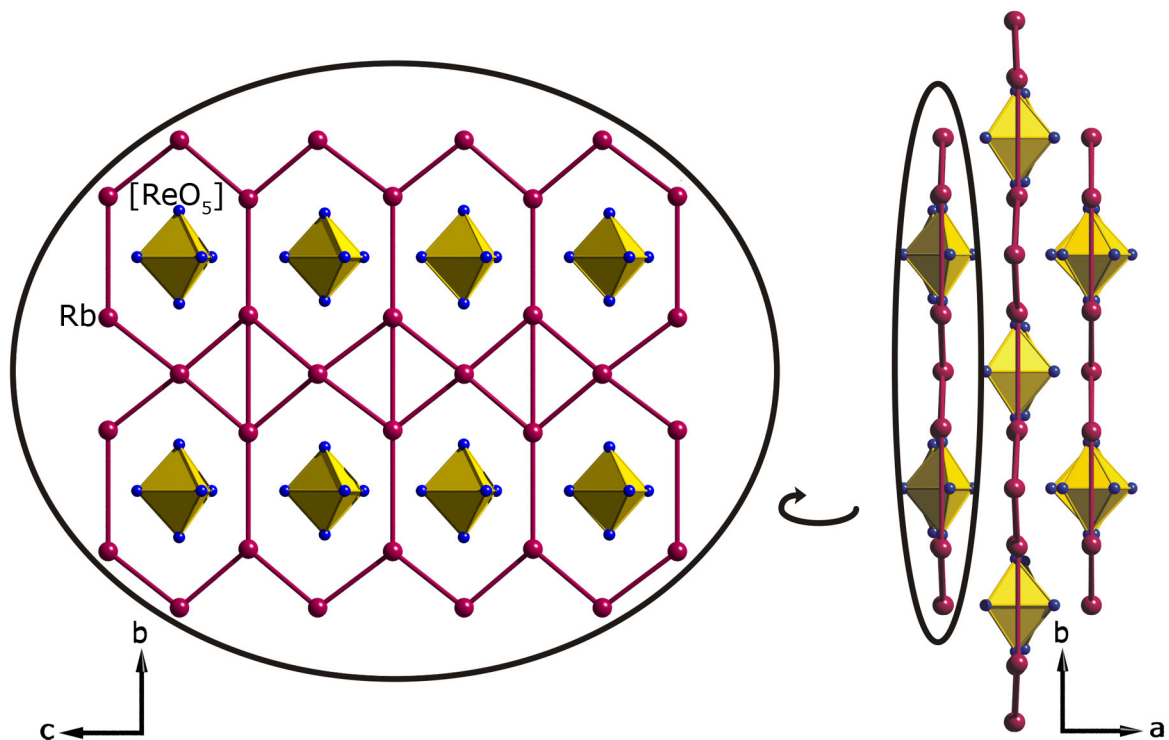


Abb. 13: Eingezeichnet sind kürzeste Rb-Rb-Abstände < 500 pm innerhalb einer "Kationenschicht". Die daraus gebildeten Sechsecke werden von $[\text{ReO}_5]$ -Polyedern zentriert (links). Gezeigt ist die Stapelfolge vorangegangener Schichten in $\text{Rb}_3[\text{ReO}_5]$ (rechts).

Die drei kristallographisch unterscheidbaren Rheniumatome sind jeweils von fünf Sauerstoffatomen stark verzerrt umgeben (Abb. 14). In einem Polyeder mit fünf Liganden sind zwei Idealformen möglich – die trigonale Bipyramide oder die quadratische Pyramide. Um zu entscheiden, ob die verzerrten Polyeder eher

einer trigonalen Bipyramide oder einer quadratischen Pyramide ähneln, wurden die Winkelabweichungen in den Polyedern betrachtet. In den beiden idealen Polyedern gibt es insgesamt zehn $L_{\text{ligand}}\text{-Zentralatom-Ligand}$ -Winkel. In der trigonalen Bipyramide sind das $6 \times 90^\circ$; $3 \times 120^\circ$; $1 \times 180^\circ$, in der quadratischen Pyramide gibt es $8 \times 90^\circ$; $2 \times 180^\circ$. Betrachtet man die Summe der Beträge der Abweichungen vom idealen Polyeder, so gelangt man zu dem Ergebnis, dass die Koordination um Re1 und Re3 eher einer trigonalen Bipyramide ähnelt, während das Polyeder um Re2 eher einer quadratischen Pyramide gleicht. In allen Fällen liegt eine starke Verzerrung vor.

Die mittleren Re-O-Abstände liegen mit ca. 180 pm in Literatur bekannter [36, 32] Größenordnung und fügen sich als $[\text{ReO}_5]$ -Polyeder zwischen $[\text{ReO}_4]$ -Polyeder (mittlerer Re-O-Abstände 173 pm [30]) und $[\text{ReO}_6]$ -Polyeder (mittlere Re-O-Abstände 189 pm [33]) ein.

	<p>Winkel /°</p> <table border="1"> <thead> <tr> <th></th> <th>O10</th> <th>O10</th> <th>O12</th> <th>O13</th> </tr> </thead> <tbody> <tr> <td>O11</td> <td>87,7</td> <td>87,7</td> <td>124,3</td> <td>152,9</td> </tr> <tr> <td>O10</td> <td></td> <td>160,9</td> <td>83,7</td> <td>96,3</td> </tr> <tr> <td>O10</td> <td></td> <td></td> <td>83,7</td> <td>96,3</td> </tr> <tr> <td>O12</td> <td></td> <td></td> <td></td> <td>82,9</td> </tr> </tbody> </table> <p>$\Delta\text{tpb} = 60,84$ $\Delta\text{qp} = 67,74$</p>		O10	O10	O12	O13	O11	87,7	87,7	124,3	152,9	O10		160,9	83,7	96,3	O10			83,7	96,3	O12				82,9	<p>Abstände /pm</p> <table border="1"> <thead> <tr> <th></th> <th>Re1</th> <th>Abstände /pm</th> </tr> </thead> <tbody> <tr> <td>- O11</td> <td>178,64</td> </tr> <tr> <td>- O10</td> <td>178,96 (2x)</td> </tr> <tr> <td>- O12</td> <td>179,91</td> </tr> <tr> <td>- O13</td> <td>180,80</td> </tr> </tbody> </table>		Re1	Abstände /pm	- O11	178,64	- O10	178,96 (2x)	- O12	179,91	- O13	180,80
	O10	O10	O12	O13																																		
O11	87,7	87,7	124,3	152,9																																		
O10		160,9	83,7	96,3																																		
O10			83,7	96,3																																		
O12				82,9																																		
	Re1	Abstände /pm																																				
- O11	178,64																																					
- O10	178,96 (2x)																																					
- O12	179,91																																					
- O13	180,80																																					
	<p>Winkel /°</p> <table border="1"> <thead> <tr> <th></th> <th>O22</th> <th>O23</th> <th>O20</th> <th>O20</th> </tr> </thead> <tbody> <tr> <td>O21</td> <td>82,4</td> <td>152,9</td> <td>92,8</td> <td>92,8</td> </tr> <tr> <td>O22</td> <td></td> <td>70,5</td> <td>92,0</td> <td>92,0</td> </tr> <tr> <td>O23</td> <td></td> <td></td> <td>88,2</td> <td>88,2</td> </tr> <tr> <td>O20</td> <td></td> <td></td> <td></td> <td>173,6</td> </tr> </tbody> </table> <p>$\Delta\text{tpb} = 87,29$ $\Delta\text{qp} = 32,71$</p>		O22	O23	O20	O20	O21	82,4	152,9	92,8	92,8	O22		70,5	92,0	92,0	O23			88,2	88,2	O20				173,6	<p>Abstände /pm</p> <table border="1"> <thead> <tr> <th></th> <th>Re2</th> <th>Abstände /pm</th> </tr> </thead> <tbody> <tr> <td>- O21</td> <td>176,71</td> </tr> <tr> <td>- O22</td> <td>179,42</td> </tr> <tr> <td>- O23</td> <td>183,48</td> </tr> <tr> <td>- O20</td> <td>185,82 (2x)</td> </tr> </tbody> </table>		Re2	Abstände /pm	- O21	176,71	- O22	179,42	- O23	183,48	- O20	185,82 (2x)
	O22	O23	O20	O20																																		
O21	82,4	152,9	92,8	92,8																																		
O22		70,5	92,0	92,0																																		
O23			88,2	88,2																																		
O20				173,6																																		
	Re2	Abstände /pm																																				
- O21	176,71																																					
- O22	179,42																																					
- O23	183,48																																					
- O20	185,82 (2x)																																					
	<p>Winkel /°</p> <table border="1"> <thead> <tr> <th></th> <th>O32</th> <th>O33</th> <th>O30</th> <th>O30</th> </tr> </thead> <tbody> <tr> <td>O31</td> <td>129,1</td> <td>127,9</td> <td>90,0</td> <td>90,0</td> </tr> <tr> <td>O32</td> <td></td> <td>103,0</td> <td>89,8</td> <td>89,8</td> </tr> <tr> <td>O33</td> <td></td> <td></td> <td>90,3</td> <td>90,3</td> </tr> <tr> <td>O30</td> <td></td> <td></td> <td></td> <td>179,4</td> </tr> </tbody> </table> <p>$\Delta\text{tpb} = 34,05$ $\Delta\text{qp} = 101,73$</p>		O32	O33	O30	O30	O31	129,1	127,9	90,0	90,0	O32		103,0	89,8	89,8	O33			90,3	90,3	O30				179,4	<p>Abstände /pm</p> <table border="1"> <thead> <tr> <th></th> <th>Re3</th> <th>Abstände /pm</th> </tr> </thead> <tbody> <tr> <td>- O31</td> <td>171,07</td> </tr> <tr> <td>- O32</td> <td>177,65</td> </tr> <tr> <td>- O33</td> <td>181,64</td> </tr> <tr> <td>- O30</td> <td>187,23 (2x)</td> </tr> </tbody> </table>		Re3	Abstände /pm	- O31	171,07	- O32	177,65	- O33	181,64	- O30	187,23 (2x)
	O32	O33	O30	O30																																		
O31	129,1	127,9	90,0	90,0																																		
O32		103,0	89,8	89,8																																		
O33			90,3	90,3																																		
O30				179,4																																		
	Re3	Abstände /pm																																				
- O31	171,07																																					
- O32	177,65																																					
- O33	181,64																																					
- O30	187,23 (2x)																																					

Abb. 14: Verzerrte Koordinationspolyeder in $\text{Rb}_3[\text{ReO}_5]$. tpb steht für trigonale Bipyramide; qp für quadratische Pyramide.

Beim Vergleich der Strukturen von $\text{Rb}_3[\text{ReO}_5]$ und $\text{K}_3[\text{IO}_5]$ [37] ist eine Analogie der Schweratomteilstruktur zu erkennen (Abb. 15), allerdings unterscheiden sich die Polyeder um Re und I deutlich (Abb. 16). Durch die unterschiedliche Anordnung der O-Atome um Re benötigt das $[\text{ReO}_5]$ -Polyeder mehr Raum entlang der, im Idealfall, dreizähligen Achse gegenüber einem $[\text{IO}_5]$ -Polyeder entlang einer vierzähligen Achse. Dies äußert sich besonders in der Streckung der Sechsecke der umgebenden Alkalimetallatome (Abb. 16).

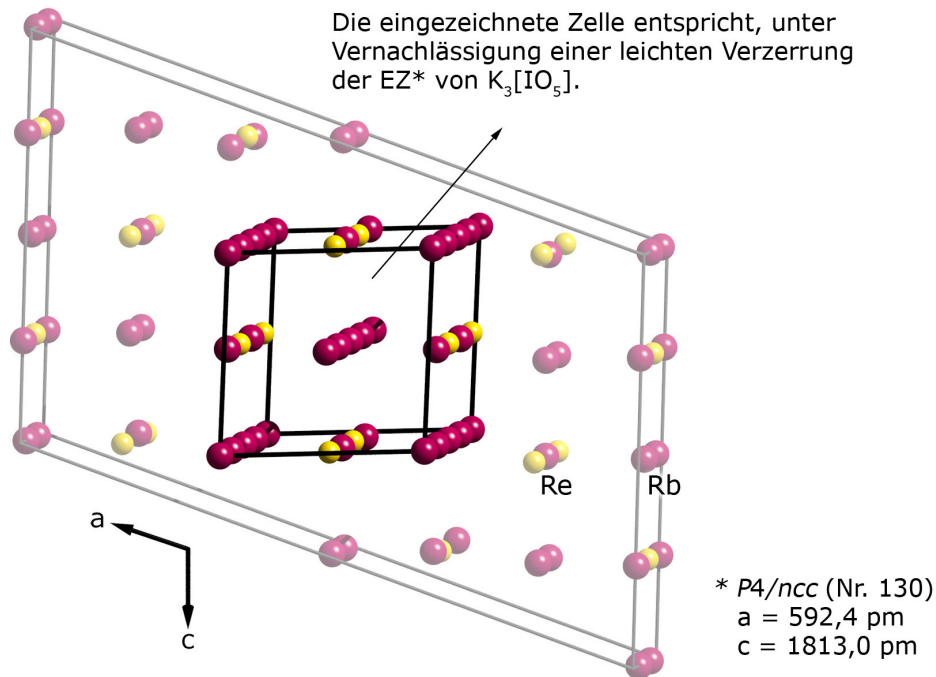


Abb. 15: Strukturbeziehung der Schweratomlagen in $\text{Rb}_3[\text{ReO}_5]$ und $\text{K}_3[\text{IO}_5]$.

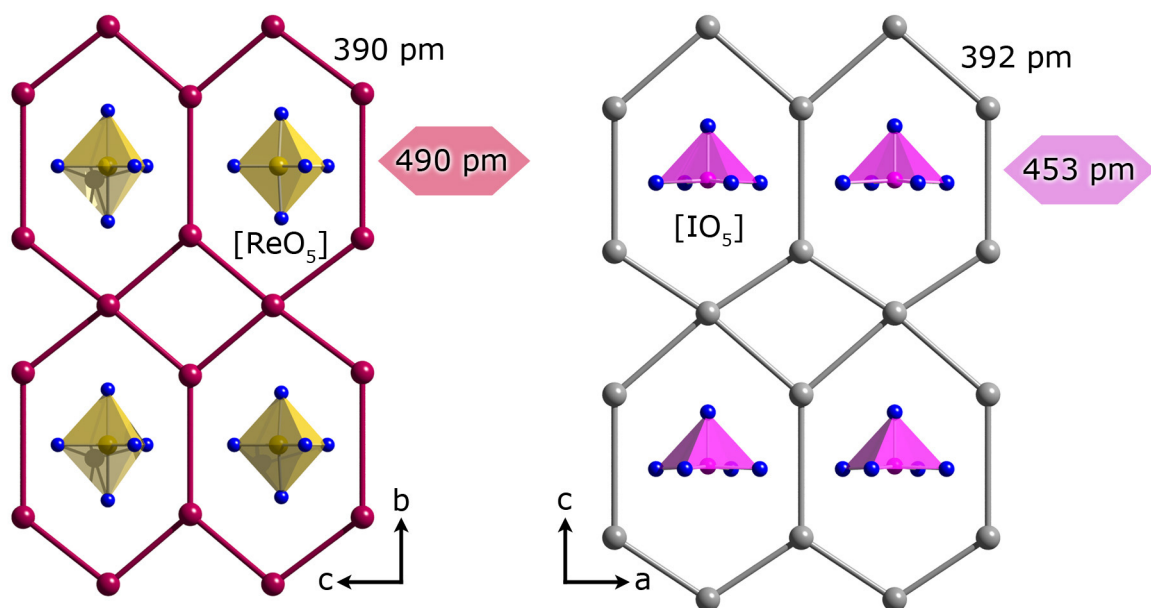


Abb. 16: Vergleich der $[(\text{Re}/\text{I})\text{O}_5]$ -Polyeder.

Eine Beschreibung der Rb-O-Polyeder erscheint hier wegen der großen Abweichungen von idealen Polyedern nicht sinnvoll. Die naiven Koordinationszahlen C.N. sowie die effektiven ECoN sind in Tab. 4 aufgelistet. Ebenso wie in $K_3[IO_5]$ (Tab. 5) zeigt sich auch hier ein sehr uneinheitliches Bild.

Tab. 4: C.N. und ECoN für Rb in $Rb_3[ReO_5]$. Erste Koordinationssphäre < 330 pm zweite Koordinationssphäre < 365 pm.

Atom	C.N.	ECoN	Atom	C.N.	ECoN
Rb1	6	4,82	Rb5	8+2	8,70
Rb2	5	4,68	Rb6	7+2	7,70
Rb3	8+2	8,94	Rb7	4	3,72
Rb4	6+2	6,54			

Tab. 5: C.N. und ECoN für K in $K_3[IO_5]$ [38].

Atom	C.N.	ECoN
K1	5	4,74
K2	4	4,12
K3	8	8,20

Tab. 6: Kristallographische Daten von $\text{Rb}_3[\text{ReO}_5]$.

Kristallform und -farbe	unregelmäßig, gelb
Kristallsystem	monoklin
Raumgruppe	$C2/m$ (Nr. 12)
Gitterkonstanten	$a = 1916,3(3)$ pm $b = 943,7(1)$ pm $c = 1211,8(2)$ pm $\beta = 108,44(1)^\circ$
Volumen	$2078,9 \cdot 10^6$ pm ³
Z	12
Dichte	$5,009$ g · cm ⁻³
F(000)	2711
linearer Absorptionskoeffizient	$36,423$ mm ⁻¹
Messbereich	$-26 \leq h \leq 25, -12 \leq k \leq 12, -16 \leq l \leq 16$
$2\Theta_{\max}$	$58,86^\circ$
gemessene Reflexe	9288
symmetrieunabhängige Reflexe	3032
nicht berücksichtigte Reflexe	keine
Parameter	104
R_{int}	0,1549
R1	0,0655 für $624 F_0 > 4\sigma(F_0)$; 0,2386 alle Daten
wR2	0,1484
Goof	0,962
Restelektronendichte	max $4,90 \cdot 10^6$ e · pm ⁻³ ; min $-3,43 \cdot 10^6$ e · pm ⁻³
Diffraktometer	IPDS (Fa. Stoe & Cie)
Programme	SHELXS-97 [13], SHELXL-97 [14]
Absorptionskorrektur	numerisch, X-Shape [23], X-Red [24]
Lösungsverfahren	"Direkte Methoden"
Parameterverfeinerung	"full-matrix least squares"

Tab. 7: Lageparameter und Koeffizienten der äquivalenten Temperaturfaktoren U_{eq} / pm^2 für $\text{Rb}_3[\text{ReO}_5]$.

Atom	Wyckhoff	x	y	z	U_{eq}
Rb1	<i>4i</i>	0,1725(4)	½	0,1058(4)	477(13)
Rb2	<i>4i</i>	0,0012(9)	0	0,250(1)	753(19)
Rb3	<i>4g</i>	½	0,2402(5)	0	338(12)
Rb4	<i>4h</i>	0	0,2557(8)	½	588(17)
Rb5	<i>8j</i>	0,3326(2)	0,2408(4)	0,1579(3)	298(7)
Rb6	<i>8j</i>	0,1632(3)	0,2490(3)	0,3496(4)	433(11)
Rb7	<i>4i</i>	0,3311(4)	0	0,4087(5)	288(10)
Re1	<i>4i</i>	0,1654(1)	0	0,0893(2)	198(4)
Re2	<i>4i</i>	0,0002(1)	½	0,2512(3)	209(3)
Re3	<i>4i</i>	0,3316(1)	½	0,4075(2)	199(4)
O10	<i>8j</i>	0,149(2)	0,187(3)	0,081(4)	1030(130) ^a
O11	<i>4i</i>	0,141(1)	0	0,220(2)	190(50) ^a
O12	<i>4i</i>	0,100(2)	0	0,945(2)	530(90) ^a
O13	<i>4i</i>	0,232(2)	0	0,011(4)	1000(20) ^a
O20	<i>8j</i>	0,006(2)	0,303(2)	0,255(2)	210(30) ^a
O21	<i>4i</i>	0,911(2)	½	0,265(3)	570(100) ^a
O22	<i>4i</i>	0,949(2)	½	0,099(2)	400(80) ^a
O23	<i>4i</i>	0,064(2)	½	0,166(3)	670(130) ^a
O30	<i>8j</i>	0,332(1)	0,302(1)	0,408(1)	80(30) ^a
O31	<i>4i</i>	0,315(1)	½	0,260(2)	220(50) ^a
O32	<i>4i</i>	0,417(2)	½	0,521(3)	450(80) ^a
O33	<i>4i</i>	0,265(2)	½	0,486(4)	1000(200) ^a

^a Isotrope Temperaturfaktoren

4.1.3. MAPLE-Berechnungen für $\text{Rb}_3[\text{ReO}_5]$

Der Vergleich der MAPLE-Werte von $\text{Rb}_3[\text{ReO}_5]$ mit der Summe der MAPLE-Werte der binären bzw. binären und ternären Verbindungen, sind in Tab. 8 wiedergegeben. Die größten Abweichungen von den Durchschnittswerten treten bei den Rubidiumatomen auf, welche die unterschiedlichen Koordinationssphären widerspiegeln. Summa summarum sind die Abweichungen jedoch mit 0,28 % für die binären und mit 0,06 % für die binären und ternären Verbindungen sehr gering. Dies ist allerdings auf das Herausmitteln der Fehler zurückzuführen. Die großen Abweichungen der MAPLE-Werte für Rubidium untereinander sind nicht zufriedenstellend, sodass eine "bessere" Strukturlösung wünschenswert wäre.

Tab. 8: MAPLE-Werte in $\text{kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$ für $\text{Rb}_3[\text{ReO}_5]$.

Atom	Rb_3ReO_5 MAPLE	$\text{Rb}_2\text{O} / \text{Re}_2\text{O}_7$			$\text{Rb}_2\text{O} / \text{RbReO}_4$		
		MAPLE*	$\Delta_{\text{absolut}}(\text{ter.-bin.})$	$\Delta \%$	MAPLE**	$\Delta_{\text{absolut}}(\text{ter.-bin.})$	$\Delta \%$
Rb1	189,63	100,20 ^{a)}	89,43	89,25	118,42 ^{d)}	71,21	71,07
Rb2	155,89	100,20 ^{a)}	55,69	55,57	118,42 ^{d)}	37,47	37,39
Rb3	203,00	100,20 ^{a)}	102,80	102,59	118,42 ^{d)}	84,58	84,41
Rb4	51,37	100,20 ^{a)}	-48,84	-48,74	118,42 ^{d)}	-67,06	-66,92
Rb5(2x)	140,39	100,20 ^{a)}	80,37	40,10	118,42 ^{d)}	43,93	21,92
Rb6(2x)	91,49	100,20 ^{a)}	-17,43	-8,70	118,42 ^{d)}	-53,87	-26,88
Rb7	76,56	100,20 ^{a)}	-23,64	-23,59	118,42 ^{d)}	-41,86	-41,78
Re1	5654,08	5526,20 ^{b)}	127,88	2,31	5333,56 ^{e)}	320,51	5,80
Re2	5343,91	5526,20 ^{b)}	-182,29	-3,30	5333,56 ^{e)}	10,35	0,19
Re3	5259,70	5526,20 ^{b)}	-266,50	-4,82	5333,56 ^{e)}	-73,87	-1,34
O10(2x)	538,98	578,29 ^{c)}	-78,61	-6,80	609,86 ^{f)}	-141,76	-12,26
O11	618,79	578,29 ^{c)}	40,50	7,00	609,86 ^{f)}	8,93	1,54
O12	487,61	578,29 ^{c)}	-90,68	-15,68	609,86 ^{f)}	-122,26	-21,14
O13	537,90	578,29 ^{c)}	-40,39	-6,98	609,86 ^{f)}	-71,96	-12,44
O20(2x)	594,12	578,29 ^{c)}	31,66	2,74	609,86 ^{f)}	-31,49	-2,72
O21	673,60	578,29 ^{c)}	95,31	16,48	609,86 ^{f)}	63,74	11,02
O22	416,62	578,29 ^{c)}	-161,67	-27,96	609,86 ^{f)}	-193,24	-33,42
O23	482,80	578,29 ^{c)}	-95,49	-16,51	609,86 ^{f)}	-127,06	-21,97
O30(2x)	649,87	578,29 ^{c)}	143,15	12,38	609,86 ^{f)}	80,01	6,92
O31	677,24	578,29 ^{c)}	98,95	17,11	609,86 ^{f)}	67,38	11,65
O32	679,84	578,29 ^{c)}	101,55	17,56	609,86 ^{f)}	69,98	12,10
O33	691,16	578,29 ^{c)}	112,87	19,52	609,86 ^{f)}	81,30	14,06
Σ:	26229,37	26154,76	74,61	0,28	26214,42	14,95	0,06

^{a)}MAP($\text{Rb}^+(\text{Rb}_2\text{O})$)

^{b)}MAP(Re^{7+}) = $\overline{\text{MAP}}(\text{Re}^{7+}(\text{Re}_2\text{O}_7))$

^{c)}MAP(O^{2-}) = $(1,5 \cdot \text{MAP}(\text{O}^{2-}(\text{Rb}_2\text{O})) + 3,5 \cdot \overline{\text{MAP}}(\text{O}^{2-}(\text{Re}_2\text{O}_7))) : 5$

*Die hypothetische Reaktionsgleichung $1,5 \text{Rb}_2\text{O} + 0,5 \text{Re}_2\text{O}_7 \rightarrow \text{Rb}_3\text{ReO}_5$ wurde der Rechnung zugrunde gelegt.

^{d)}MAP(Rb^+) = $(2 \cdot \text{MAP}(\text{Rb}^+(\text{Rb}_2\text{O})) + \text{MAP}(\text{Rb}^+(\text{RbReO}_4))) : 3$

$$e) \text{MAP}(\text{Re}^{7+}) = \text{MAP}(\text{Re}^{7+}(\text{RbReO}_4))$$

$$f) \text{MAP}(\text{O}^{2-}) = (\text{MAP}(\text{O}^{2-}(\text{Rb}_2\text{O})) + 4 \cdot \overline{\text{MAP}}(\text{O}^{2-}(\text{RbReO}_4))) : 5$$

**Die hypothetische Reaktionsgleichung $\text{Rb}_2\text{O} + \text{RbReO}_4 \rightarrow \text{Rb}_3\text{ReO}_5$ wurde der Rechnung zugrunde gelegt.

4.1.4. Thermoanalytische Messungen an $\text{Rb}_3[\text{ReO}_5]$

Die Heizkurve der thermoanalytischen Untersuchungen von $\text{Rb}_3[\text{ReO}_5]$ zeigt zwei starke sowie einen schwachen endothermen Effekt. Alle drei Signale finden sich in der Abkühlkurve als exotherme Effekte wieder. Abb. 17 zeigt den zweiten Heiz- /Kühlzyklus, d.h. alle Effekte sind reversibel.

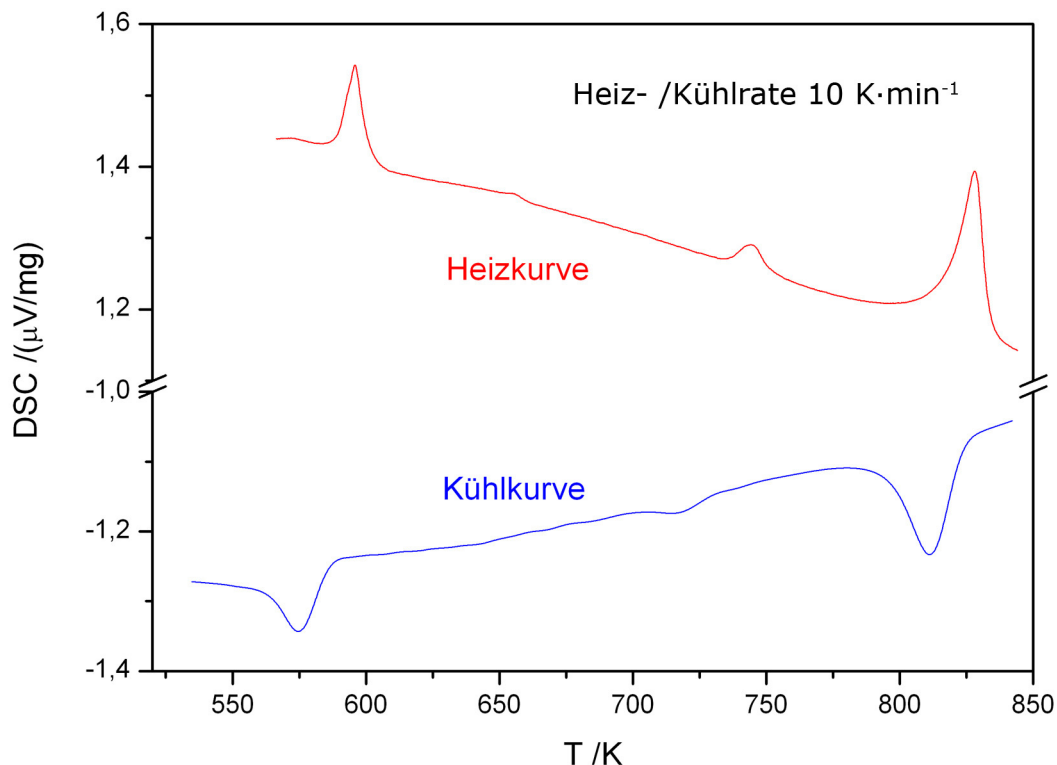


Abb. 17: DSC-Messung von $\text{Rb}_3[\text{ReO}_5]$.

Die Phasenumwandlung bei ca. 593 K wurde bereits in früheren Arbeiten [34] beschrieben, allerdings nicht weiter kommentiert. Denkbar ist hier eine Umordnung der Sauerstoffatome um Rhenium nach Art einer Pseudorotation nach *Berry* (Abb. 18). Bei diesem Vorgang ändern sich die Bindungswinkel σ und ϕ in einer konzertierten Umordnung der Liganden um das Zentralatom von einer trigonalen Bipyramide zu einer quadratischen Pyramide und wieder zurück. Dabei tauschen ein äquatorialer und ein axialer Ligand ihre Position.

Da bei der Synthese sehr langsam abgekühlt wurde, ist es wahrscheinlich, dass bei Raumtemperatur die trigonal-bipyramidale Form vorliegt.

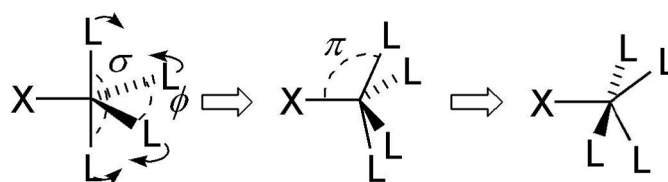


Abb. 18 [39]: Pseudorotation nach Berry.

Zur Überprüfung, ob es sich bei den Signalen 828 K / 811 K um den Schmelzpunkt handelt, wurden ca. 100 mg von $\text{Rb}_3[\text{ReO}_5]$ in einem verschlossenen Kieselglasrohr im Ofen auf 873 K erhitzt. Das Glasrohr wurde bei dieser Temperatur aus dem Ofen gezogen und die Probe betrachtet. Ein Schmelzen der Probe konnte nicht beobachtet werden. Daher muss es sich um weitere Phasenumwandlungen handeln. Denkbar ist hier, dass $[\text{ReO}_5]$ -Polyeder frei rotieren können bzw. dass die koordinierenden Sauerstoffatome dynamisch um Rhenium verteilt sind.

Temperaturabhängige Röntgen-Pulveraufnahmen könnten hier zur Klärung beitragen.

4.1.5. Spektroskopische Untersuchungen an $\text{Rb}_3[\text{ReO}_5]$

Um Aufschluss darüber zu erlangen, ob die Gestalt der $[\text{ReO}_5]$ -Einheiten eher einer trigonalen Bipyramide oder einer quadratischen Pyramide ähneln, kann die Schwingungsspektroskopie beitragen. Aufgrund der unterschiedlichen Symmetrien der trigonalen Bipyramide (D_{3h}) bzw. der quadratischen Pyramide (C_{4v}) ist die Anzahl der Normalmoden unterschiedlich (Abb. 20, Abb. 19) [20].

$$C_{4v}: 3 \cdot A_1 + 2 \cdot B_1 + 1 \cdot B_2 + 3 \cdot E$$

(IR-aktiv: A_1, E ; Raman-aktiv: A_1, B_1, B_2, E)

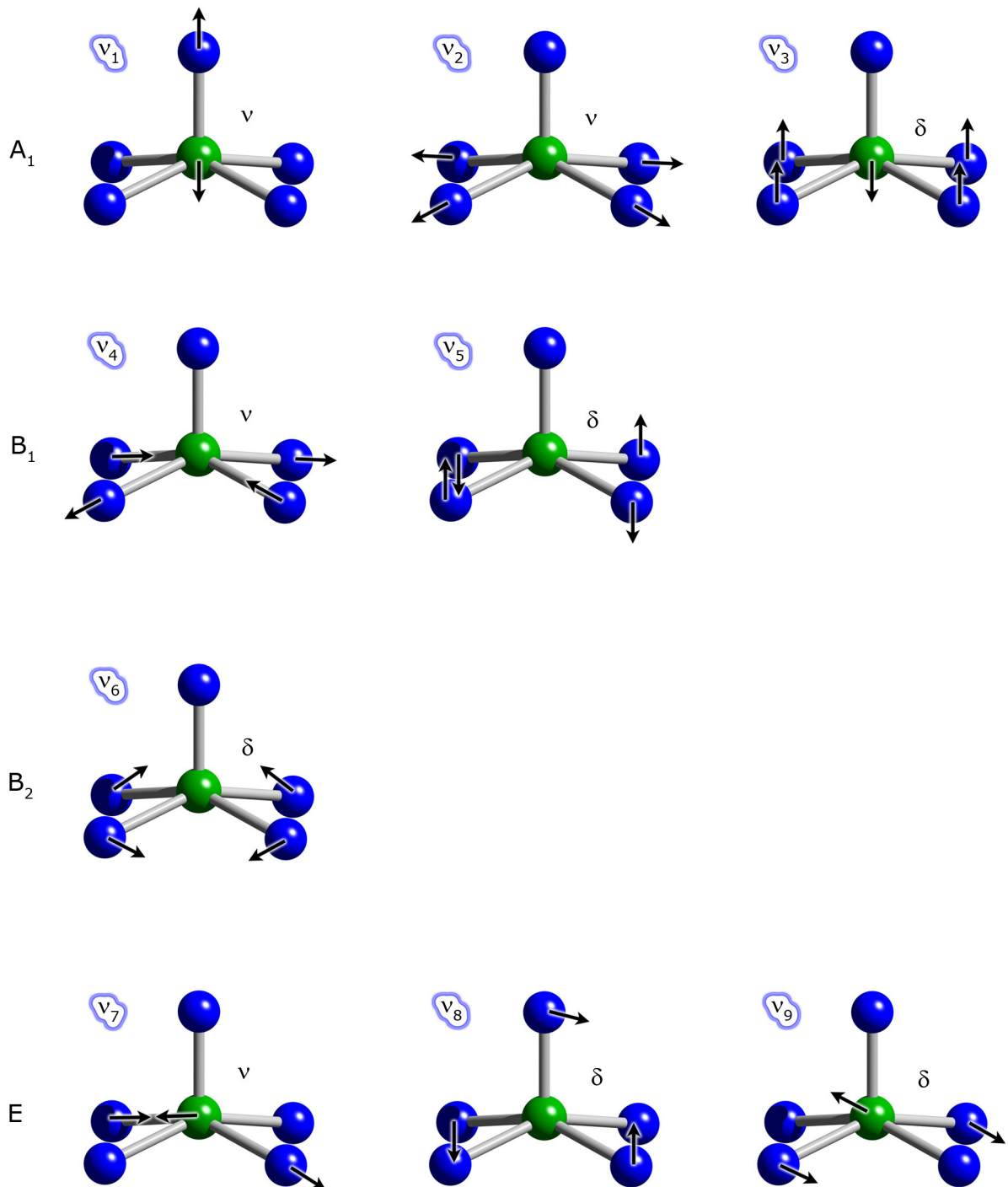


Abb. 19: Schwingungsmoden einer quadratischen Pyramide.

$$D_{3h}: 2 \cdot A_1' + 2 \cdot A_2'' + 3 \cdot E' + 1 \cdot E''$$

(IR-aktiv: A_2'' , E' ; Raman-aktiv: A_1' , E' , E'')

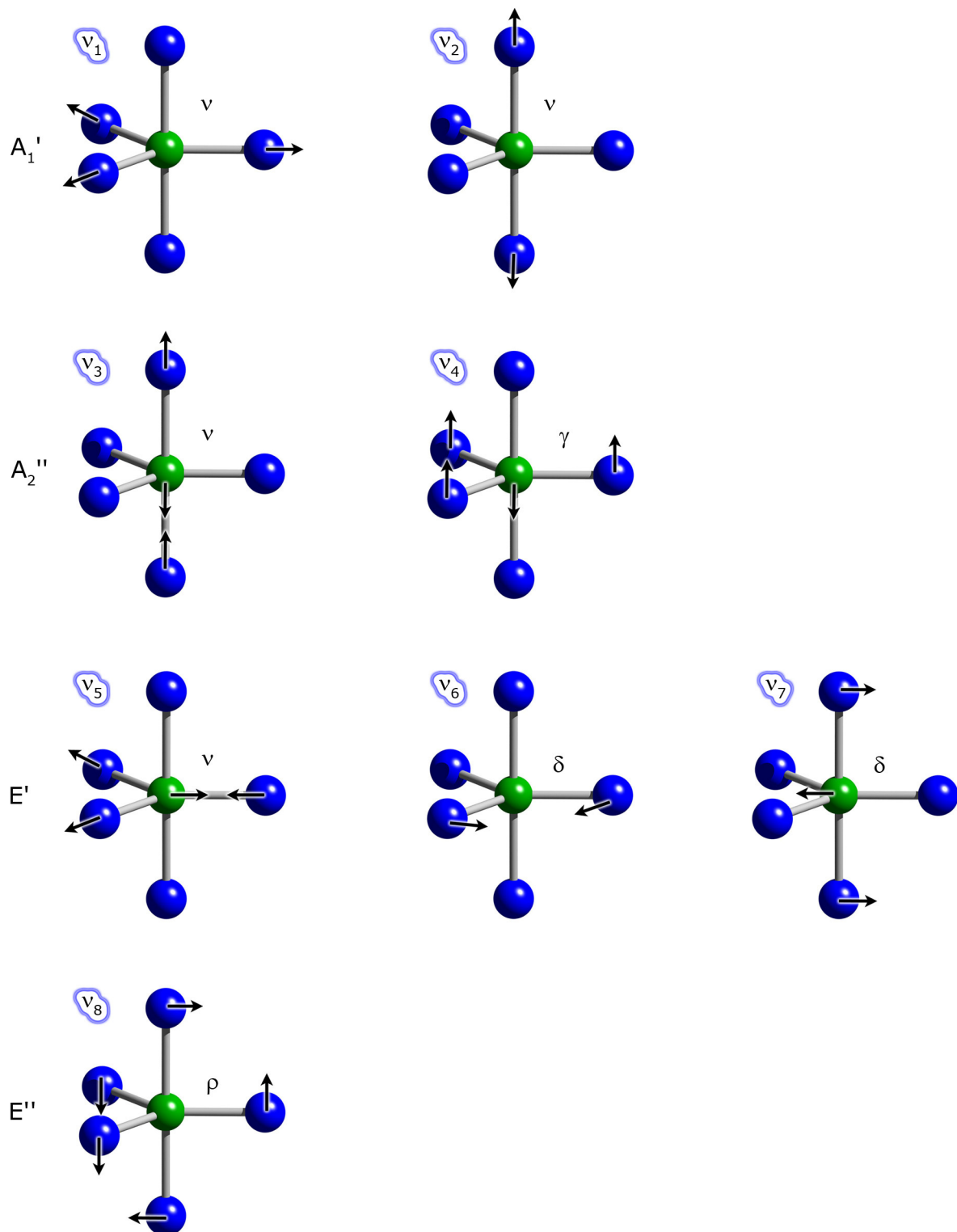


Abb. 20: Schwingungsmoden einer trigonalen Bipyramide.

Das gemessene IR-Spektrum von $\text{Rb}_3[\text{ReO}_5]$ ist in Abb. 21 abgebildet. Die Zuordnung der Banden ist in Tab. 9 wiedergegeben. Als Vergleich wurden die Daten von $\text{Ba}_9[\text{ReO}_5]_6$ [40] herangezogen, in dem die $[\text{ReO}_5]$ -Einheiten als quadratische Pyramiden vorliegen. Auch hier bestätigt das IR-Spektrum, dass keineswegs, wie aus Pulverdaten [37] vermutet, eine näherungsweise ideal quadratisch-pyramidale Anordnung der Sauerstoffatome um Rhenium vorliegt. Besonders das Fehlen der sehr starken Bande bei $\nu = 813 \text{ cm}^{-1}$ (C_{4v}) und die Banden für ν_5 (D_{3h}) sprechen eher für eine verzerrt trigonal-bipyramidale Koordination.

Da die Re-O-Abstände sowohl in einer quadratischen Pyramide als auch in einer trigonalen Bipyramide im Mittel gleich sind, sind auch die Schwingungsfrequenzen im selben Bereich zu erwarten.

Die Zuordnung von ν_5 zu E' erfolgte angesichts der zu erwartenden Aufspaltung aufgrund der Aufhebung der Entartung durch von D_{3h} abweichende Symmetrie der $[\text{ReO}_5]$ -Einheiten.

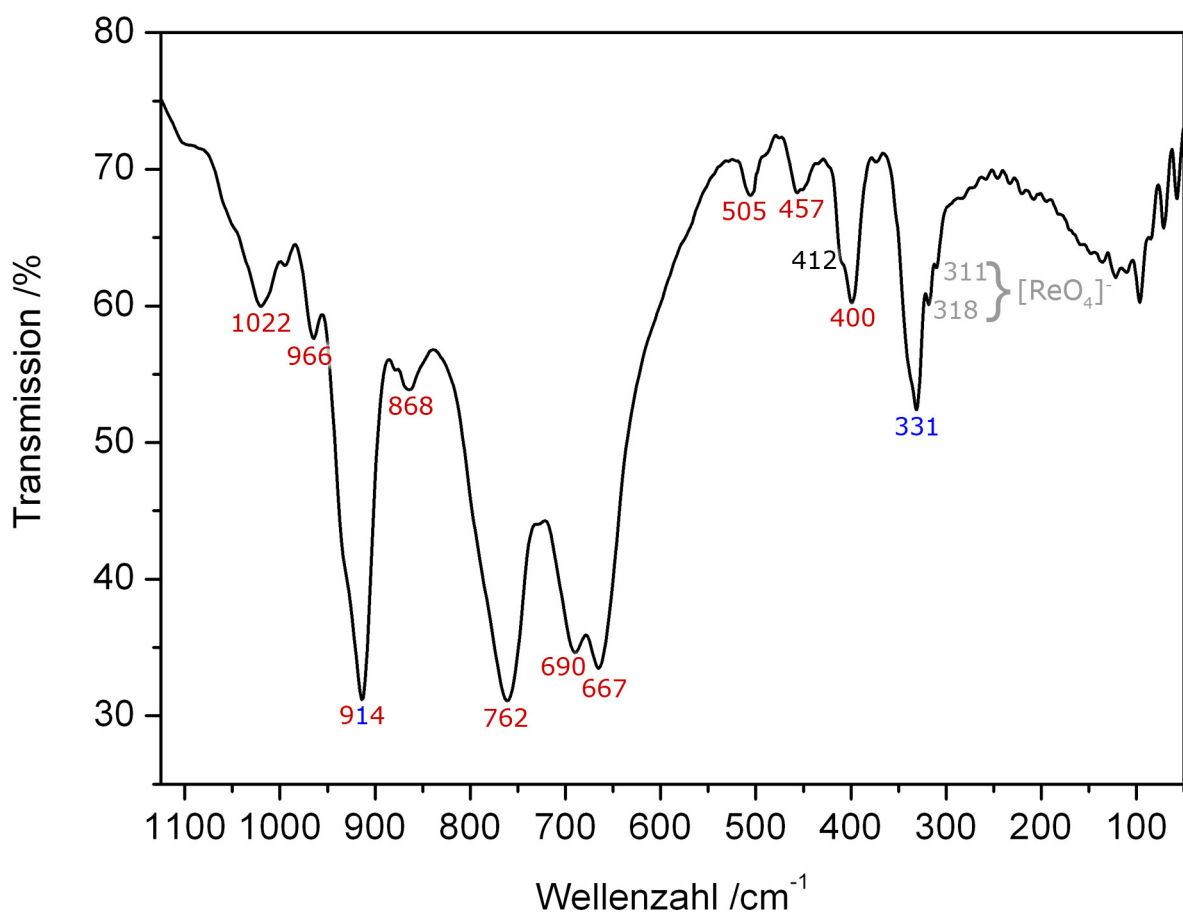


Abb. 21: IR-Spektrum von $\text{Rb}_3[\text{ReO}_5]$. Rot: D_{3h} zugeordnet; blau: C_{4v} zugeordnet.

Tab. 9: Bandenzuordnung im IR-Spektrum von $\text{Rb}_3[\text{ReO}_5]$.

IR $\text{Rb}_3[\text{ReO}_5]$	Zuordnung (D_{3h})	IR $\text{Ba}_9[\text{ReO}_5]_6$	Zuordnung / (C_{4v})
1022 m / 966 m / 868 m	$\nu_5 (E')\nu_a(\text{ReO}^{\ddot{a}q})$	-	-
914 vs	$\nu_3 (A''_2)\nu_a(\text{ReO}^{\text{ax}})$	912 s	$\nu_1(A_1)\nu(\text{ReO}^{\text{ax}})$
-	-	813 vs	$\nu_2(A_1)\nu_s(\text{ReO}^{\ddot{a}q})$
762 s	$\nu_4 (A''_2)\pi(\text{ReO}^{\ddot{a}q})$	772 w	-
690 s / 667 s	$\nu_6 (E')\delta(\text{ReO}^{\ddot{a}q})$	698 sh / 670 vs	$\nu_7(E)\nu_{as}(\text{ReO}^{\ddot{a}q})$
505 m / 457 m / 400 m	$\nu_7 (E')\delta(\text{ReO}^{\text{ax}})$	535 w	$\nu_6(B_2)\nu_s(\text{out-of-phase ReO}^{\ddot{a}q})$
-	-	412 sh	$\nu_3(A_1)\delta_s(\text{ReO}^{\ddot{a}q})$ in plane
-	-	382 sh	$\nu_5(B_1)\delta_{as}(\text{out-of-phase})$
-	-	363 s	$\nu_8(E)\delta(O^{\text{ax}}\text{ReO}^{\ddot{a}q})$
331 m	?	337 sh	$\nu_9 (E)\delta_{as}(\text{ReO}^{\ddot{a}q})$ in plane

s: stark, vs:sehr stark, m:mittel, sh: Schulter, w: schwach

4.1.6. Schlussbemerkung zu $\text{Rb}_3[\text{ReO}_5]$

Eine eindeutige Zuordnung der Gestalt der $[\text{ReO}_5]$ -Einheiten in $\text{Rb}_3[\text{ReO}_5]$ bleibt offen. Eine Möglichkeit eine quantitative Aussage über die Nähe zu der ein oder der anderen Polyederform zu machen, böte das Konzept von Alvarez [39], der die Abweichung von einer betrachteten Polyederform mathematisch darstellt:

$$S(G) = \frac{\sum_{k=1}^N |\vec{Q}_k - \vec{P}_k|^2}{\sum_{k=1}^N |\vec{Q}_k - \vec{Q}_0|^2} \cdot 100$$

$S(G)$ Symmetriewert (von Symmetrie G)

\vec{Q}_k Atomkoordinaten (Vektoren) der N – Atome eines Polyeders

\vec{Q}_0 Koordinaten des Massenschwerpunkts des Polyeders

\vec{P}_k Koordinaten des perfekten Polyeders

Dabei kann $S(G)$ Werte zwischen 100 und 0 annehmen. Je kleiner der Wert, desto größer ist die Ähnlichkeit zum idealen Polyeder. Aufgrund der problematischen Strukturlösung und der Fehlordnung der Sauerstoffatome wurde hier auf eine genauere Analyse verzichtet.

4.2. $\text{NaRb}_3[\text{Re}_2\text{O}_9]$

Um weitere Erkenntnisse über die Verzerrungsvarianten isolierter $[\text{ReO}_5]$ -Einheiten in Abhängigkeit vom Ionenradius der Alkalimetallkationen zu erlangen, wurden Versuche durchgeführt, die auf Verbindungen des Typs $\text{AB}_2[\text{ReO}_5]$, mit $\text{A/B} = \text{Na, K, Rb, Cs}$, abzielten. Bei diesen Versuchen wurden gelbe Einkristalle von $\text{NaRb}_3[\text{Re}_2\text{O}_9]$ erhalten. $\text{NaRb}_3[\text{Re}_2\text{O}_9]$ kristallisiert isotyp zu $\text{K}_3\text{Na}[\text{Re}_2\text{O}_9]$ [41], welches durch eine Reaktion von KO_2 (mit Na verunreinigt) und Re unter Hochdruckbedingungen erhalten wurde.

4.2.1. Synthese von $\text{NaRb}_3[\text{Re}_2\text{O}_9]$

Durch Tempern innig verriebener Gemenge aus Na_2O und $\text{Rb}[\text{ReO}_4]$ im molaren Verhältnis 1:1 konnten gelbe Einkristalle von $\text{NaRb}_3[\text{Re}_2\text{O}_9]$ erhalten werden. Der unter Vakuum in Kieselglas eingeschlossene Silberreaktionscontainer wurde im stehenden Röhrenofen in einem Schritt von Raumtemperatur auf 523 K erhitzt. Mit einer Heizrate von $15 \text{ K}\cdot\text{h}^{-1}$ wurde die Temperatur auf 973 K erhöht und dort für 100 h gehalten. Anschließend folgte eine Absenkung der Temperatur auf 523 K mit einer Abkühlrate von $3 \text{ K}\cdot\text{h}^{-1}$ bevor der Ofen ausgeschaltet wurde. Neben den ausgewählten gelben Kristallen waren noch farblose Kristalle sowie gelbe Konglomerate mit dunklen Einschlüssen im Produktgemenge vorhanden.

4.2.2. Kristallstruktur von $\text{NaRb}_3[\text{Re}_2\text{O}_9]$

$\text{NaRb}_3[\text{Re}_2\text{O}_9]$ kristallisiert in der hexagonalen Raumgruppe $P6_3/mmc$ (Nr. 194) mit zwei Formeleinheiten pro Elementarzelle. Die kristallographischen Daten sind in Tab. 13 angegeben. Die Lageparameter sowie die äquivalenten Temperaturfaktoren sind in Tab. 14 aufgelistet.

Entlang $[001]$ kann die Struktur als Stapelfolge ...ABACBC... einer dichtesten Kugelpackung beschrieben werden (Abb. 22), in der sich hexagonale und kubische Schichtabfolgen gemäß *hcc* (*Jagodzinski*-Symbolik) abwechseln. Dabei sind O und Rb die "Packungsteilchen". Die Hälfte der Oktaederlücken sind in den Schichten c und a mit Rhenium und in b mit Natrium besetzt.

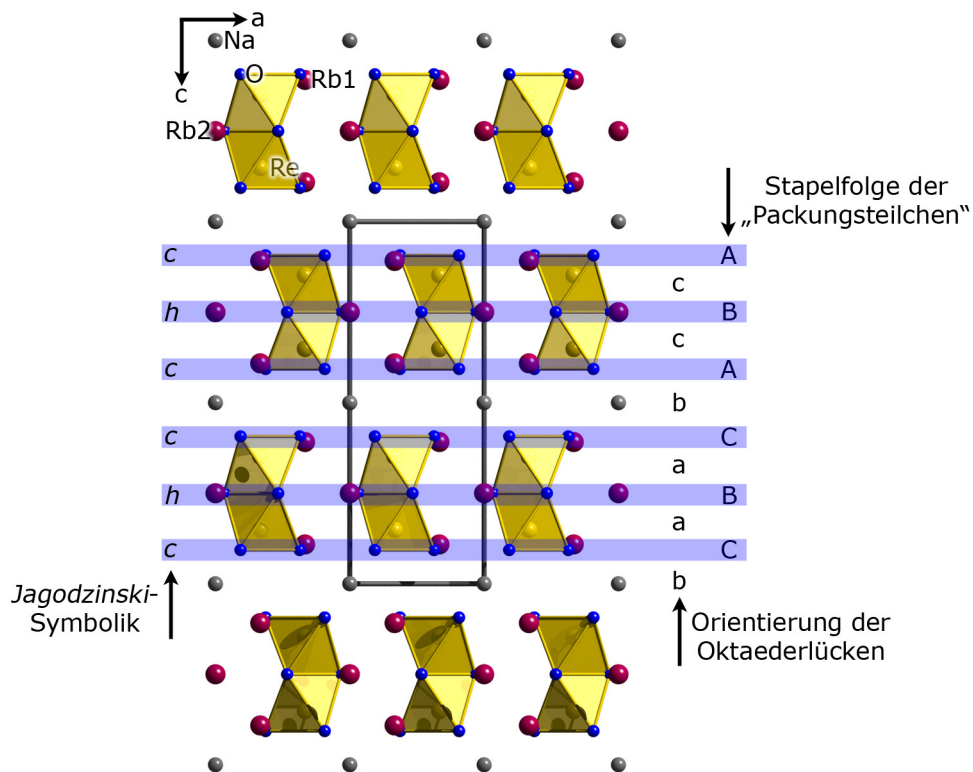


Abb. 22: Projektion der Kristallstruktur von $\text{NaRb}_3[\text{Re}_2\text{O}_9]$ entlang $[010]$. Die Schichten einer dichtesten Kugelpackung sind eingezeichnet.

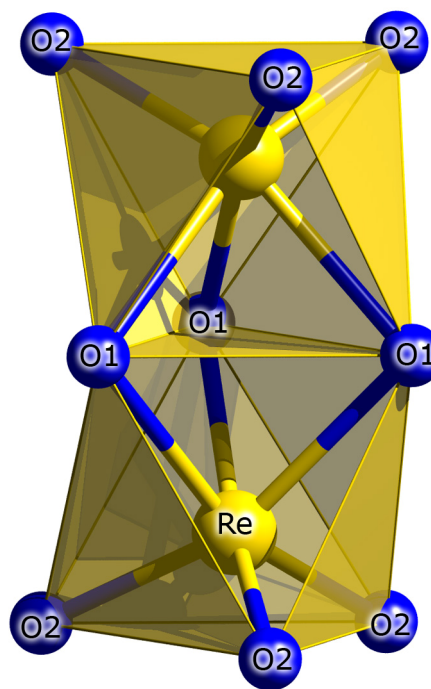
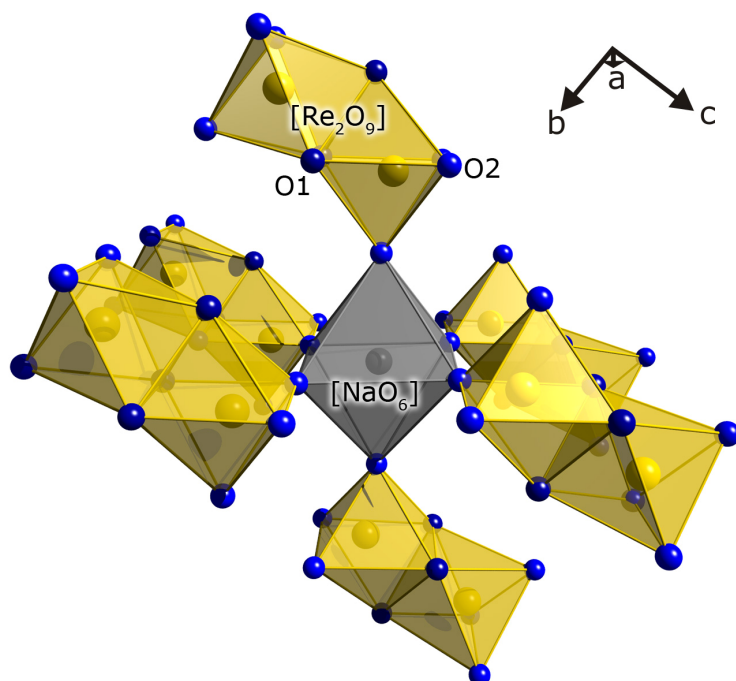
Das charakteristische Strukturmotiv in $\text{NaRb}_3[\text{Re}_2\text{O}_9]$ sind $[\text{Re}_2\text{O}_9]$ -Doppeloktaeder, die durch Flächenverknüpfung ($3 \times \text{O}1$) zweier $[\text{ReO}_6]$ -Oktaeder entstehen (Abb. 23). Der mittlere Re-O-Abstand beträgt 189,7 pm und liegt somit in der Größenordnung, die ebenfalls für nicht verknüpfende $[\text{ReO}_6]$ -Einheiten bekannt ist [33].

Natrium ist ebenso wie Rhenium oktaedrisch von sechs Sauerstoffatomen umgeben. Die $[\text{NaO}_6]$ -Einheiten verknüpfen über alle sechs Ecken ($\text{O}2$) mit den $[\text{Re}_2\text{O}_9]$ -Einheiten zu einem dreidimensionalen Netzwerk (Abb. 24). Der Na-O-Abstand beträgt mit 240 pm exakt der Summe der Ionenradien nach *Shannon* [19].

Die zwei kristallographisch unterscheidbaren Rubidiumatome sind beide leicht verzerrt kuboktaedrisch bzw. antikuboktaedrisch von zwölf Sauerstoffatomen umgeben (Abb. 25), gemäß ihrer Umgebung als Bestandteil einer kubisch- (Rb1) bzw. hexagonal- (Rb2) dichtesten Kugelpackung.

Tab. 10: Abstände in pm und Winkel in Grad für ein $[\text{ReO}_6]$ -Polyeder.

Re	- O2	175,5(7)	3x
	- O1	203,9(6)	3x
O1 - Re - O1		74,3(3)	3x
O2 - Re - O1		90,8(2)	6x
O2 - Re - O2		101,1(3)	3x
O2 - Re - O1		161,1(3)	3x

**Abb. 23: $[\text{Re}_2\text{O}_9]$ -Polyeder.****Tab. 11: Abstände in pm und Winkel in Grad für ein $[\text{NaO}_6]$ -Polyeder.**

Na	- O2	240,2(7)	6x
O2 - Na - O2		88,2(2)	6x
O2 - Na - O2		91,8(2)	6x
O2 - Na - O2		180	3x

Abb. 24: Verknüpfungsmuster der $[\text{NaO}_6]$ -Einheit mit den $[\text{Re}_2\text{O}_9]$ -Einheiten.

		Tab. 12: Abstände in pm und Winkel in Grad für ein [RbO₁₂]-Polyeder.		
	Rb1 - O1	294,8(7)	3x	
	Rb1 - O2	309,6(1)	6x	
	Rb1 - O2	329,9(7)	3x	
	O2 - Rb1 - O2	48,5(2)	3x	
	O2 - Rb1 - O2	51,9(3)	3x	
	O1 - Rb1 - O2	53,2(2)	6x	
	O2 - Rb1 - O2	62,9(2)	6x	
	O2 - Rb1 - O2	67,7(3)	3x	
	O1 - Rb1 - O1	77,6(2)	3x	
	O2 - Rb1 - O2	84,5(1)	6x	
	O1 - Rb1 - O2	95,7(1)	6x	
	O2 - Rb1 - O2	111,2(1)	6x	
	O1 - Rb1 - O2	115,8(1)	6x	
	O2 - Rb1 - O2	119,5(3)	6x	
	O1 - Rb1 - O2	130,4(2)	6x	
	O1 - Rb1 - O2	161,9(2)	3x	
O2 - Rb1 - O2	168,6(3)	3x		
	Rb2 - O2	300,9(7)	6x	
	Rb2 - O1	310,1(1)	6x	
	O1 - Rb2 - O1	46,8(3)	3x	
	O2 - Rb2 - O1	52,6(1)	12x	
	O2 - Rb2 - O2	70,0(2)	6x	
	O1 - Rb2 - O1	73,2(3)	3x	
	O2 - Rb2 - O1	94,4(1)	12x	
	O2 - Rb2 - O2	97,1(3)	3x	
	O1 - Rb2 - O1	120	6x	
	O2 - Rb2 - O1	122,1(1)	12x	
	O2 - Rb2 - O2	141,3(1)	6x	
	O1 - Rb2 - O1	166,8(3)	3x	

Abb. 25: [RbO₁₂]-Polyeder; oben Rb1 (Kuboktaeder) unten Rb2 (Anti-Kuboktaeder).

Tab. 13: Kristallographische Daten von NaRb₃[Re₂O₉].

Kristallform und -farbe	unregelmäßig, gelb
Kristallsystem	hexagonal
Raumgruppe	<i>P6₃/mmc</i> (Nr. 194)
Gitterkonstanten	a = 616,07(7) pm c = 1438,7(2) pm
Volumen	472,9(1) · 10 ⁶ pm ³
Z	2
Dichte	5,589 g · cm ⁻³
F(000)	688
linearer Absorptionskoeffizient	40,99 mm ⁻¹
Messbereich	-7 ≤ h ≤ 7, -7 ≤ k ≤ 7, -18 ≤ l ≤ 18
2Θ _{max}	53,98 °
gemessene Reflexe	3178
symmetrieunabhängige Reflexe	231
nicht berücksichtigte Reflexe	keine
Parameter	22
R _{int}	0,1050
R1	0,0221 für 187 F ₀ > 4σ(F ₀); 0,0349 alle Daten
wR2	0,0475
Goof	1,053
Restelektronendichte	max 0,85 · 10 ⁶ e · pm ⁻³ ; min -1,81 · 10 ⁶ e · pm ⁻³
Diffraktometer	IPDS I (Fa. Stoe & Cie)
Programme	SHELXS-97 [13], SHELXL-97 [14]
Absorptionskorrektur	numerisch, X-Shape [23], X-Red [24]
Lösungsverfahren	"Direkte Methoden"
Parameterverfeinerung	"full-matrix least squares"

Tab. 14: Lageparameter und Koeffizienten der äquivalenten Temperaturfaktoren U_{eq} / pm² für NaRb₃[Re₂O₉].

Atom	Wyckhoff	x	y	z	U _{eq}
Re	4f	1/3	2/3	0,85155(3)	94(3)
Rb1	4f	2/3	1/3	0,8914(1)	146(4)
Rb2	2b	0	0	1/4	123(5)
Na	2a	0	0	1/2	133(17)
O1	6h	0,4666(8)	0,933(2)	1/4	119(19)
O2	12k	0,1867(6)	0,8133(6)	0,9068(5)	171(13)

4.2.3. MAPLE-Berechnungen für NaRb₃[Re₂O₉]

Zur Überprüfung der Strukturlösung wurde der Madelunganteil der Gitterenergie berechnet und mit der Summe der binären bzw. ternären Verbindungen verglichen (Tab. 15). Die Abweichungen sind mit 0,72 % bzw. 0,60 % gering und bestätigen die Schlüssigkeit der Strukturlösung.

Der auffällig hohe MAPLE-Wert für Natrium und in gewissem Maße auch für Rubidium, lässt sich bei Betrachtung vergleichbarer Werte anderer Perrhenate (Tab. 16) besser einordnen. So ist eine Tendenz zu höheren Werten bei kleinem Alkalimetall zu Rheniumverhältnis zu erkennen.

Tab. 15: MAPLE-Werte in kcal·mol⁻¹ für NaRb₃[Re₂O₉].

Atom	NaRb ₃ [Re ₂ O ₉] MAPLE	Na ₂ O / Rb ₂ O / Re ₂ O ₇			Rb ₂ O/ RbReO ₄ / NaReO ₄		
		MAPLE*	Δ _(quat.-bin.)	Δ%	MAPLE**	Δ _(quat.-ter.)	Δ%
Re(2x)	5273,13	5526,48 ^{a)}	-253,35	-4,80	5368,91 ^{e)}	-95,77	-1,82
Rb1(2x)	126,81	100,20 ^{b)}	26,61	20,98	118,42 ^{f)}	8,39	6,61
Rb2	128,38	100,20 ^{b)}	28,18	21,95	118,42 ^{f)}	9,96	7,76
Na	223,77	121,69 ^{c)}	102,09	45,62	193,80 ^{g)}	29,98	13,40
O1(3x)	725,13	605,60 ^{d)}	119,53	16,48	628,83 ^{h)}	96,30	13,28
O2(6x)	620,24	605,60 ^{d)}	14,65	2,36	628,83 ^{h)}	-8,58	-1,38
Σ:	17048,91	16925,64	123,27	0,72	16946,32	102,59	0,60

^{a)}MAP(Re⁷⁺) = $\overline{\text{MAP}}(\text{Re}^{7+}(\text{Re}_2\text{O}_7))$

^{b)}MAP(Rb⁺(Rb₂O))

^{c)}MAP(Na⁺(Na₂O))

^{d)}MAP(O²⁻) = (0,5 · MAP(O²⁻(Na₂O)) + 1,5 · MAP(O²⁻(Rb₂O)) + 7 · $\overline{\text{MAP}}(\text{O}^{2-}(\text{Re}_2\text{O}_7))$) : 9

*Die hypothetische Reaktionsgleichung $0,5 \text{ Na}_2\text{O} + 1,5 \text{ Rb}_2\text{O} + \text{Re}_2\text{O}_7 \rightarrow \text{NaRb}_3[\text{Re}_2\text{O}_9]$ wurde der Rechnung zugrunde gelegt.

^{e)}MAP(Re⁷⁺) = (MAP(Re⁷⁺(NaReO₄)) + MAP(Re⁷⁺(RbReO₄))) : 2

^{f)}MAP(Rb⁺) = (MAP(Rb⁺(RbReO₄)) + 2 · MAP(Rb⁺(Rb₂O))) : 3

^{g)}MAP(Na⁺(NaReO₄))

^{h)}MAP(O²⁻) = (4 · MAP(O²⁻(NaReO₄)) + 4 · MAP(O²⁻(RbReO₄)) + MAP(O²⁻(Rb₂O))) : 9

**Die hypothetische Reaktionsgleichung $\text{Rb}_2\text{O} + \text{RbReO}_4 + \text{NaReO}_4 \rightarrow \text{NaRb}_3[\text{Re}_2\text{O}_9]$ wurde der Rechnung zugrunde gelegt.

Tab. 16: Vergleich der MAPLE-Werte in kcal·mol⁻¹ für Na und Rb in ausgewählten Perrhenatverbindungen.

	A ₂ O	A[ReO ₄]	A ₃ [ReO ₅]	A ₅ [ReO ₆]
Na	122	194	160	155
Rb	100	155	127	

4.2.4. Schlussbemerkung zu NaRb₃[Re₂O₉]

Das Produkt dieser Umsetzung hat gezeigt, dass eine Voraussage in solch komplexen Systemen sehr schwierig ist. Offensichtlich weicht das System unter Polyederkondensation zu einer alkalimetallärmeren Verbindung aus, in der im Vergleich zum [ReO₅]-Polyeder in Rb₃[ReO₅], eine weniger verzerrte, sechsfache Koordination vorliegt. Durch die Na-Kationen wird außerdem die Variabilität in der Packung erhöht.

4.3. $\text{Na}_5[\text{VO}_4][\text{O}]$, $\text{Na}_4[\text{VO}_4][\text{OH}]$ und $\text{Na}_3[\text{VO}_4]$

Die Strukturen der Natrium Oxovanadate(V) NaVO_3 [42] und $\text{Na}_4\text{V}_2\text{O}_7$ [43] sind anhand von Einkristalluntersuchungen belegt. Des Weiteren sind für $\text{Na}_5\text{V}_3\text{O}_{10}$ [44] und verschiedene Modifikationen von $\text{Na}_3[\text{VO}_4]$ [45, 46] Pulverdaten publiziert. Ferner sind eine Reihe von Untersuchungen an gemischtvalenten Natrium Oxovanadaten(IV/V) durchgeführt worden, die durch ihre physikalischen Eigenschaften wie Ferromagnetismus in $\text{NaV}_6\text{O}_{11}$ [47] oder einem Spin-Peierls Übergang in NaV_2O_5 [48] in den Fokus des Interesses gerückt sind.

Obwohl $\text{Na}_3[\text{VO}_4]$ Objekt zahlreicher Untersuchungen war, ist bis heute über die exakte(n) Modifikation(en) wenig bekannt. An Proben von $\text{Na}_3[\text{VO}_4]$, die aus V_2O_5 und Na_2CO_3 in Korundtiegeln dargestellt wurden, sind Leitfähigkeitsmessungen durchgeführt worden [49], bei denen ein signifikanter Anstieg der Leitfähigkeit bei ca. 933 K festgestellt wurde.

Bis jetzt ist es nicht gelungen, $\text{Na}_3[\text{VO}_4]$ einkristallin aus der Reaktion von Na_2O mit V_2O_5 im molaren Verhältnis 3:1 zu erhalten. Verschiedenen Modifikationen von $\text{Na}_3[\text{VO}_4]$, die wegen gehemmter Umwandlung nebeneinander vorliegen, könnten eine mögliche Ursache sein. Aus Umsetzungen mit einem Überschuss Na_2O bzw. Zugabe von NaOH , die auf die Synthese entsprechender Einkristalle zielte, konnten Einkristalle von $\text{Na}_5[\text{VO}_4][\text{O}]$ bzw. $\text{Na}_4[\text{VO}_4][\text{OH}]$ im Rahmen dieser Arbeit gefunden werden.

Jansen und *Kniep* berichteten unabhängig voneinander über die isotypen Verbindungen $\text{Na}_5[\text{AsO}_4][\text{O}]$ [50] und $\text{Sr}_5[\text{NbN}_4][\text{N}]$ [51], die neben isolierten tetraedrischen $[\text{MX}_4]$ -Einheiten mit $\text{M} = \text{As}$ bzw. Nb und $\text{X} = \text{O}$ bzw. N ebenfalls isolierte $[\text{O}^{2-}]$ bzw. $[\text{N}^{3-}]$ Anionen in der Struktur enthalten. Speziell in natriumreichen Systemen wurden bereits eine Reihe von ähnlichen Verbindungen entdeckt, z. B. $\text{Na}_5[\text{MO}_2][\text{X}]$ mit $\text{M} = \text{Co}^+$, Ni^+ , Cu^+ und $\text{X} = \text{S}^{2-}$, SO_4^{2-} , CO_3^{2-} [52] oder $\text{Na}_8[\text{CoO}_3][\text{SO}_4]$ [53], $\text{Na}_{11}[\text{CuO}_4][\text{SO}_4]_3$ [54] sowie $\text{Na}_4[\text{CoO}_3][\text{OH}]$ [55]. Diese Verbindungen enthalten Übergangsmetalle in unterschiedlichen und auch ungewöhnlichen Koordinationssphären, z.B. C.N. 2 (linear), C.N. 3 (trigonal-planar) und C.N. 4 (quadratisch-planar). Im Folgenden wird über die Synthese, die Kristallstruktur sowie über einige Eigenschaften von $\text{Na}_5[\text{VO}_4][\text{O}]$ und $\text{Na}_4[\text{VO}_4][\text{OH}]$ berichtet.

4.3.1. Synthese von $\text{Na}_5[\text{VO}_4][\text{O}]$, $\text{Na}_4[\text{VO}_4][\text{OH}]$ und $\text{Na}_3[\text{VO}_4]$

$\text{Na}_5[\text{VO}_4][\text{O}]$ wurde auf drei verschiedenen Wegen dargestellt:

- (1) Durch Oxidation von V mit CdO unter Anwesenheit von Na_2O im molaren Verhältnis 1:1:5. Die in einem Achatmörser innig verriebenen Edukte wurden in einem Silbercontainer, der unter Vakuum in Kieselglas eingeschlossen wurde, in einem stehenden Röhrenofen in einem Schritt von Raumtemperatur auf 523 K erhitzt. Anschließend wurde die Temperatur mit einer Heizrate von $2 \text{ K}\cdot\text{h}^{-1}$ auf 873 K erhöht und dort für 14 d gehalten. Mit einer Abkühlrate von $2 \text{ K}\cdot\text{h}^{-1}$ wurde der Ansatz auf 523 K abgekühlt bevor der Ofen ausgeschaltet wurde.
- (2) Durch Tempern (3 d, 973 K) der binären Komponenten Na_2O und V_2O_5 im molaren Verhältnis 5:1.
- (3) Durch Tempern (3 d, 973 K) inniger Gemenge von Na_2O und " $\text{Na}_3[\text{VO}_4]$ " im molaren Verhältnis 1:1.

$\text{Na}_4[\text{VO}_4][\text{OH}]$ wurde auf zwei verschiedenen Wegen erhalten:

- (1) Durch Tempern (3 d, 973 K) inniger Gemenge von Na_2O , V_2O_5 und NaOH im molaren Verhältnis 4:1:1.
- (2) Durch Tempern (3 d, 973 K) inniger Gemenge von NaOH und " $\text{Na}_3[\text{VO}_4]$ " im molaren Verhältnis 1:1.

" $\text{Na}_3[\text{VO}_4]$ " wurde dargestellt durch Tempern (3d, 350-973 K) von Na_2O und V_2O_5 im molaren Verhältnis 3:1.

Vorsicht ist beim Verreiben von Na_2O mit V_2O_5 geraten, da eine Reaktion unter Feuererscheinung bereits beim Verreiben im Mörser einsetzen kann (Abb. 26).

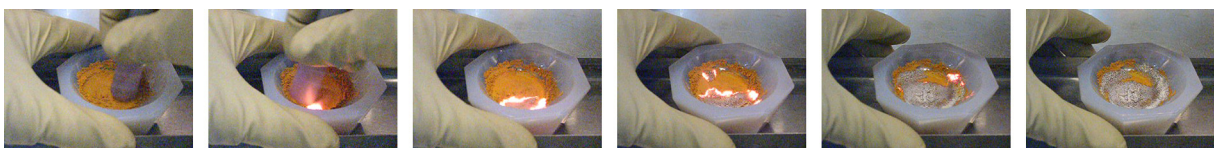


Abb. 26: Reaktion von Na_2O mit V_2O_5 (Argonatmosphäre) beim Verreiben.

Als Grund für den stark exothermen Verlauf der Reaktion ist möglicherweise die starke Basizität von Na_2O , in Verbindung mit dem stark "sauren" Charakter von V_2O_5 , verantwortlich. Röntgen-Pulveraufnahmen des hellgrau bis farblosen Reaktionsproduktes (Abb. 26 rechts) zeigten, je nach eingesetzten molaren Verhältnissen, $\alpha\text{-Na}_3[\text{VO}_4]$ bzw. $\text{Na}_5[\text{VO}_4][\text{O}]$ an.

4.3.2. Kristallstrukturen von $\text{Na}_5[\text{VO}_4][\text{O}]$ und $\text{Na}_4[\text{VO}_4][\text{OH}]$

$\text{Na}_5[\text{VO}_4][\text{O}]$ kristallisiert isotyp zu $\text{Na}_5[\text{AsO}_4][\text{O}]$ [50] in der orthorhombischen Raumgruppe *Pbcm* (Nr. 57) mit vier Formeleinheiten pro Elementarzelle. $\text{Na}_4[\text{VO}_4][\text{OH}]$ kristallisiert in der orthorhombischen Raumgruppe *Pnma* (Nr. 62) mit vier Formeleinheiten pro Elementarzelle. Die kristallographischen Daten sowie die Lageparameter und die äquivalenten Temperaturfaktoren sind in Tab. 19 und Tab. 20 bzw. Tab. 21 und Tab. 22 aufgelistet.

Charakteristisches Strukturmerkmal sind die leicht verzerrten isolierten $[\text{VO}_4]$ -Tetraeder und nicht-koordinierende O4-Anionen. Diese sind verzerrt oktaedrisch von Na-Kationen umgeben (Abb. 29). Die $[\text{O}_4\text{Na}_6]$ -Einheiten in $\text{Na}_5[\text{VO}_4][\text{O}]$ sind über *cis*-Ecken zu Zickzack-Ketten entlang $[001]$ verbunden. Entsprechende Ketten, in diesem Fall mit $[\text{OH}^-]$ (O4) als zentrierendes Anion, sind ebenfalls in $\text{Na}_4[\text{VO}_4][\text{OH}]$ in $[010]$ Richtung vorhanden, welche zusätzlich über die axialen Ecken in Richtung $[100]$ zu einem dreidimensionalen Netzwerk verknüpft sind. Letzteres ist eine Konsequenz aus der Kationen ärmeren Zusammensetzung in $\text{Na}_4[\text{VO}_4][\text{OH}]$. In beiden Fällen besetzen die komplexen Anionen $[\text{VO}_4]^{3-}$ die Lücken (Abb. 27).

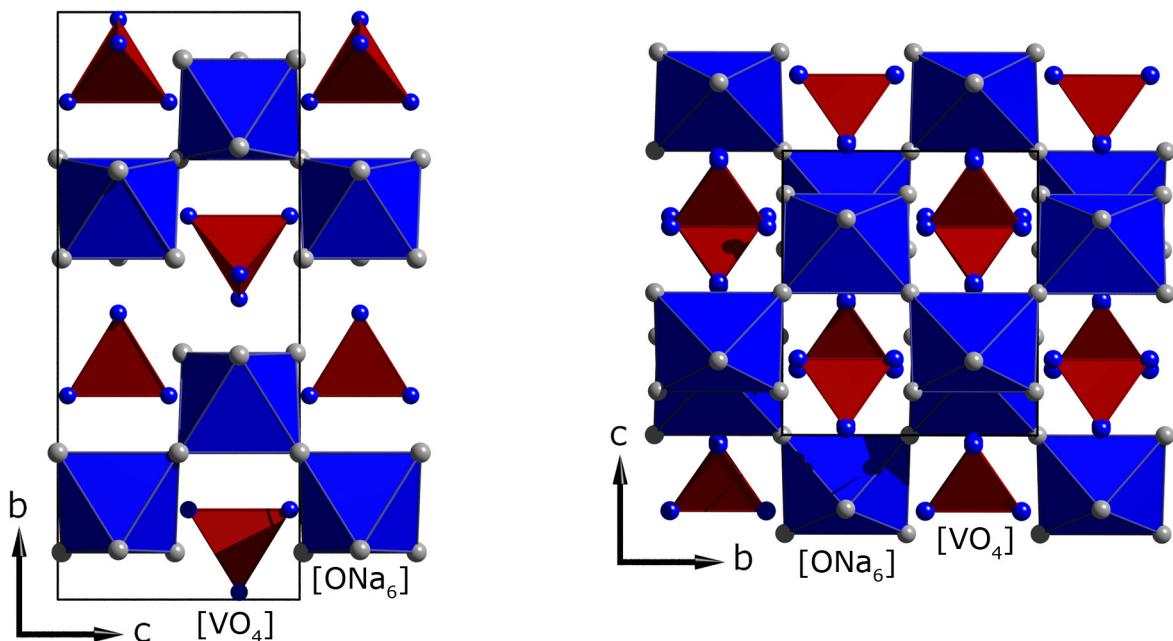


Abb. 27: Projektion der Kristallstrukturen von $\text{Na}_5[\text{VO}_4][\text{O}]$ (links) und $\text{Na}_4[\text{VO}_4][\text{OH}]$ (rechts). Die Wasserstoffatome sind aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht eingezeichnet (rechts).

Innerhalb der Messgenauigkeit ist der durchschnittliche interatomare Abstand mit $\bar{d} = 171,5$ pm gleich. Die Abweichungen vom idealen Tetraederwinkel ($109,5^\circ$) innerhalb der $[\text{VO}_4]$ -Einheiten sind nicht größer als 3° (Abb. 28). Kleinere Unterschiede gibt es in der lokalen Struktur der $[\text{VO}_4]$ -Tetraeder. Während in $\text{Na}_4[\text{VO}_4][\text{OH}]$ näherungsweise C_{3v} -Symmetrie vorliegt mit einer dreizähligen Achse entlang O2-V, ist in $\text{Na}_5[\text{VO}_4][\text{O}]$ das Symmetrieelement eine zweizählige Achse entlang der Winkelhalbierenden von O1-V-O1, was zur Symmetrie C_{2v} führt.

Die Koordinationszahlen C.N. (Na/O) mit $d(\text{Na-O}) < 280$ pm sind 5 für Na1-3 und 4 für Na4 in $\text{Na}_5[\text{VO}_4][\text{O}]$ bzw. 6 für Na1-3 in $\text{Na}_4[\text{VO}_4][\text{OH}]$ (Tab. 18). Die C.N. (O/(V, Na)) für die zum $[\text{VO}_4]$ -Polyeder zugehörigen Atome sind: 1+5 für O1 und O2 (oktaedrisch) und 1+3 für O3 (tetraedrisch) in $\text{Na}_5[\text{VO}_4][\text{O}]$. Im Falle von $\text{Na}_4[\text{VO}_4][\text{OH}]$ sind die C.N. ebenfalls 1+5 für O1 und O2 allerdings 1+4 für O3. Das $[\text{O}_3\text{VNa}_4]$ -Polyeder gleicht einer quadratischen Pyramide.

Die unterschiedliche Verzerrung der $[\text{O}_4\text{Na}_6]$ -Einheiten in $\text{Na}_5[\text{VO}_4][\text{O}]$ und $\text{Na}_4[\text{VO}_4][\text{OH}]$ gibt einen Hinweis auf die Lage des Wasserstoffatoms (Abb. 29), das eine Dreiecksfläche aus 2 x Na2 und 1 x Na3 zentriert.

Im Falle des "isolierten" nicht an Vanadium koordinierenden Sauerstoffanions in $\text{Na}_5[\text{VO}_4][\text{O}]$ beträgt der durchschnittliche O4-Na-Abstand $\bar{d} = 228$ pm und die $\angle(\text{Na-O}_4\text{-Na})$ -Winkel weichen weniger als 10° von 90° ab, wohingegen für das Hydroxid in $\text{Na}_4[\text{VO}_4][\text{OH}]$ mit $\bar{d} = 243$ pm längere O4-Na-Abstände gefunden werden und sich insbesondere eine Dreiecksfläche des Polyeders öffnet, um dem H-Atom Platz zu geben. Dies wirkt sich im Winkel $\angle(\text{Na}_3\text{-O}_4\text{-Na}_2)$ aus, der mit 124° deutlich von 90° abweicht. Trotz der größeren Na-O4-Abstände in $\text{Na}_4[\text{VO}_4][\text{OH}]$, die aus der niedrigeren Ladung des Zentralteilchens $[\text{OH}^-]$ resultieren, ist der kürzeste Na-Na-Abstand im $[\text{O}_4\text{Na}_6]$ -Polyeder um 6 pm kleiner als in $\text{Na}_5[\text{VO}_4][\text{O}]$. Das "Zusammenrücken" der Natriumatome ist eine Konsequenz des Raumanspruchs des H-Atoms.

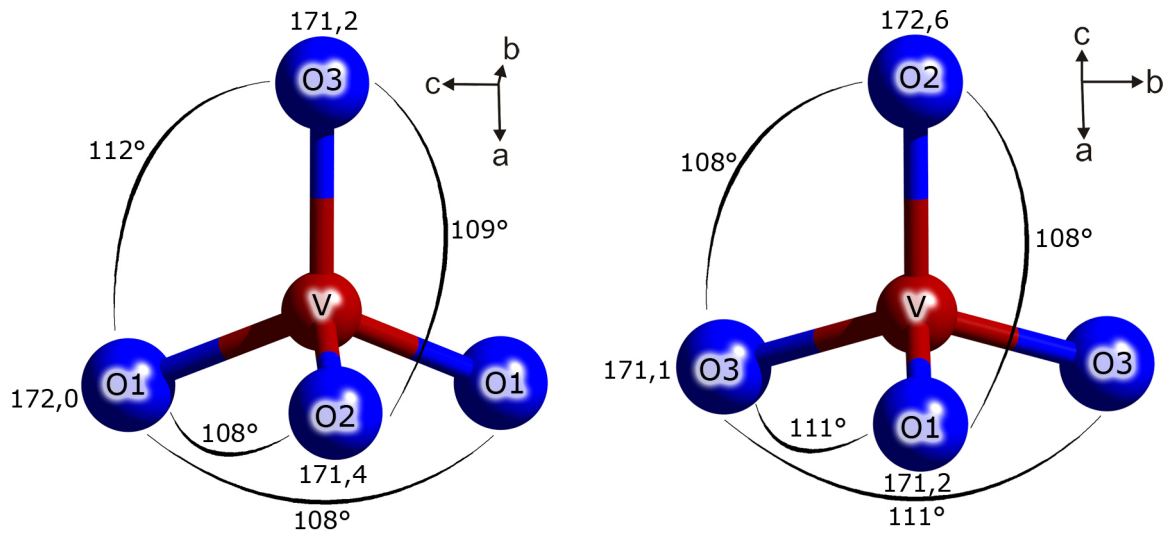


Abb. 28: Abweichungen von der T_d -Symmetrie der $[VO_4]$ -Einheiten in $Na_5[VO_4][O]$ (links) und $Na_4[VO_4][OH]$ (rechts). Winkel $\angle(O-V-O)$ sowie Abstände $d(V-O)$ in pm sind eingezeichnet.

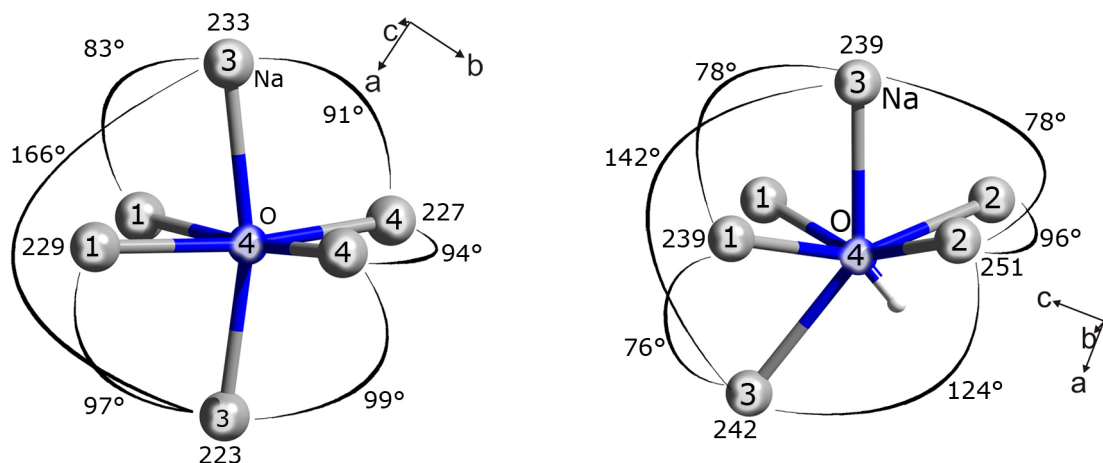


Abb. 29: Die Koordinationspolyeder $[O_4Na_6]$ in $Na_5[VO_4][O]$ (links) und $Na_4[VO_4][OH]$ (rechts). Ausgesuchte Winkel $\angle(Na-O_4-Na)$ sowie Abstände $d(O_4-Na)$ in pm sind eingezeichnet.

Tab. 17: Ausgesuchte Winkel für $Na_5[VO_4][O]$ (links) und $Na_4[VO_4][OH]$ (rechts) in Grad.

$Na_5[VO_4][O]$		$Na_4[VO_4][OH]$	
O1 - V - O1	107,6(2)	O1 - V - O2	108,0(1)
O2 - V - O1	107,8(1) 2x	O3 - V - O2	108,35(8) 2x
O3 - V - O2	109,0(2)	O3 - V - O1	110,67(8) 2x
O2 - V - O1	112,2(1) 2x	O3 - V - O3	110,7(1)
		Na2 - O4 - H	75(2) 2x
		Na3 - O4 - H	80(2)
		Na1 - O4 - H	125,0(9) 2x
		Na3 - O4 - H	138(2)

Tab. 18: Ausgewählte interatomare Abstände für Na₅[VO₄][O] (links) und Na₄[VO][OH] (rechts) in pm.

Na ₅ [VO ₄][O]				Na ₄ [VO ₄][OH]			
V	-O3	171,2(4)		V	-O3	171,1(2)	2x
	-O2	171,4(4)			-O1	171,2(3)	
	-O1	172,0(3)	2x		-O2	172,6(3)	
Na1	-O4	229,2(3)		Na1	-O3	235,7(2)	
	-O2	247,3(4)			-O4	238,7(2)	
	-O2	249,5(3)			-O2	247,0(2)	
	-O3	249,5(4)			-O3	258,7(2)	
Na2	-O1	250,5(3)			-O2	264,7(2)	
	-O4	222,9(4)			-O1	279,5(2)	
	-O1	248,1(3)	2x	Na2	-O3	230,4(2)	2x
	-O1	252,2(4)	2x		-O4	250,9(2)	2x
Na3	-O4	232,5(4)			-O1	266,9(2)	2x
	-O1	243,1(3)	2x	Na3	-O3	233,6(2)	2x
	-O3	248,5(5)			-O4	238,7(3)	
	-O2	251,4(5)			-O2	241,3(3)	
Na4	-O4	226,7(3)	2x		-O4	242,4(3)	
	-O1	246,7(3)	2x		-O1	256,6(3)	
				O4	-H	96(2)	

Die Lage des H-Atoms konnte ebenfalls durch Differenz-Fourier-Synthesen bestimmt werden. Bei der Verfeinerung wurde die Standardabweichung mit einem Maximalwert von ± 2 pm für den O4-H-Abstand festgehalten, sowie der isotrope Auslenkungsparameter auf das anderthalbfache des entsprechenden O4-Wertes festgelegt. Hieraus resultiert der angegebene "restraint" in Tab. 21.

Das Pulverdiffraktogramm von Na₄[VO₄][OH] (Abb. 30) ähnelt dem, welches von *Barker* [45] für eine Modifikation von "Na₃[VO₄]" (Phase I) angegeben wird. Da nach den Angaben der Autoren NaOH Bestandteil der Synthese war, liegt die Vermutung nahe, dass es sich bei der so genannten Phase I von Na₃[VO₄] tatsächlich um Na₄[VO₄][OH] handelt. Eine Gegenüberstellung gemessener und berechneter Pulverdiffraktogramme der Vanadate(V) ist in Abb. 30 wiedergegeben.

Die strukturelle Ähnlichkeit zwischen Na₄[P_{0,5}Mn_{0,5}O₄][O] [56] und Na₄[VO₄][OH] bedarf eines Kommentars. Na₄[P_{0,5}Mn_{0,5}O₄][O] wurde aus einer NaOH Schmelze synthetisiert. Die Kristalle wurden als blass blau beschrieben, was typisch für Mn⁵⁺ aber nicht für Mn⁷⁺ ist. Ferner lieferte die dort angegebene Strukturverfeinerung einen niedrigeren Mangangehalt, als in der Formel angezeigt. Die

Verzerrung der $[O_4Na_6]$ -Einheiten in $Na_4[P_{0,5}Mn_{0,5}O_4][O]$ ist die Selbe wie in $Na_4[VO_4][OH]$. Der mittlere O4-Na-Abstand ist mit 240 pm im Phosphat etwas kleiner als in $Na_4[VO_4][OH]$. Es scheint wahrscheinlich, dass es sich bei $Na_4[P_{0,5}Mn_{0,5}O_4][O]$ ebenfalls um ein Hydroxid handelt.

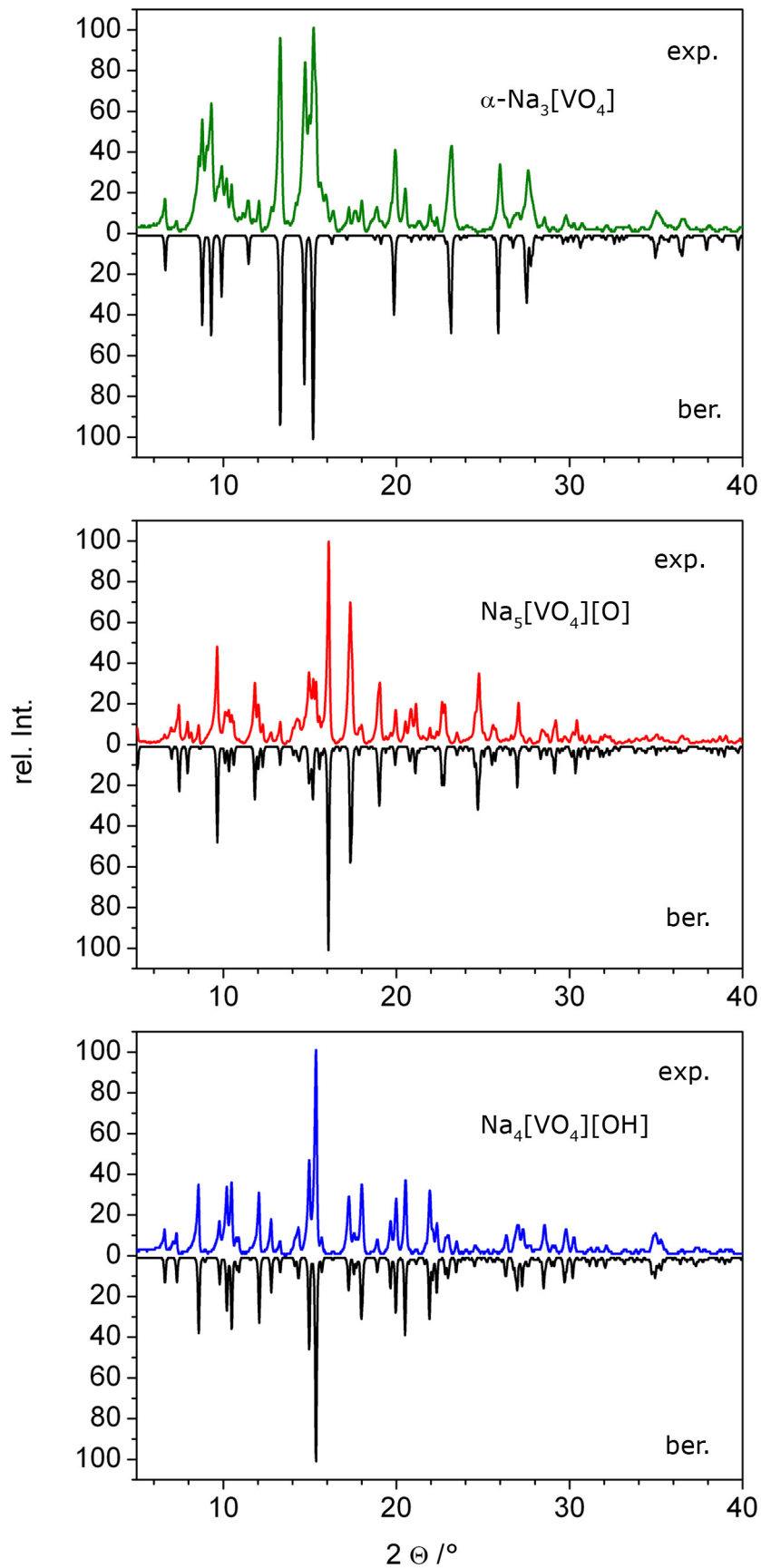


Abb. 30: Vergleich gemessener und berechneter Pulverdiffraktogramme von $\alpha\text{-Na}_3[\text{VO}_4]$, $\text{Na}_5[\text{VO}_4][\text{O}]$ und $\text{Na}_4[\text{VO}_4][\text{OH}]$.

Tab. 19: Kristallographische Daten von Na₅[VO₄][O].

Kristallform und -farbe	unregelmäßig, farblos
Kristallsystem	orthorhombisch
Raumgruppe	<i>Pbcm</i> (Nr. 57)
Gitterkonstanten	a = 579,58(9) pm b = 1611,3(2) pm c = 663,1(1) pm
Volumen	619,3(1) · 10 ⁶ pm ³
Z	4
Dichte	2,637 g · cm ⁻³
F(000)	472
linearer Absorptionskoeffizient	1,90 mm ⁻¹
Messbereich	-7 ≤ h ≤ 7, -21 ≤ k ≤ 20, -8 ≤ l ≤ 8
2θ _{max}	56,24 °
gemessene Reflexe	4579
symmetrieunabhängige Reflexe	820
nicht berücksichtigte Reflexe	keine
Parameter	60
R _{int}	0,0562
R1	0,0541 für 718 F ₀ > 4σ(F ₀); 0,0602 alle Daten
wR2	0,1187
GooF	1,159
Restelektronendichte	max 0,66 · 10 ⁶ e · pm ⁻³ ; min -0,66 · 10 ⁶ e · pm ⁻³
Diffraktometer	IPDS I (Fa. Stoe & Cie)
Programme	SHELXS-97 [13], SHELXL-97 [14]
Absorptionskorrektur	numerisch, X-Shape [23], X-Red [24]
Lösungsverfahren	"Direkte Methoden"
Parameterverfeinerung	"full-matrix least squares"

Tab. 20: Lageparameter und Koeffizienten der äquivalenten Temperaturfaktoren U_{eq} / pm² für Na₅[VO₄][O].

Atom	Wyckhoff	x	y	z	U _{eq}
V	4d	0,2084(2)	0,09299(5)	¾	93(3)
Na1	8e	0,7771(3)	0,0808(1)	0,0162(2)	169(4)
Na2	4d	0,9915(4)	0,2303(1)	¼	171(5)
Na3	4d	0,3251(4)	0,0844(2)	¼	167(5)
Na4	4c	0,4802(4)	¼	0	168(5)
O1	8e	0,1543(5)	0,1530(2)	0,5406(4)	147(6)
O2	4d	0,0149(7)	0,0125(3)	¾	153(8)
O3	4d	0,4824(8)	0,0534(3)	¾	212(9)
O4	4d	0,6409(7)	0,1734(2)	¼	117(8)

Tab. 21: Kristallographische Daten von Na₄[VO₄][OH].

Kristallform und -farbe	unregelmäßig, farblos
Kristallsystem	orthorhombisch
Raumgruppe	<i>Pnma</i> (Nr. 62)
Gitterkonstanten	a = 908,4(1) pm b = 746,5(1) pm c = 831,04(9) pm
Volumen	563,6(1) · 10 ⁶ pm ³
Z	4
Dichte	2,639 g · cm ⁻³
F(000)	432
linearer Absorptionskoeffizient	2,01 mm ⁻¹
Messbereich	-12 ≤ h ≤ 11, -9 ≤ k ≤ 9, -11 ≤ l ≤ 11
2θ _{max}	56,27 °
gemessene Reflexe	4593
symmetrieunabhängige Reflexe	729
nicht berücksichtigte Reflexe	keine
Parameter	57 (1 restraint)
R _{int}	0,0747
R1	0,0343 für 532 F ₀ > 4σ(F ₀); 0,0524 alle Daten
wR2	0,0739
Goof	1,030
Restelektronendichte	max 0,46 · 10 ⁶ e · pm ⁻³ ; min -0,79 · 10 ⁶ e · pm ⁻³
Diffraktometer	IPDS I (Fa. Stoe & Cie)
Programme	SHELXS-97 [13], SHELXL-97 [14]
Absorptionskorrektur	numerisch, X-Shape [23], X-Red [24]
Lösungsverfahren	"Direkte Methoden"
Parameterverfeinerung	"full-matrix least squares"

Tab. 22: Lageparameter und Koeffizienten der äquivalenten Temperaturfaktoren U_{eq} / pm² für Na₄[VO₄][OH].

Atom	Wyckhoff	x	y	z	U _{eq}
V	4c	0,36352(6)	¼	0,34917(6)	79(1)
Na1	8d	0,3705(1)	0,0117(1)	0,6535(1)	175(2)
Na2	4b	0	0	½	280(4)
Na3	4c	0,1267(2)	¼	0,7606(2)	136(3)
O1	4c	0,2076(3)	¼	0,4648(3)	235(6)
O2	4c	0,0134(3)	¼	0,0233(3)	160(5)
O3	8d	0,3714(2)	0,0614(2)	0,2325(2)	147(4)
O4	4c	0,3822(2)	¼	0,8447(3)	139(5)
H	4c	0,334(4)	¼	0,948(3)	210 ^{a)}

^{a)} Der isotrope Temperaturfaktor für das H-Atom wurde mit einem Faktor von 1,5 relativ zu O4 festgehalten.

4.3.3. Zu Modifikationen von $\text{Na}_3[\text{VO}_4]$

$\text{Na}_3[\text{VO}_4]$ wurde ebenfalls aus den binären Oxiden in Silbercontainern synthetisiert. Die erhaltenen Proben zeigten je nach Reaktionstemperatur (623 K - 973 K) ein unterschiedliches Pulverdiffraktogramm. Das Hauptprodukt konnte als $\alpha\text{-Na}_3[\text{VO}_4]$ identifiziert werden und stimmt am Besten mit der beschriebenen α -Phase von *Le Flem* und *Olazcuaga* [46] und Phase-II von *Barker* [45] überein. Einzelne Signale abseits der zugeordneten α -Phase und geringer Verunreinigungen von $\text{Na}_4[\text{VO}_4][\text{OH}]$ ändern ihre Intensität je nach maximaler Reaktionstemperatur (z.B. $2\theta = 15,93^\circ$ mit relativen Intensitäten von $\approx 15\text{-}40\%$). Sie rühren wahrscheinlich von einer weiteren, unbekanntenen Phase von $\text{Na}_3[\text{VO}_4]$ oder unbekanntenen Verunreinigungen her. Neben der HT-Modifikation γ , die aus strukturellen Analogien zu $\text{Na}_3[\text{PO}_4]$ und $\text{Na}_3[\text{AsO}_4]$ [45, 57] als gesichert betrachtet werden kann, existiert noch die so genannte β -Modifikation, über die man noch nicht hinreichend strukturell unterrichtet ist.

Die α -Phase wurde in $Pmn2_1$ (Nr.31) indiziert mit den Gitterkonstanten $a = 708,8(3)$ pm $b = 610,9(2)$ pm und $c = 555,6(3)$ pm. Um ein passendes Modell zur Strukturverfeinerung zu finden, wurden die Daten verschiedener A_3MX_4 Verbindungen ausprobiert. Aufgrund sehr guter Ergebnisse wurden die Daten der isotypen Verbindung $\text{Na}_3[\text{MoO}_3\text{N}]$ [58] der Strukturverfeinerung zugrunde gelegt. Der interatomare Abstand $d(\text{V-O})$ wurde optimiert mit der Einschränkung, dass die Winkel im Polyeder denen aus $\text{Na}_3[\text{MoO}_3\text{N}]$ entsprechen. Die Anpassung der V-O-Abstände wurde aus Raman-Daten (s. u.) ermittelt. Abb. 30 zeigt ein typisches Pulverdiffraktogramm in der Gegenüberstellung mit dem berechneten Diffraktogramm für die α -Phase. In Tab. 23 sind die Lageparameter der ermittelten Struktur von $\alpha\text{-Na}_3[\text{VO}_4]$ angegeben.

Tab. 23: Lageparameter von $\alpha\text{-Na}_3[\text{VO}_4]$.

Atom	Wyckhoff	x	y	z
V	$2a$	0	0,8257	0
Na1	$2a$	$\frac{1}{2}$	0,8386	0,9810
Na2	$4b$	0,2440	0,3277	0,9840
O1	$2a$	0	0,0900	0,8975
O2	$2a$	0,1986	0,6932	0,8985
O3	$4b$	0	0,8270	0,3174

Gemäß der azentrischen Raumgruppe weisen alle verzerrten Polyeder in dieselbe Richtung. Beim Versuch einen SHG-Effekt (**s**econd **h**armonic **g**eneration) zu messen, wurde lediglich das Anderthalbfache der Zählrate (Quantifizierung der frequenzverdoppelten Photonen) gegenüber einem zentrosymmetrischen Standard gezählt. Des Weiteren konnte der Probenhalter, der aus einem gebogenen Draht und Klebeband bestand, nicht für eine inerte Arbeitsweise garantieren.

4.3.4. MAPLE-Berechnungen für $\text{Na}_5[\text{VO}_4][\text{O}]$, $\text{Na}_4[\text{VO}_4][\text{OH}]$ und $\text{Na}_3[\text{VO}_4]$

Der Madelunganteil der Gitterenergie, MAPLE [17], wurde für $\text{Na}_5[\text{VO}_4][\text{O}]$, $\text{Na}_4[\text{VO}_4][\text{OH}]$ und $\alpha\text{-Na}_3[\text{VO}_4]$ berechnet (Tab. 24). Der Vergleich der berechneten MAPLE-Werte der *ortho*-Vanadate untereinander zeigt ein sehr homogenes Bild, was auf analoge Koordinationssituationen innerhalb der verschiedenen Verbindungen hindeutet. Die Abweichung des MAPLE-Wertes für das "freie" $[\text{O}^{2-}]$ -Ion in $\text{Na}_5[\text{VO}_4][\text{O}]$ gibt einen deutlichen Hinweis auf die unterschiedliche Umgebung im Vergleich zu den anderen, an Vanadium koordinierende Sauerstoffatomen. Das berechnete Modell von $\alpha\text{-Na}_3[\text{VO}_4]$ fügt sich sehr gut in das Gesamtbild ein.

Die berechneten Werte wurden mit den Summen der MAPLE-Werte aus den binären Verbindungen und den Summen aus binären Verbindungen und NaVO_3 [42] bzw. $\text{Na}_4\text{V}_2\text{O}_7$ [43] verglichen. Details sind in Tab. 25 wiedergegeben. Die etwas größeren Abweichungen von über 1 % sind auf die unterschiedlichen Koordinationssituationen von V zurückzuführen sowie auf die Abweichungen der interatomaren V-O-Abstände in V_2O_5 im Vergleich mit den isolierten $[\text{VO}_4]$ -Einheiten. Während in V_2O_5 die ECoN nur 2,7 beträgt, hat sie in den hier vorgestellten *ortho*-Vanadaten einen Wert von 4. Dies ist auf die zweidimensionale Verknüpfung von $[\text{OVO}_{1/2}\text{O}_{3/3}]$ -Einheiten in V_2O_5 zurück zu führen, die ebenfalls der Grund für die unterschiedlichen V-O-Abstände (155 pm - 199 pm) ist.

Werden die MAPLE-Werte für die *ortho*-Vanadate aus den Werten von NaVO_3 (Kettenstruktur) oder $\text{Na}_4\text{V}_2\text{O}_7$ (Dimere) berechnet, ist die Übereinstimmung deutlich besser.

Tab. 24: MAPLE-Werte in kcal·mol⁻¹ für Na₄[VO₄][OH], Na₅[VO₄][O] und α-Na₃[VO₄].

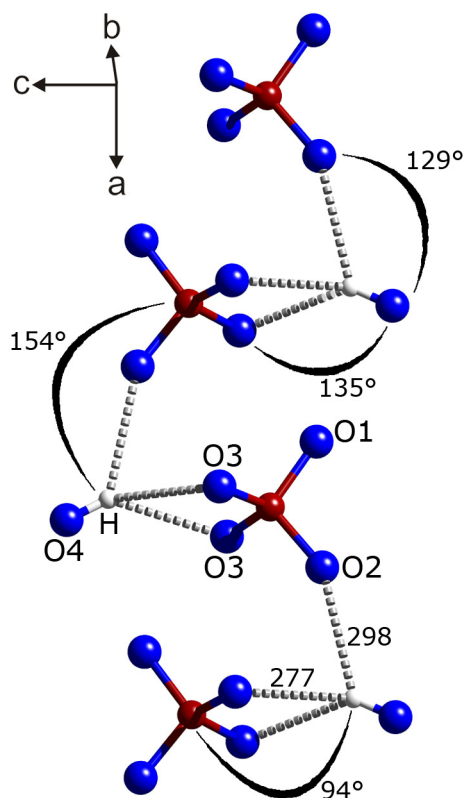
Na ₄ [VO ₄][OH]		Na ₅ [VO ₄][O]		α-Na ₃ [VO ₄]	
Atom	MAPLE	Atom	MAPLE	Atom	MAPLE
V	2964,9	V	2946,0	V	3002,1
Na1 (2x)	116,7	Na1(2x)	130,7	Na1	145,4
Na2	155,9	Na2	150,7	Na2(2x)	149,1
Na3	158,1	Na3	143,6	O1	610,8
O1	595,9	Na4	146,2	O2(2x)	602,9
O2	629,7	O1(2x)	612,9	O3	598,8
O3 (2x)	617,1	O2	626,0	Σ:	5861,0
O4 (OH)	92,7	O3	628,5		
Σ:	6064,7	O4	398,9		
		Σ:	6527,0		

Tab. 25: Theoretische MAPLE-Werte in kcal·mol⁻¹ für α-Na₃[VO₄], Na₅[VO₄][O] und Na₄[VO₄][OH] aus V₂O₅ [59] (MAP = 9461), α-NaVO₃ [60] (MAP = 5090), Na₄V₂O₇ [43] (MAP = 10957) und Na₂O [61] (MAP = 696) bzw. NaOH [62] (MAP = 227) im Vergleich mit denen aus Strukturdaten erhaltenen.

α-Na ₃ [VO ₄]	MAP	5861 /kcal·mol ⁻¹	ΔMAP
MAP (1,5 Na ₂ O + 0,5 V ₂ O ₅)	5774		-87 (1,5 %)
MAP (Na ₂ O + NaVO ₃)	5786		-75 (-1,3 %)
MAP (0,5 Na ₂ O + 0,5 Na ₄ V ₂ O ₇)	5826		-35 (-0,6 %)
Na₄[VO₄][OH]	6065		
MAP (NaOH + 1,5 Na ₂ O + 0,5 V ₂ O ₅)	6002		-63 (-1,0 %)
MAP (NaOH + Na ₂ O + NaVO ₃)	6013		-52 (-0,9 %)
MAP (NaOH + 0,5 Na ₂ O + 0,5 Na ₄ V ₂ O ₇)	6054		-11 (-0,2 %)
MAP (NaOH + α-Na ₃ [VO ₄])	6088		23 (0,4 %)
Na₅[VO₄][O]	6527		
MAP (2,5 Na ₂ O + 0,5 V ₂ O ₅)	6470		-57 (-0,9 %)
MAP (2 Na ₂ O + NaVO ₃)	6482		-46 (-0,7 %)
MAP (1,5 Na ₂ O + 0,5 Na ₄ V ₂ O ₇)	6522		-5 (-0,1 %)
MAP (Na ₂ O + α-Na ₃ [VO ₄])	6557		30 (0,5 %)

4.3.5. Raman und Infrarot Spektroskopie an $\text{Na}_5[\text{VO}_4][\text{O}]$, $\text{Na}_4[\text{VO}_4][\text{OH}]$ und $\text{Na}_3[\text{VO}_4]$; Wasserstoffbrücken

Die kürzesten $\text{O4-H}\cdots\text{O}(\text{O1/O2/O3})$ -Abstände zu den Sauerstoffatomen des $[\text{VO}_4]^{3-}$ -Anions sind in Abb. 31 dargestellt. Eine zweifach gegabelte, schwache Wasserstoffbrücke zu O2 und O3, allerdings nicht zu O1, ist erkennbar. Die Merkmale einer zweifach gegabelten schwachen Wasserstoffbrücke in $\text{Na}_4[\text{VO}_4][\text{OH}]$ stimmen mit den Literatur bekannten Kriterien [63] für eine solche gut überein. Der interatomare Abstand $d(\text{O}^{\text{D}}\cdots\text{O}^{\text{A}})$ ist größer als 320 pm und $d(\text{H}\cdots\text{O}^{\text{A}})$ liegt im Bereich von 220 pm bis 300 pm. Des Weiteren ist der Winkel $\angle(\text{O}^{\text{D}}-\text{H}\cdots\text{O}^{\text{A}})$ größer als 130° und der Winkel $\angle(\text{H}\cdots\text{O}^{\text{A}}-\text{V})$ liegt im Bereich von 90° bis 160° [64], was eine Voraussetzung für schwache Wasserstoffbrücken mit einem Sauerstoffatom einer tetragonalen Einheit ist ($^{\text{A}}$ bezeichnet das Akzeptor- und $^{\text{D}}$ das Donor-Sauerstoffatom).



Kriterien nach *Steiner* [63] und *Hay et al* [64]:

- $d(\text{O}^{\text{D}}\cdots\text{O}^{\text{A}}) > 320 \text{ pm}$
- $220 \text{ pm} < d(\text{H}\cdots\text{O}^{\text{A}}) < 300 \text{ pm}$
- $\angle(\text{O}^{\text{D}}-\text{H}\cdots\text{O}^{\text{A}}) > 130^\circ$
- $90^\circ < \angle(\text{H}\cdots\text{O}^{\text{A}}-\text{V}) < 160^\circ$

Abb. 31: Wasserstoffbrücken in $\text{Na}_4[\text{VO}_4][\text{OH}]$ und die Kriterien der Klassifizierung einer schwachen, zweifach gegabelten Wasserstoffbrücke nach *Steiner* [63] und *Hay* [64].

Die Raman und IR-Spektren von $\text{Na}_5[\text{VO}_4[\text{O}]$, $\text{Na}_4[\text{VO}_4][\text{OH}]$ und " $\text{Na}_3[\text{VO}_4]$ " sind in Abb. 34 abgebildet. Alle Verbindungen enthalten leicht verzerrte $[\text{VO}_4]$ -Tetraeder. Da in $\text{Na}_5[\text{VO}_4[\text{O}]$ und $\text{Na}_4[\text{VO}_4][\text{OH}]$ die beobachteten mittleren interatomaren V-O-Abstände mit $\bar{d}(\text{V-O}) = 171,5 \text{ pm}$ gleich sind, ist zu erwarten, dass die Banden der Streckschwingung $\nu_s(\text{V-O})$ ebenfalls bei gleicher Wellenzahl erscheinen. Allerdings beobachtet man eine Abweichung in der Frequenz von ca. 69 cm^{-1} . Dies deutet auf eine schwächere V-O-Wechselwirkung in $\text{Na}_4[\text{VO}_4][\text{OH}]$ hin, die sich auf eine Wasserstoffbrücke zurückführen lässt. Um diese Beobachtung zu analysieren, kann eine empirische Beziehung [65] zwischen der Streckschwingungsfrequenz und dem interatomaren Abstand herangezogen werden:

$$(1) \quad \nu = 21349 \cdot \exp(-1,9176 \cdot R) \quad (\nu \text{ in } \text{cm}^{-1}, R \text{ in } \text{\AA})$$

Gemäß Gleichung (1) ist eine Streckschwingungsfrequenz von 796 cm^{-1} bei einem Atomabstand von $d(\text{V-O}) = 171,5 \text{ pm}$ zu erwarten. Dies stimmt sehr gut mit der beobachteten Frequenz bei $\text{Na}_5[\text{VO}_4[\text{O}]$ überein, allerdings nicht für $\text{Na}_4[\text{VO}_4][\text{OH}]$. Eine weitere empirische Korrelation [65] zwischen der V-O-Bindungsstärke nach *Pauling* und der Raman Streckschwingungsfrequenz ist nützlich, um den Einfluss einer Wasserstoffbrücke auf die V-O-Bindung in $\text{Na}_4[\text{VO}_4][\text{OH}]$ zu berücksichtigen. Mit

$$(2) \quad s(\text{V-O}) = [0,2912 \cdot \ln(21349/\nu)]^{-5,1}$$

erhält man $s(\text{V-O}) = 1,24$ für $\text{Na}_5[\text{VO}_4[\text{O}]$ bzw. $1,08$ für $\text{Na}_4[\text{VO}_4][\text{OH}]$. Die Rotverschiebung um 69 cm^{-1} in der Frequenz der symmetrischen Streckschwingung von $\text{Na}_4[\text{VO}_4][\text{OH}]$ erklärt die Differenz der Bindungsstärke um $0,16$ in der Bindungsordnung gegenüber $\text{Na}_5[\text{VO}_4[\text{O}]$. Das bedeutet, dass obwohl die interatomaren Abstände laut Strukturverfeinerung gleich sind, eine unterschiedliche Bindungssituation vorliegt, die auf die Wechselwirkung der $[\text{VO}_4]$ -Einheit mit dem Hydroxid-Wasserstoffatom zurückgeführt werden kann (Abb. 32).

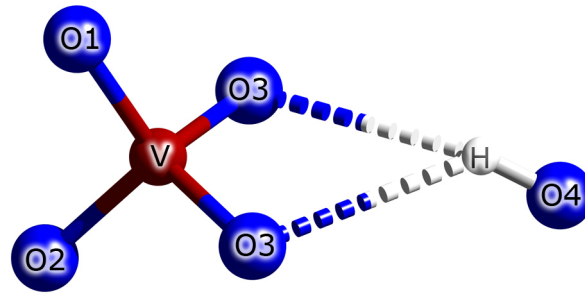


Abb. 32: Reduktion der V-O Bindungsstärke durch die Akzeptoreigenschaft der Sauerstoffatome im Rahmen einer H-Brücke.

Das Vorhandensein einer Wasserstoffbrücke kann ebenfalls aus der für $\text{Na}_4[\text{VO}_4][\text{OH}]$ beobachteten IR-Bande $\nu(\text{OH})$ bei 3597 cm^{-1} hergeleitet werden, die um 40 cm^{-1} im Vergleich mit der von "freiem" Hydroxid verschoben ist. Geringe Verunreinigungen, die auf eine Reaktion der alkalimetallreichen Verbindungen $\text{Na}_4[\text{VO}_4][\text{OH}]$ und $\text{Na}_5[\text{VO}_4][\text{O}]$ mit Feuchtigkeitsspuren aus dem verwendeten KBr (getrocknet!) zurück zu führen sind, können bei $\approx 3636\text{ cm}^{-1}$ detektiert werden und liegen nahe dem Wert für "freies" Hydroxid. Aus der Rotverschiebung $\Delta\nu(\text{OH}) \approx 40\text{ cm}^{-1}$ kann der erwartete Abstand $d(\text{H}\cdots\text{O}^{\text{A}})$ im Mittel zu 260 pm berechnet werden [63, 66], welcher um 17 pm kleiner ist als der aus der Strukturverfeinerung. Allerdings stimmt der interatomare Abstand $d(\text{O3-O4})$ mit 352 pm gut überein. Wenn man eine Rotation der OH^- -Einheit zulässt, (Rotationsbande vermutlich bei 640 cm^{-1}) vergrößert sich der $\angle(\text{O}^{\text{D}}-\text{H}\cdots\text{O}^{\text{A}})$ -Winkel auf einen Wert nahe 180° und der Abstand $d(\text{H}\cdots\text{O}^{\text{A}})$ kommt dem Erwarteten sehr nahe (Abb. 33).

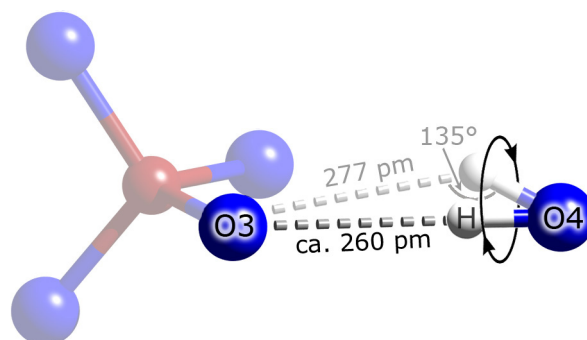


Abb. 33: Rotation der OH^- -Einheit in $\text{Na}_4[\text{VO}_4][\text{OH}]$.

Tab. 26 gibt einen Überblick über die beobachteten Banden von $\text{Na}_5[\text{VO}_4][\text{O}]$, $\text{Na}_4[\text{VO}_4][\text{OH}]$ und $\text{Na}_3[\text{VO}_4]$, die nach der Annahme der T_d -Symmetrie zugeordnet wurden. Die dreifache Aufspaltung gibt die geringen Abweichungen vom idealen Tetraeder wieder.

Das erhaltene IR-Spektrum für " $\text{Na}_3[\text{VO}_4]$ ", das definitiv nicht phasenrein vorlag, aber als Hauptbestandteil $\alpha\text{-Na}_3[\text{VO}_4]$ enthielt, zeigt vergleichbare Streck- und Schwingungsfrequenzen, wie sie bei den beiden anderen Vanadaten gefunden wurden. Allerdings unterscheidet sich das Raman-Spektrum deutlich von denen für $\text{Na}_5[\text{VO}_4][\text{O}]$ und $\text{Na}_4[\text{VO}_4][\text{OH}]$, bezüglich der starken Banden bei 639 cm^{-1} und 612 cm^{-1} , was auch schon von *Pope* und *West* [67] bei Temperatur abhängigen Studien berichtet wurde. Das Vorkommen dieser Banden im Raman-Spektrum und die Banden bei 290 und 276 cm^{-1} im FIR-Spektrum (eingeklammerte Werte in Tab. 26) sind bis jetzt nicht verstanden, und es ist nicht möglich, irgendwelche Schlussfolgerungen daraus zu ziehen. Unter der Annahme, dass $\alpha\text{-Na}_3[\text{VO}_4]$ weder von Wasser- noch von Hydroxidverunreinigungen stabilisiert wird, sollten die Banden der Streck- und Schwingungen der $[\text{VO}_4]$ -Einheit bei der gleichen Frequenz beobachtet werden wie in $\text{Na}_5[\text{VO}_4][\text{O}]$. In der Tat liegen die Raman-aktiven Banden von $\alpha\text{-Na}_3[\text{VO}_4]$ im gleichen Bereich zwischen 771 cm^{-1} und 741 cm^{-1} . Die Anwendung von Gleichung (1) ergibt einen V-O-Abstand von $173\text{ pm} - 175\text{ pm}$. Unter der Annahme von C_{3v} -Symmetrie (oder niedriger) für die $[\text{VO}_4]$ -Einheit in $\alpha\text{-Na}_3[\text{VO}_4]$ (azentrische Raumgruppe $Pmn2_1$ (Nr. 31)) sind zwei Möglichkeiten denkbar: drei kurze und eine lange V-O Bindung oder umgekehrt, z.B. $3 \times 172\text{ pm}$ und $1 \times 176\text{ pm}$ oder $1 \times 169\text{ pm}$ und $3 \times 176\text{ pm}$. Für das Strukturmodell wurde die erste Möglichkeit angewandt, da die Unterschiede der interatomaren Abstände und Wellenzahlen kleiner sind und sich bessere Übereinstimmungen mit den beobachteten, meist unstrukturierten Banden ergeben. Die schwache IR-aktive Bande bei 3597 cm^{-1} kann einer Verunreinigung durch $\text{Na}_4[\text{VO}_4][\text{OH}]$ zugeordnet werden, die sich bereits im Pulverdiffraktogramm gezeigt hat.

Die symmetrischen und anti-symmetrischen Deformationsschwingungen der isolierten $[\text{VO}_4]$ -Einheit können zwischen $400\text{ cm}^{-1} - 300\text{ cm}^{-1}$ detektiert werden. Im Spektrum gut aufgelöste Gitterschwingungsfrequenzen von $\text{Na}_5[\text{VO}_4][\text{O}]$ und $\text{Na}_4[\text{VO}_4][\text{O}]$ liegen bei $\approx 227, 192/187, 164/168, -/142, 117/121, 95/101$ und $66/62\text{ cm}^{-1}$.

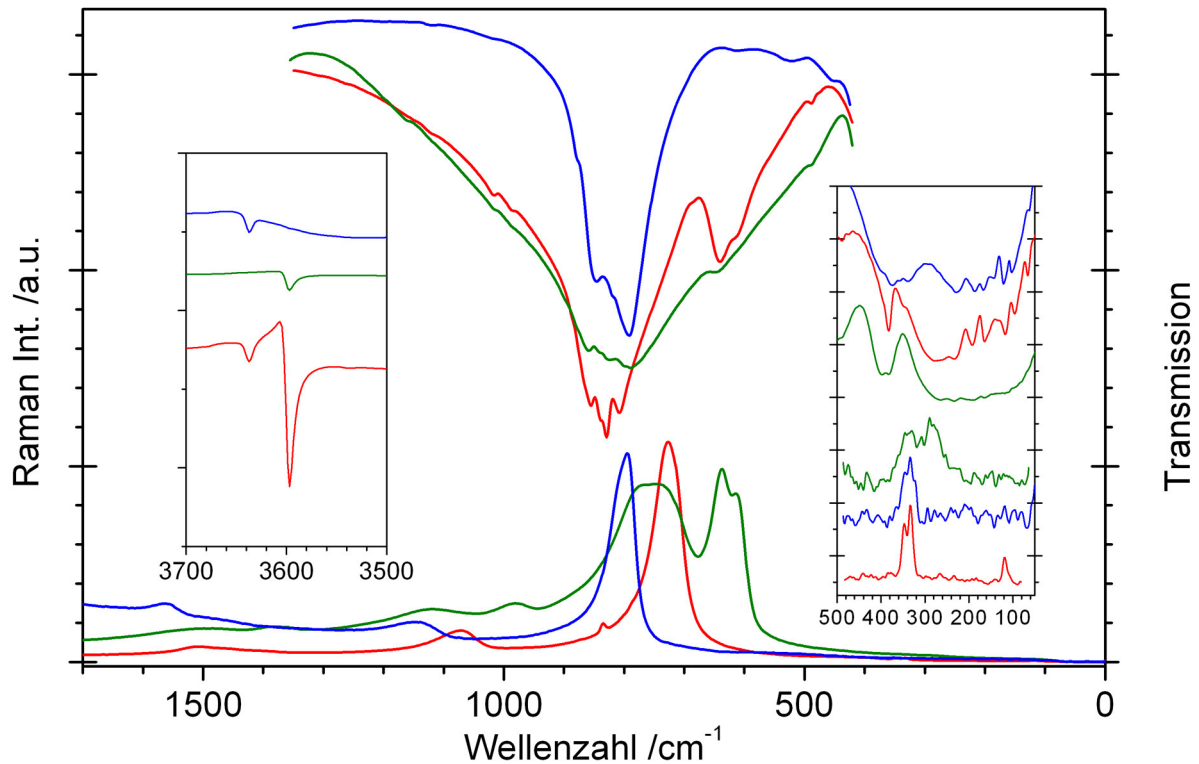


Abb. 34: Raman- und IR-Spektren von Na₅[VO₄][O] (blaue Linie), Na₄[VO₄][OH] (rote Linie) und "Na₃[VO₄]" (grüne Linie). Die eingefügte Grafik links zeigt die beobachteten ν(OH) Streckschwingungen. Die eingefügte Grafik rechts zeigt die Raman- und FIR-Spektren der δ(V-O) Biegeschwingungen.

Tab. 26: Zuordnung der beobachteten Raman- und IR-Banden (in cm⁻¹) für Na₅[VO₄][O], Na₄[VO₄][OH] und "Na₃[VO₄]".

	Na ₅ [VO ₄][O]	Na ₄ [VO ₄][OH]	"Na ₃ [VO ₄]"
Raman:			
ν _s +2δ _s oder 2ν _s	1563	1507	1519 (1378)
ν _s +δ _s	1142	1072	1123 (981)
ν _{as}	≈820 (Schulter)	835	-
ν _s	795	726	771, 741 (639, 612)
δ _s	346, 333	347, 333	346,331 (290,276)
IR:			
ν(OH)	-	3597	-
ν _{as}	878, 846, 819, 792	856, 839, 829, 807	862, 824, 789
δ _{as}	399, 375, 338	397, 383, 345	398, 381, -
R(OH)	-	640, 612	-

Anmerkung: Die in Klammern angegebenen Werte von "Na₃[VO₄]" rühren wahrscheinlich von einer unbekannt Phase her, wohingegen die anderen Banden gut zu α-Na₃[VO₄] passen.

4.3.6. Vergleich der Kristallstrukturen von $\text{Na}_5[\text{VO}_4][\text{O}]$, $\text{Na}_4[\text{VO}_4][\text{OH}]$ und $\text{Na}_3[\text{VO}_4]$

Um die Vanadate(V) $\text{Na}_5[\text{VO}_4][\text{O}]$ und $\text{Na}_4[\text{VO}_4][\text{OH}]$ besser vergleichen zu können, ist eine weitere Beschreibung der Kristallstrukturen notwendig. Der kationische Teil der Struktur in $\text{Na}_5[\text{VO}_4][\text{O}]$ kann als Stapelfolge hexagonaler Schichten entlang $[010]$ gemäß ...ACA'BCB'AC... beschrieben werden, wobei die Schichten A, A', B, B' mit $\frac{1}{4}$ V und $\frac{3}{4}$ Na (Na1, Na3) und C nur mit Na (Na2, Na4) besetzt sind (Abb. 35). Bei $\text{Na}_4[\text{VO}_4][\text{OH}]$ liegen ebenfalls hexagonale Schichten vor, die hier jedoch stark gewellt sind. Die Stapelfolge entlang $[001]$ ist ...ACBCACB.... A und B sind im Verhältnis 3:1 mit Na und V besetzt. Zwischen diesen Schichten liegen Na-Atome (Na2), die über O4 zu Zickzack-Ketten entlang $[010]$ verknüpft sind.

Die Verteilung der Na- und V-Atome innerhalb der Schichten A, B bzw. A', B' ist in beiden Verbindungen analog. Zudem ist die Orientierung der $[\text{VO}_4]$ -Einheiten innerhalb der Schicht die Gleiche hinsichtlich der lokalen Anordnung (C_2 -Achse des Tetraeders senkrecht zur entsprechenden Schicht), allerdings verschieden im Hinblick auf ihre relative Orientierung zueinander: die Polyeder in $\text{Na}_5[\text{VO}_4][\text{O}]$ sind entlang $[100]$ parallel, während die Polyeder in $\text{Na}_4[\text{VO}_4][\text{OH}]$ senkrecht zueinander ausgerichtet sind.

Die Struktur von $\alpha\text{-Na}_3[\text{VO}_4]$ lässt sich analog $\text{Na}_4[\text{VO}_4][\text{OH}]$ und $\text{Na}_5[\text{VO}_4][\text{O}]$ als Stapelfolge hexagonaler Schichten ...ABA... beschreiben, die wiederum mit $\frac{1}{4}$ V und $\frac{3}{4}$ Na besetzt sind. Allerdings ist die Orientierung der $[\text{VO}_4]$ -Einheiten abweichend (Abb. 35).

In diesem Strukturtyp ist die Koordinationszahl für alle Kationen 4. Die C.N. (O/(V, Na)) beträgt einheitlich 1+3.

Eine Hochtemperaturform von $\text{Na}_3[\text{VO}_4]$ wurde der γ -Modifikation von $\text{Na}_3[\text{PO}_4]$ und $\text{Na}_3[\text{AsO}_4]$ zugeordnet [45]. Obgleich die Struktur als Stapelfolge hexagonaler Schichten ...ABA... mit einer Besetzung von $\frac{1}{4}$ V und $\frac{3}{4}$ Na und ungeordneten $[\text{VO}_4]$ -Einheiten beschrieben werden kann, ist die relative Orientierung der Schichten von der Mitte der zentrierenden Dreiecke zu den Kanten hin verschoben. Dadurch wird die Zahl der nächsten Metallatomnachbarn von Na und V von 12 auf 14 erhöht. Daraus resultiert eine partielle Erhöhung der C.N. (Na/O) von 4 auf 6, was für das Verstehen der Ionenleitfähigkeit (s. u.) der Hochtemperaturphase wichtig ist [49, 68].

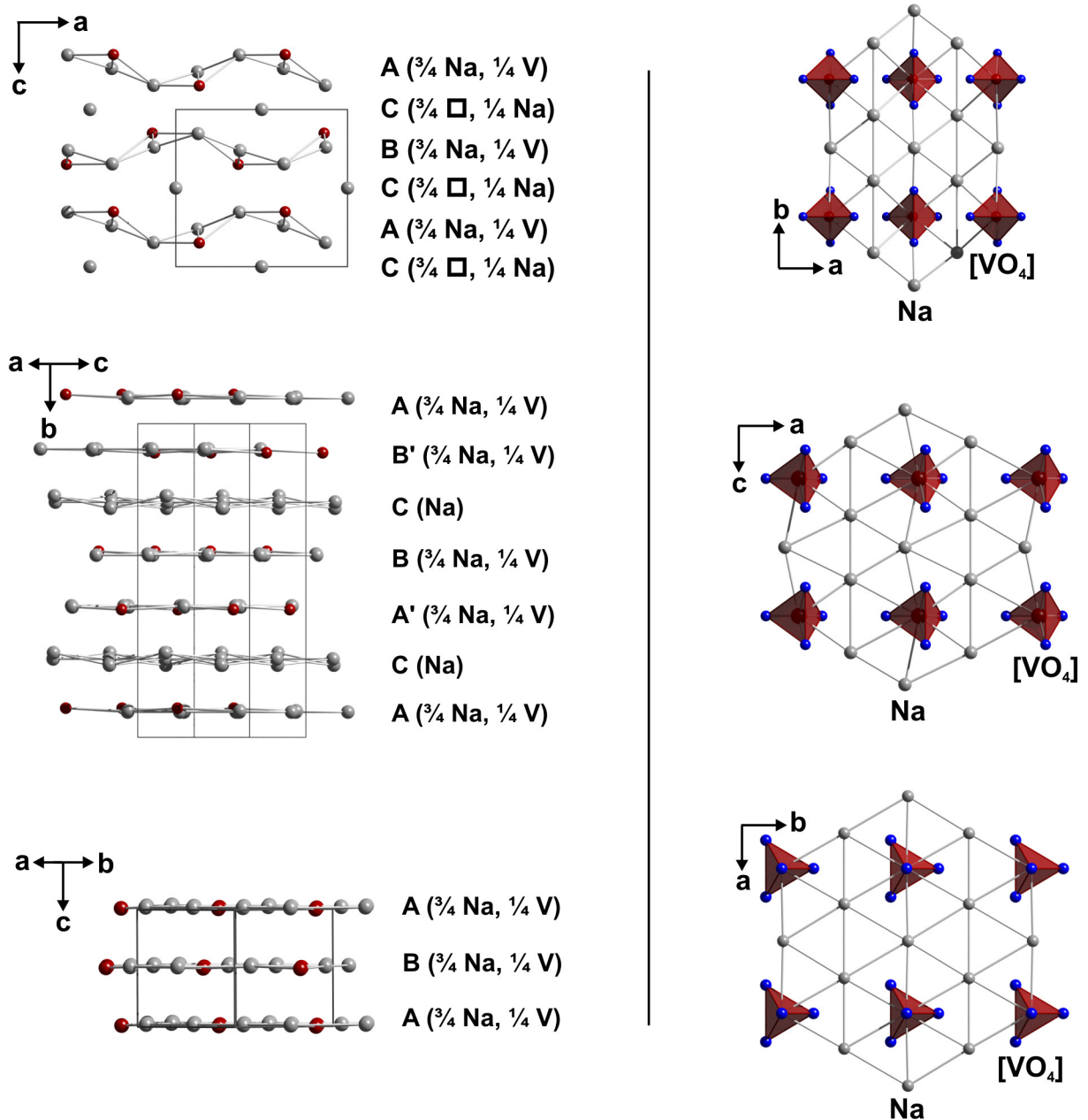


Abb. 35: *Links:* Stapelfolge der verzerrten hexagonalen Schichten von Na₄[VO₄][OH] (oben), Na₅[VO₄][O] (Mitte) und α-Na₃[VO₄] (unten). Leerstellen sind durch ein □ dargestellt. *Rechts:* Unterschiedliche Orientierungen der [VO₄]-Einheiten innerhalb der Schichten Na₄[VO₄][OH] (oben), Na₅[VO₄][O] (Mitte) und α-Na₃[VO₄] (unten). Die kürzesten Kation-Kation-Abstände < 400 pm sind eingezeichnet.

4.3.7. Thermoanalytische Untersuchungen an $\text{Na}_5[\text{VO}_4][\text{O}]$, $\text{Na}_4[\text{VO}_4][\text{OH}]$ und $\text{Na}_3[\text{VO}_4]$

An allen drei Vanadaten wurden thermoanalytische Untersuchungen mittels DTA durchgeführt. Bei allen Proben wurden deutliche thermische Effekte beobachtet (Abb. 37). Die Signale bei 702 K / 643 K im Diagramm von $\text{Na}_3[\text{VO}_4]$ sind der Phasenumwandlung $\alpha\text{-Na}_3[\text{VO}_4] \leftrightarrow \beta\text{-Na}_3[\text{VO}_4]$ zuzuordnen. Ein weiterer Phasenübergang von $\beta\text{-Na}_3[\text{VO}_4] \leftrightarrow \gamma\text{-Na}_3[\text{VO}_4]$ vollzieht sich bei 783 K / 783 K. Ebenfalls in diesem Temperaturbereich liegen die beobachteten Effekte von $\text{Na}_5[\text{VO}_4][\text{O}]$ (776 K / 704 K) bzw. $\text{Na}_4[\text{VO}_4][\text{OH}]$ (791 K / 736 K). Der beobachtete Effekt bei niedrigerer Temperatur tritt bei diesen Vanadaten nicht auf. Obwohl bis jetzt keine strukturellen Untersuchungen bei höheren Temperaturen durchgeführt werden konnten, lassen sich diese Phasenübergänge durch die unterschiedlichen Orientierungen der $[\text{VO}_4]$ -Einheiten schlüssig erklären (Abb. 35). Die relative Anordnung der $[\text{VO}_4]$ -Tetraeder innerhalb der Kationenschichten ist bei $\alpha\text{-Na}_3[\text{VO}_4]$ im Vergleich zu $\text{Na}_5[\text{VO}_4][\text{O}]$ bzw. $\text{Na}_4[\text{VO}_4][\text{OH}]$ unterschiedlich. Während bei $\text{Na}_5[\text{VO}_4][\text{O}]$ und $\text{Na}_4[\text{VO}_4][\text{OH}]$ jeweils Kanten eines $[\text{VO}_4]$ -Polyeders ober- bzw. unterhalb der Kationenschicht liegen, ist die Anordnung bei $\alpha\text{-Na}_3[\text{VO}_4]$ hiervon abweichend. Interpretiert man die Phasenübergänge als Änderungen der Beweglichkeit der $[\text{VO}_4]$ -Einheiten, so kann der erste Phasenübergang von $\alpha\text{-Na}_3[\text{VO}_4] \leftrightarrow \beta\text{-Na}_3[\text{VO}_4]$ einer Umorientierung der $[\text{VO}_4]$ -Einheiten zugeordnet werden, sodass nun, wie bei $\text{Na}_5[\text{VO}_4][\text{O}]$ und $\text{Na}_4[\text{VO}_4][\text{OH}]$, je zwei Sauerstoffatome einer tetragonalen Einheit über- bzw. unterhalb der Kationenschicht positioniert sind. Dies würde auch das Fehlen eines entsprechenden Übergangs bei $\text{Na}_5[\text{VO}_4][\text{O}]$ und $\text{Na}_4[\text{VO}_4][\text{OH}]$ im unteren Temperaturbereich erklären. Eine weitere Temperaturerhöhung bewirkt die freie Drehbarkeit der $[\text{VO}_4]$ -Einheiten und äußert sich als Phasenübergang bei ca. 783 K / 723 K, der allen drei Vanadaten gemein ist. Ein Zusammenhang dieses Phasenübergangs mit dem Anstieg der Ionenleitfähigkeit in $\text{Na}_3[\text{VO}_4]$ [49] ist plausibel. Die Ionenleitung würde in diesem Fall nach dem so genannten Drehtürmechanismus (Abb. 36) funktionieren, der auch von *Jansen* [68] als Möglichkeit für die Ionenleitung in $\text{Na}_3[\text{PO}_4]$ vorgeschlagen wurde. Bei diesem Mechanismus rotiert das komplexe Anion in der Struktur und ermöglicht so einen Platzwechsel eines Alkalimetallions auf eine vorhandene Fehlstelle. Ebenfalls einhergehend ist die Erhöhung der C.N. des Alkalimetallions in der HT-Phase durch die Verschiebung der Schichten gegeneinander. Dadurch wird die

Durchtrittsfläche im Alkalimetall-Sauerstoff-Polyeder vergrößert, sodass die Durchtrittsbarriere energetisch herabgesetzt wird.

Ebenfalls interessant ist die Betrachtung der Temperaturdifferenzen der Phasenumwandlungen beim Aufheizen und Abkühlen. Die kleinste Differenz findet man bei $\text{Na}_4[\text{VO}_4][\text{OH}]$ mit $\Delta T = 55 \text{ K}$. Vermutlich wird durch die Wasserstoffbrücken der Ordnungsvorgang begünstigt. Außerdem ist der "Ordnungsgrad" der $[\text{VO}_4]$ -Tetraeder innerhalb der beschriebenen Schichten in $\text{Na}_4[\text{VO}_4][\text{OH}]$ am geringsten, da benachbarte Tetraeder lediglich orthogonal zueinander und nicht wie in $\text{Na}_5[\text{VO}_4][\text{O}]$ parallel ausgerichtet sind. Dies äußert sich schließlich auch in der größten Temperaturdifferenz von 72 K bei $\text{Na}_5[\text{VO}_4][\text{O}]$.

Während von $\text{Na}_4[\text{VO}_4][\text{OH}]$ und $\text{Na}_5[\text{VO}_4][\text{O}]$ einkristalline und phasenreine Proben leicht darzustellen sind, erscheint das System " $\text{Na}_3[\text{VO}_4]$ " deutlich komplexer. Bis jetzt konnte von keiner der drei Modifikationen ein messbarer Einkristall erhalten werden.

Messbare Eigenschaften haben oft ihren Ursprung in Verunreinigungen oder Fehlordnungen, die dann für extrinsische Effekte wie Ionenleitfähigkeit verantwortlich sind. Im Falle von $\text{Na}_4[\text{VO}_4][\text{OH}]$ ist neben einer Na^+ -Ionenleitung zusätzlich eine H^+ -Ionenleitung denkbar.

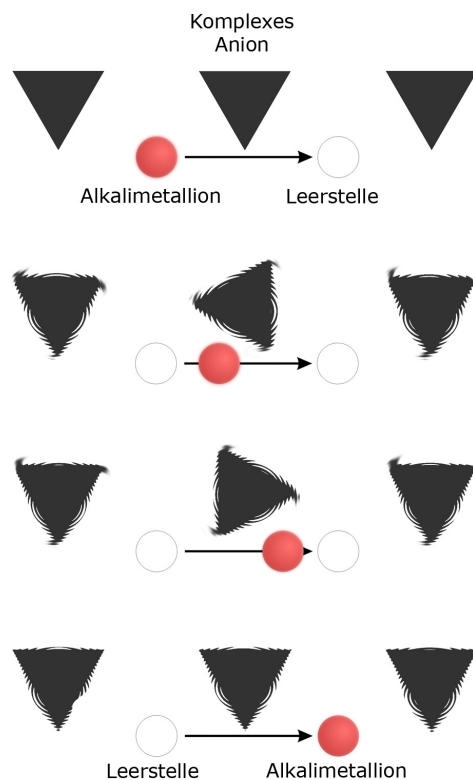


Abb. 36: Drehtürmechanismus der Ionenleitfähigkeit.

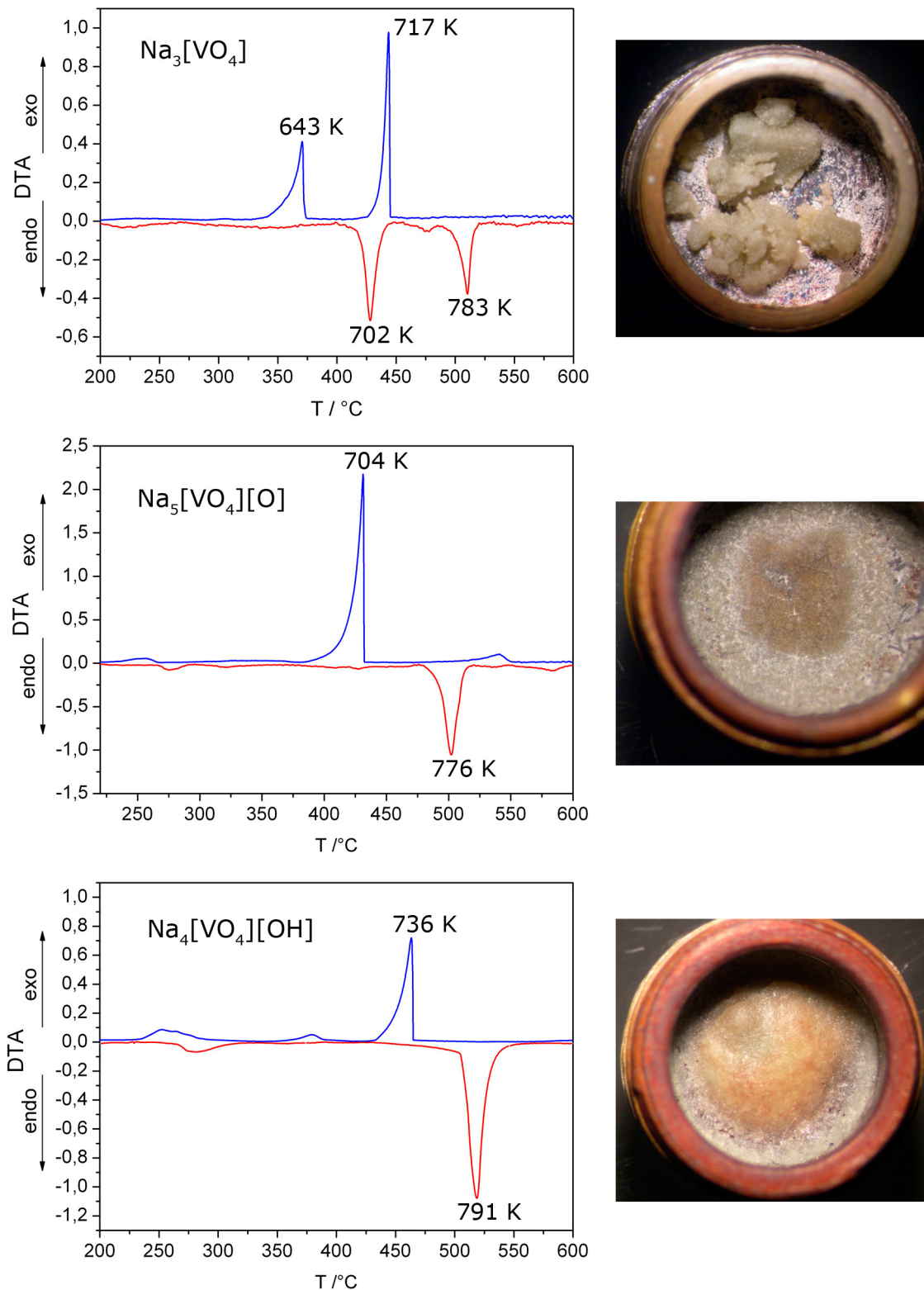


Abb. 37: Links: Diagramme der DTA-Messungen von $\text{Na}_3[\text{VO}_4]$ (oben), $\text{Na}_5[\text{VO}_4][\text{O}]$ (Mitte) und $\text{Na}_4[\text{VO}_4][\text{OH}]$ (unten), wobei die rote Kurve die Aufheizphase und die blaue die Abkühlphase wiedergibt. Rechts: Die DTA-Tiegel nach den Messungen (jeweils 2 Aufheiz- und Abkühlzyklen).

4.4. $\text{NaRb}_2[\text{MnO}_4]$

$\text{NaRb}_2[\text{MnO}_4]$ ist eines der wenigen an Einkristallen strukturell untersuchten Alkalimetall-Manganate, wie beispielsweise $\text{K}_2\text{Na}[\text{MnO}_4]$ [69], $\text{Cs}_2\{\text{Li}[\text{MnO}_4]\}$ [70] oder $[\text{Li}_3\text{MnO}_4]$ [71], in denen Mangan in der Oxidationsstufe fünf vorliegt.

4.4.1. Synthese von $\text{NaRb}_2[\text{MnO}_4]$

Durch Oxidation von Mn mit CdO unter Anwesenheit von Rb_2O und Na_2O (molares Verhältnis 1:1:2,5:2,5) konnten grün-blaue Einkristalle von $\text{NaRb}_2[\text{MnO}_4]$ erhalten werden. Die Umsetzung wurde in einer Silberampulle, die unter Vakuum in Kieselglas eingeschmolzen wurde, durchgeführt. Die Ampulle wurde in einem stehenden Röhrenofen in einem Schritt von Raumtemperatur auf 523 K geheizt und anschließend mit einer Heizrate von $2 \text{ K}\cdot\text{h}^{-1}$ auf 873 K erhitzt und 336 h getempert. Mit einer Abkühlrate von $2 \text{ K}\cdot\text{h}^{-1}$ wurde die Temperatur auf 523 K gesenkt und anschließend der Ofen ausgeschaltet. Die Probe enthielt unregelmäßig geformte blau-grüne Kristalle, von denen einige unter dem Mikroskop ausgesucht und in je eine Glaskapillare überführt wurden. Nachdem die Güte der Kristalle mittels *Laue*-Aufnahme überprüft wurde, fand eine weitere Messung des Kristalls auf einem IPDS-I statt. Kristallographische Daten sowie die Lageparameter und Koeffizienten der Temperaturfaktoren sind in Tab. 31 bzw. Tab. 32 aufgelistet.

4.4.2. Kristallstruktur von $\text{NaRb}_2[\text{MnO}_4]$

$\text{NaRb}_2[\text{MnO}_4]$ kristallisiert isotyp zu $\text{Cs}_2\text{Na}[\text{VO}_4]$ [72] und $\text{Cs}_2\text{Na}[\text{AsO}_4]$ [73] allerdings nicht zu $\text{K}_2\text{Na}[\text{MnO}_4]$ [69] oder $\text{LiRb}_2[\text{MnO}_4]$ [70]. In den Verbindungen des Typs $\text{Cs}_2\text{Na}[\text{MO}_4]$ liegen die Elemente ($M = \text{V}, \text{Mn}, \text{As}$) in fünfwertiger Oxidationsstufe vor und sind leicht verzerrt tetraedrisch von vier Sauerstoffatomen umgeben (Abb. 38). In den isolierten Tetraedern der Verbindungen liegt der Winkel $\angle(\text{O3-M-O3})$ nahe bei 106° . Zudem weist $d(\text{M-O3})$ den längsten interatomaren Abstand innerhalb des *ortho*-Metallat(V) Anions auf. Der mittlere Abstand $\bar{d}(M-\text{O})$ beträgt 172 pm, 171 pm bzw. 169 pm für $M = \text{V}, \text{Mn}$ und As . Im $[\text{MnO}_4]$ -Tetraeder liegen die Winkel zwischen $105,8^\circ$ bis $110,8^\circ$ mit Mn-O-Abständen von 168,9 pm bis 170,8 pm (Tab. 27).

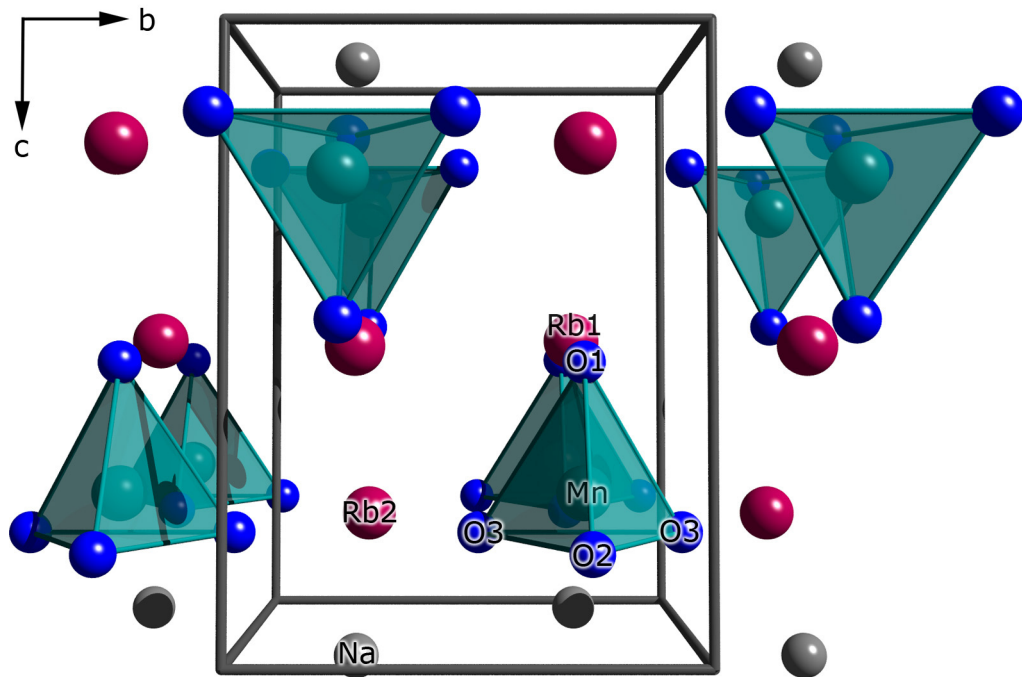


Abb. 38: Perspektivische Ansicht der Elementarzelle von $\text{NaRb}_2[\text{MnO}_4]$.

Tab. 27: Ausgewählte interatomare Abstände in pm und Winkel in Grad in $\text{NaRb}_2[\text{MnO}_4]$.

Mn1	-O1	168,9(6)		O3 - Mn1 - O3	105,8(2)	
	-O2	170,2(5)		O2 - Mn1 - O3	109,9(2)	2x
	-O3	170,8(3)	2x	O1 - Mn1 - O3	110,2(2)	2x
				O1 - Mn1 - O2	110,8(2)	

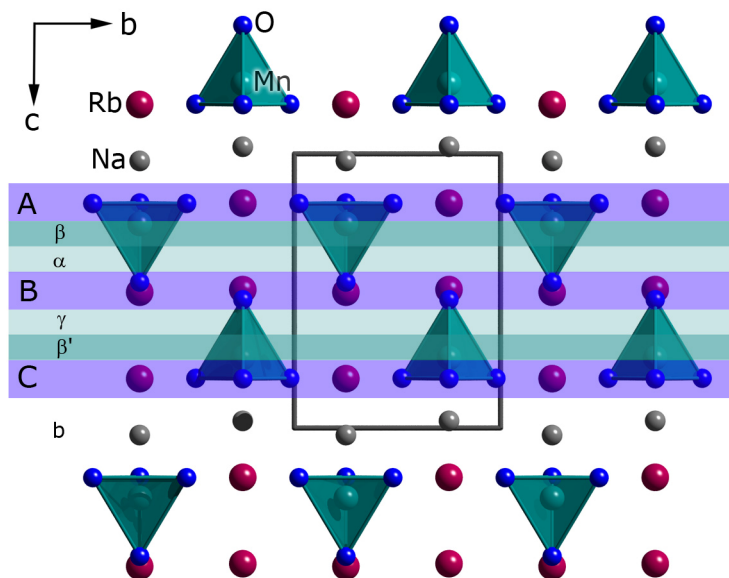


Abb. 39: Schichten in $\text{NaRb}_2[\text{MnO}_4]$.

Die Struktur lässt sich als kubisch dichteste Kugelpackung aus Sauerstoff- und Rubidiumatomen beschreiben, in der die Schichten ABC entlang [001] gestapelt sind. In b ist die Hälfte der Oktaederlücken mit Natriumatomen besetzt, während die Tetraederlücken in β und β' zu je $\frac{1}{4}$ mit Manganatomen besetzt sind (Abb. 39). Die Tetraederlücken in α und γ bleiben unbesetzt. Es sei angemerkt, dass die Verhältnisse von Rb:O in den Schichten A und C 1:3 ($\text{Rb}_2:(\text{O}_2+2\text{xO}_3)$) sind, hingegen in B 1:1 ($\text{Rb}_1:\text{O}_1$). Die Folge ist eine starke Verzerrung der Schichten, sodass die Projektion der Schicht B auf A bzw. C nicht mit der einer idealen Packung übereinstimmt.

Die Na-O-Polyeder in $\text{NaRb}_2[\text{MnO}_4]$ können als quadratische Pyramiden beschrieben werden, in denen die Na-O-Abstände zwischen 226,2 pm und 241,5 pm liegen. Die $[\text{NaO}_5]$ -Einheiten verknüpfen über Kanten zu Zickzack-Ketten entlang [010], bei denen die Spitzen der Pyramiden jeweils entgegengesetzt ausgerichtet sind (Abb. 40). Unter Berücksichtigung der nächsten Rb-Atome ergibt sich ein Oktaeder.

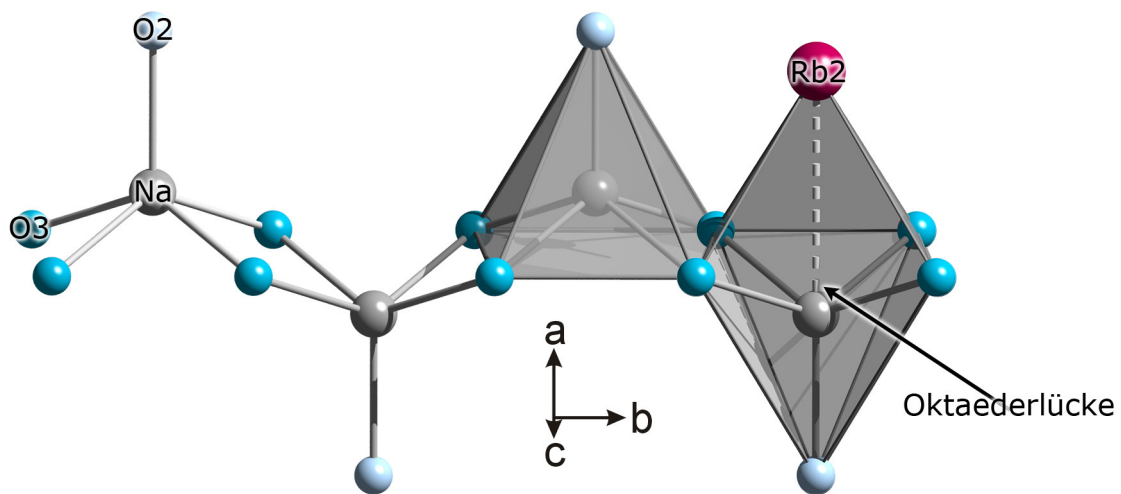


Abb. 40: Koordinationssphäre und Verknüpfungsmuster von Na in $\text{NaRb}_2[\text{MnO}_4]$.

Tab. 28: Ausgewählte interatomare Abstände in pm und Winkel in Grad in $\text{NaRb}_2[\text{MnO}_4]$.

Na	-O2	226,2(6)		O3-Na-O3	89,4(2)	
	-O3	231,6(4)	2x	O3-Na-O3	87,7(1)	2x
	-O3	241,5(4)	2x	O3-Na-O3	68,7(2)	
	-Rb2	336,7(3)		O2-Na-O3	105,7(2)	2x
				O2-Na-O3	113,0(2)	2x
				O3-Na-O3	138,9(1)	2x

Die Koordinationssphäre um Rb1 entspricht einer verzerrten pentagonalen Bipyramide mit Rb1-O-Abständen zwischen 292,3 pm bis 305,6 pm. Die Polyeder verknüpfen parallel zur (001) Ebene über O1 zu gewellten, aus $[\text{Rb}_2\text{O}_1\text{O}_2]$ -Rauten bestehenden Schichten (entspricht Schicht B der Packung) (Abb. 41). Da Rb1 durch die erste Koordinationssphäre innerhalb der Summe der Ionenradien (292 pm) [19] nahezu sphärisch umgeben ist, wurde die zweite Koordinationssphäre von Rb1 mit Rb1-O3 = 359,4 pm (2x) hier nicht betrachtet.

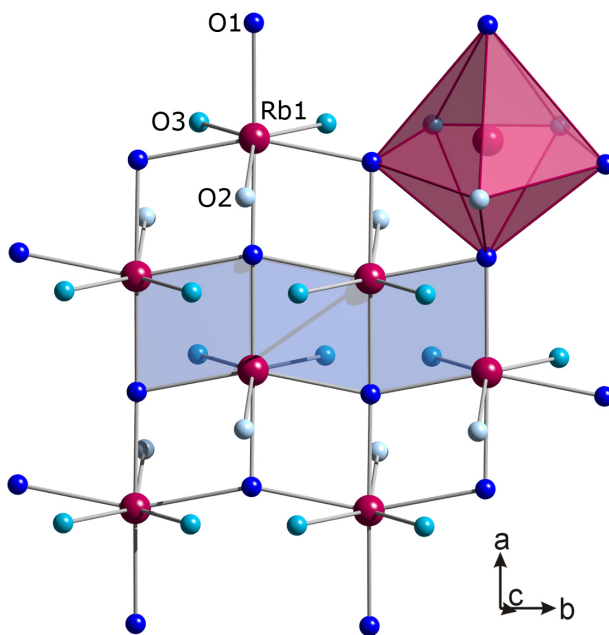


Abb. 41: Koordinationssphäre und Verknüpfungsmuster von Rb1 in $\text{NaRb}_2[\text{MnO}_4]$.

Tab. 29: Ausgewählte interatomare Abstände in pm und Winkel in Grad von $\text{NaRb}_2[\text{MnO}_4]$.

Rb1	-O2	292,3(6)	
	-O1	296,6(4)	
	-O1	297,1(4)	
	-O3	298,9(4)	2x
	-O1	305,6(1)	2x
	-O3	359,4(5)	2x
O2 - Rb1 - O1		56,6(1)	
O3 - Rb1 - O1		54,9(1)	2x
O3 - Rb1 - O3		66,0(1)	
O1 - Rb1 - O1		79,36(8)	2x
O1 - Rb1 - O3		89,8(1)	2x
O2 - Rb1 - O1		88,4(1)	2x
O1 - Rb1 - O3		99,7(1)	2x
O1 - Rb1 - O1		101,45(8)	2x
O2 - Rb1 - O1		112,1(2)	
O3 - Rb1 - O1		119,4(1)	2x
O2 - Rb1 - O3		141,09(9)	2x
O1 - Rb1 - O1		156,3(2)	
O1 - Rb1 - O1		168,7(2)	

Für Rb2 ist dies nicht der Fall, mit lediglich vier koordinierenden O-Atomen innerhalb eines Bereichs von 280,5 pm - 304,5 pm. Diese nicht planaren nahezu rechteckigen $[\text{Rb}_2\text{O}_1\text{O}_2\text{O}_3]$ -Einheiten sind über O2 *cis*-kantenverknüpft entlang $[001]$, was zu einer Doppelkette führt. Bei Erweiterung der Betrachtung auf 346,2 pm steigt die Koordinationszahl auf C.N. 10 für Rb2. Dies komplettiert die Verknüpfung in Richtung $[001]$ mit darunter liegenden Ketten zu Schichten (Abb. 42).

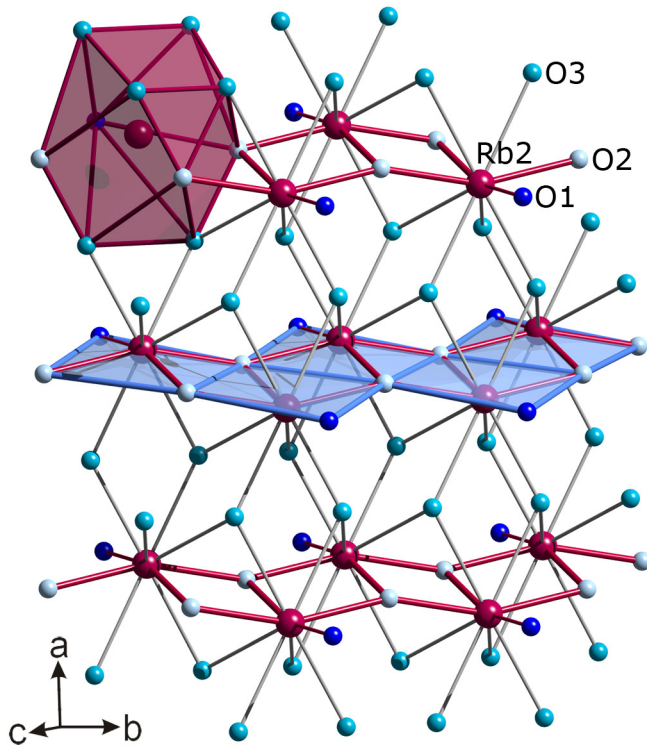


Abb. 42: Koordinationssphären und Verknüpfungsmuster von Rb2 in NaRb₂[MnO₄]. Erste Koordinationssphäre: Rote Bindungen und blaue Rechtecke; zweite Koordinationssphäre: roter Polyeder.

Tab. 30: Ausgewählte interatomare Abstände in pm und Winkel in Grad von NaRb₂[MnO₄].

Rb2	-O1	280,5(6)	
	-O2	304,1(1)	2x
	-O2	304,5(6)	
	-O3	334,5(4)	2x
	-O3	340,2(4)	2x
	-O3	346,2(5)	2x
O3 - Rb2 - O3		46,3(1)	
O2 - Rb2 - O3		50,3(1)	2x
O2 - Rb2 - O3		51,0(1)	2x
O3 - Rb2 - O3		57,2(1)	
O3 - Rb2 - O3		58,3(1)	
O3 - Rb2 - O3		57,6(1)	2x
O2 - Rb2 - O3		71,6(1)	2x
O2 - Rb2 - O3		71,3(1)	2x
O2 - Rb2 - O3		72,4(1)	2x
O3 - Rb2 - O3		81,20(8)	2x
O2 - Rb2 - O2		86,3(1)	2x
O1 - Rb2 - O3		85,8(1)	2x
O1 - Rb2 - O2		90,9(1)	2x
O1 - Rb2 - O3		93,8(1)	2x
O3 - Rb2 - O3		99,4(1)	2x
O2 - Rb2 - O3		107,9(1)	2x
O2 - Rb2 - O3		108,2(1)	2x
O2 - Rb2 - O3		117,2(1)	2x
O3 - Rb2 - O3		122,2(1)	2x
O3 - Rb2 - O3		122,69(7)	2x
O2 - Rb2 - O3		129,6(1)	2x
O1 - Rb2 - O3		142,63(9)	2x
O2 - Rb2 - O2		159,1(2)	
O1 - Rb2 - O2		164,2(1)	
O3 - Rb2 - O3		179,4(1)	2x

Tab. 31: Kristallographische Daten von NaRb₂[MnO₄].

Kristallform und -farbe	unregelmäßig, grün-blau
Kristallsystem	monoklin
Raumgruppe	$P2_1/m$ (Nr. 11)
Gitterkonstanten	a = 590,8(1) pm b = 598,2(1) pm c = 795,0(2) pm $\beta = 92,22(3)^\circ$
Volumen	$280,8(1) \cdot 10^6 \text{ pm}^3$
Z	2
Dichte	$3,70 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$
F(000)	284
linearer Absorptionskoeffizient	$19,57 \text{ mm}^{-1}$
Messbereich	$-7 \leq h \leq 7, -7 \leq k \leq 7, -10 \leq l \leq 10$
$2\Theta_{\text{max}}$	$56,10^\circ$
gemessene Reflexe	2023
symmetrieunabhängige Reflexe	670
nicht berücksichtigte Reflexe	keine
Parameter	46
R_{int}	0,1069
R1	0,0361 für 556 $F_0 > 4\sigma(F_0)$; 0,0439 alle Daten
wR2	0,0743
GooF	1,015
Restelektronendichte	$\text{max } 1,01 \cdot 10^6 \text{ e} \cdot \text{pm}^{-3}$; $\text{min } -1,51 \cdot 10^6 \text{ e} \cdot \text{pm}^{-3}$
Diffraktometer	IPDS I (Fa. Stoe & Cie)
Programme	SHELXS-97 [13], SHELXL-97 [14]
Absorptionskorrektur	numerisch, X-Shape [23], X-Red [24]
Lösungsverfahren	"Direkte Methoden"
Parameterverfeinerung	"full-matrix least squares"

Tab. 32: Lageparameter und Koeffizienten der äquivalenten Temperaturfaktoren $U_{\text{eq}} / \text{pm}^2$ für NaRb₂[MnO₄].

Atom	Wyckhoff	x	y	z	U_{eq}
Rb1	2e	0,2999(1)	¼	0,5048(1)	229(2)
Rb2	2e	0,8544(1)	¼	0,8201(1)	321(2)
Mn	2e	0,7871(2)	¼	0,2555(2)	165(3)
Na	2e	0,3668(5)	¼	0,0259(4)	232(6)
O1	2e	0,7983(7)	¼	0,4681(7)	213(11)
O2	2e	0,0524(8)	¼	0,1793(8)	330(13)
O3	4f	0,6402(6)	0,0223(6)	0,1813(5)	318(10)

4.4.3. MAPLE-Berechnungen für $\text{NaRb}_2[\text{MnO}_4]$

Der Madelunganteil der Gitterenergie, MAPLE [17], wurde für $\text{NaRb}_2[\text{MnO}_4]$ berechnet (Tab. 33).

Da keine binären Mn(V)-Verbindungen bekannt sind, wurden die Differenzen der quaternären Verbindungen minus der binären Alkalimetalloxidverbindungen gebildet und so ein theoretischer Wert für " Mn_2O_5 " erhalten. Die sehr gute Übereinstimmung im Vergleich mit den Werten aus anderen Alkalimetall-Manganaten(V) bestätigt eine sinnvolle Strukturlösung.

Tab. 33: MAPLE-Werte in $\text{kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$ für $\text{NaRb}_2[\text{MnO}_4]$.

Atom	$\text{NaRb}_2[\text{MnO}_4]$ MAPLE
Na	167,6
Rb1	102,9
Rb2	108,6
Mn	3044,6
O1	605,8
O2	600,6
O3(2x)	577,4
Σ :	5785,0

Tab. 34: MAPLE-Werte in $\text{kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$ für " Mn_2O_5 " aus Manganaten(V) abgeleitet.

Verbindung	MAPLE _(gesamt)	Σ MAPLE _(A₂O)	" Mn_2O_5 "*
2 x $\text{Cs}_2\{\text{Li}[\text{MnO}_4]\}$ [70]	5828	1899	9756
$\frac{1}{2}$ x $\text{K}_{11}\{\text{Li}[\text{MnO}_4]_4\}$ [74]	23380	7435	9831
$\frac{1}{2}$ x $\text{Na}_{10}\{\text{Li}_2[\text{MnO}_4]_4\}$ [75]	23716	4314	9701
2 x $(\text{KNa})\text{K}[\text{MnO}_4]$ [69]	5874	1896	9852
\emptyset			9785
2 x $\text{NaRb}_2[\text{MnO}_4]$	5785	1841	9729
		$\Delta\%$	-0,6

*MAPLE_(gesamt) - (x MAPLE_(A₂O) + y MAPLE_(A'₂O))

4.5. *Rb[NaCd₃O₄]*

Bei der Umsetzung von Rb₂O und CdO entstehen bei niedrigeren Temperaturen Alkalimetallcadmate, wie z.B. Rb₆CdO₄, Rb₂CdO₂ oder Rb₂Cd₂O₃ [10]. Diese Zwischenprodukte reagieren mit einem Übergangsmetall in einer Redoxreaktion zu Alkalimetalloxometallaten und Cadmiummetall [6].

Erstmals wurde hier eine nicht vollständige Umsetzung beobachtet und es wurde ein alkalimetallärmeres Rb[NaCd₃O₄] erhalten. Rb[NaCd₃O₄] ist der erste Vertreter eines 4d Übergangsmetalls in diesem A[(MO)₄] Strukturtyp und kristallisiert isotyp zu Rb[LiMn₃O₄] und Rb[LiZn₃O₄] [76]. Die Kationenpaare Na⁺/Cd²⁺, Li⁺/Zn²⁺ bzw. Li⁺/Mn²⁺ besetzen in diesen Verbindungen trotz unterschiedlicher Ladung eine gemeinsame kristallographische Lage. Die Unterschiede der effektiven Ionenradien nach *Shannon* [19] sind für Na⁺/Cd²⁺ 21 pm sowie für Li⁺/Mn²⁺ 7 pm. Die Ionenradien von Li⁺ und Zn²⁺ stimmen überein. Hierin zeigt sich die große Flexibilität des Systems in Bezug auf die Variabilität der Ionenpaare und lässt Raum für hypothetische Verbindungen.

4.5.1. **Synthese von Rb[NaCd₃O₄]**

Rb[NaCd₃O₄] entstand als Nebenprodukt bei einer Umsetzung von Rb₂O, Na₂CO₃, V und CdO im molaren Verhältnis 6:1:1:1. Die Edukte wurden innig vermengt und in einen Silbercontainer eingebracht, der unter Vakuum in Kieselglas eingeschlossen wurde. Dieser wurde in einem stehenden Röhrenofen in einem Schritt von Raumtemperatur auf 523 K geheizt. Mit einer Heizrate von 20 K·h⁻¹ wurde die Temperatur auf 973 K erhöht und für 40 h gehalten, bevor mit einer Abkühlrate von 1,5 K·h⁻¹ auf 723 K und anschließend mit einer Abkühlrate von 2 K·h⁻¹ auf 523 K abgekühlt wurde. Danach wurde der Ofen abgeschaltet. Neben dem hauptsächlich gelben wenig kristallinen Produkt entstanden bei der Reaktion orange, stäbchenförmige Einkristalle, die unter einem Mikroskop ausgesucht und in Glaskapillaren überführt wurden. Nachdem die Güte eines Kristalls mittels *Laue*-Aufnahme überprüft wurde, wurde dieser auf einem IPDS I vermessen. Die Parameter der Datensammlung sowie die kristallographischen Daten sind in Tab. 38 angegeben. Die Lageparameter und die anisotropen Temperaturfaktoren sind in Tab. 39 aufgelistet. Darüber hinaus wurde die Zusammensetzung der orangen Kristalle mittels EDX-Analyse bestätigt (Abb. 6). Das gelbe Hauptprodukt enthielt laut EDX-Analyse die Elemente Na/Rb/V/O. Bis jetzt konnte keine weitere Charakterisierung dieser Verbindung(en) durchgeführt werden.

Pulverdaten ergaben keinen Hinweis der Zuordnung zu bekannten Phasen. Eine gezielte Synthese von $\text{Rb}[\text{NaCd}_3\text{O}_4]$ aus den binären Oxiden bei $T = 873 \text{ K}$ zeigte keine Umsetzung.

4.5.2. Kristallstruktur von $\text{Rb}[\text{NaCd}_3\text{O}_4]$

Die Struktur (Abb. 43) baut sich aus ecken- und kantenverknüpften $[\text{MO}_4]$ -Tetraedern, mit $M = \text{Cd}$ und Na , zu einem dreidimensionalen Netzwerk auf (Abb. 43). Die M-Kationen besitzen unterschiedliche Ladungen, besetzen jedoch dieselbe kristallographische Lage. Der mittlere interatomare M-O-Abstand in $\text{Rb}[\text{NaCd}_3\text{O}_4]$ beträgt 220 pm und ist in guter Übereinstimmung mit dem berechneten Abstand von 221 pm , der sich unter Berücksichtigung der gewichteten Mittelwerte aus $\frac{3}{4} d(\text{Cd-O})$ und $\frac{1}{4} d(\text{Na-O})$ ergibt.

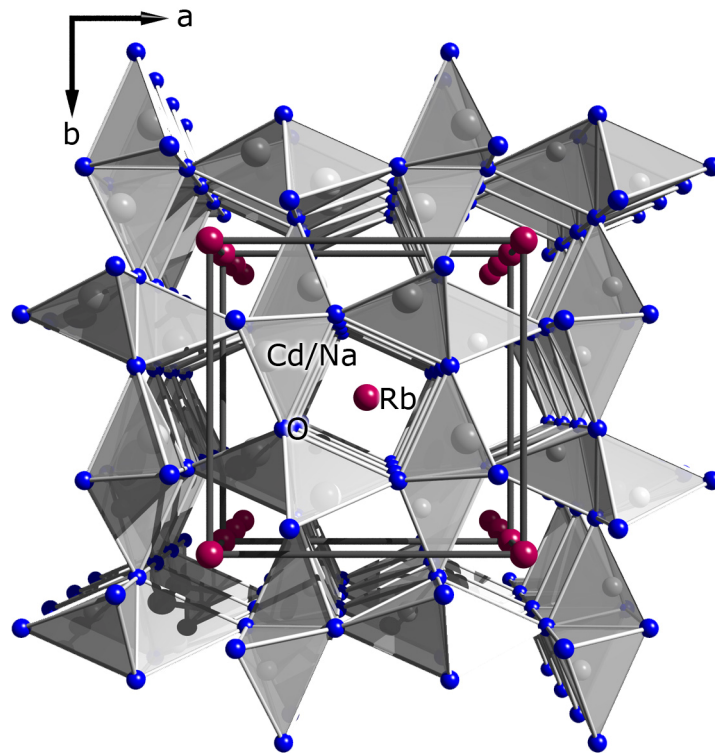
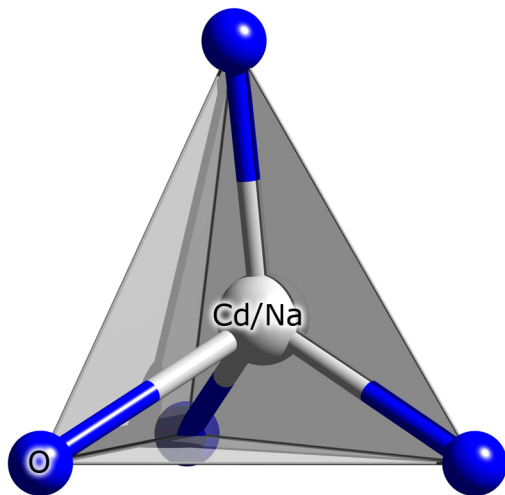


Abb. 43: Perspektivische Ansicht der Kristallstruktur von $\text{Rb}[\text{NaCd}_3\text{O}_4]$.

Die $[(\text{Cd}/\text{Na})\text{-O}_4]$ -Tetraeder (Abb. 44) sind stark verzerrt. Die Winkel liegen zwischen $93,5^\circ$ - $119,4^\circ$ und die Cd/Na-O-Abstände zwischen $212,3 \text{ pm}$ - $229,4 \text{ pm}$. Als Konsequenz der Ecken- und Kantenverknüpfung sind die $[\text{MO}_4]$ -Einheiten verzerrt. Die $\angle(\text{O-M-O})$ -Winkel weichen vom idealen Tetraederwinkel $109,5^\circ$ um -16° bis $+10^\circ$ ab.

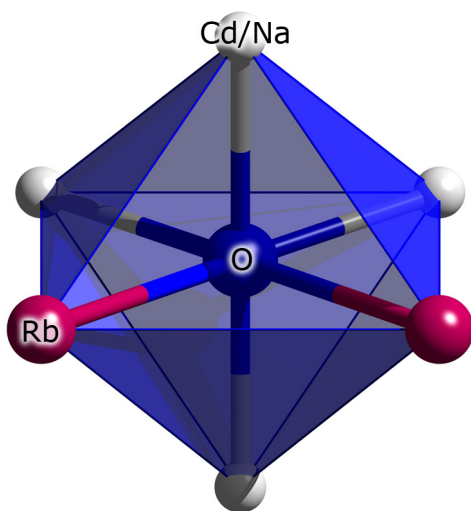


Tab. 35: Interatomare Abstände in pm und Winkel in Grad der [MO₄]-Einheit in Rb[NaCd₃O₄].

Cd/Na - O	212,3(9)	
- O	219,6(5)	2x
- O	229,4(9)	
O - Cd/Na - O	93,5(2)	2x
O - Cd/Na - O	108,5(5)	
O - Cd/Na - O	114,5(4)	
O - Cd/Na - O	119,4(3)	2x

Abb. 44: Verzerrtes [MO₄]-Tetraeder in Rb[NaCd₃O₄].

Aufgrund des größeren Ionenradius von Rb⁺ im Vergleich zu Cd²⁺ und Na⁺ ist das Polyeder um das O-Atom, bestehend aus 4 Cd/Na und 2 Rb, stark verzerrt. Die beiden Rb-Atome sind *cis*-ständig angeordnet und bilden mit O einen $\angle(\text{Rb-O-Rb})$ -Winkel von 72,1°. Die zu Rb *trans*-ständigen Atome bilden $\angle(\text{M-O-Rb})$ -Winkel von 155,9°. Gegenüberliegende M-Atome bilden einen $\angle(\text{M-O-M})$ -Winkel von 161,5°. Die Winkel benachbarter Atome liegen zwischen 72,1° - 114,5°. Die Abstände liegen für M-O zwischen 212,3 pm - 229,4 pm bzw. 313,7 pm für alle Rb-O.



Tab. 36: Winkel in Grad für [OM₄Rb₂]-Polyeder in Rb[NaCd₃O₄].

Rb - O - Rb	72,1(2)	
M - O - Rb	81,2(2)	2x
M - O - Rb	83,8(2)	2x
M - O - Rb	85,5(1)	2x
M - O - M	86,5(2)	2x
M - O - M	103,2(3)	2x
M - O - M	114,5(4)	
M - O - Rb	155,9(4)	2x
M - O - M	161,5(5)	

Abb. 45: [OM₄Rb₂]-Polyeder in Rb[NaCd₃O₄]

In der Struktur liegen zwei unterscheidbare Hohlräume vor, die in Abb. 46 und Abb. 48 dargestellt sind. Die bei der dreidimensionalen Verknüpfung der $[\text{MO}_4]$ -Einheiten entstehenden zwei Kanäle, werden einerseits aus flächenverknüpften Würfellücken (Abb. 47) und andererseits aus kantenverknüpften Oktaederlücken (Abb. 49) gebildet. Die Würfellücken sind mit Rubidiumatomen besetzt. Die Abweichungen von der idealen würfelförmigen Koordination in der $[\text{RbO}_8]$ -Einheit sind relativ gering in Bezug auf die erwarteten Winkel (idealer Hexaederwinkel $70,5^\circ$). Die Rb-O-Abstände sind innerhalb der Standardabweichung mit $313,7 \text{ pm}$ gleich.

Die zu einer Oktaederlücke benachbarten Kationen haben lediglich einen Abstand von 401 pm (Abb. 48). Aus dem Besetzen der Oktaederlücke würde ein Kationen-Kationen-Abstand von ca. 200 pm resultieren. Aufgrund repulsiver Wechselwirkungen ist dies nicht möglich. Daher bleiben diese Hohlräume unbesetzt.

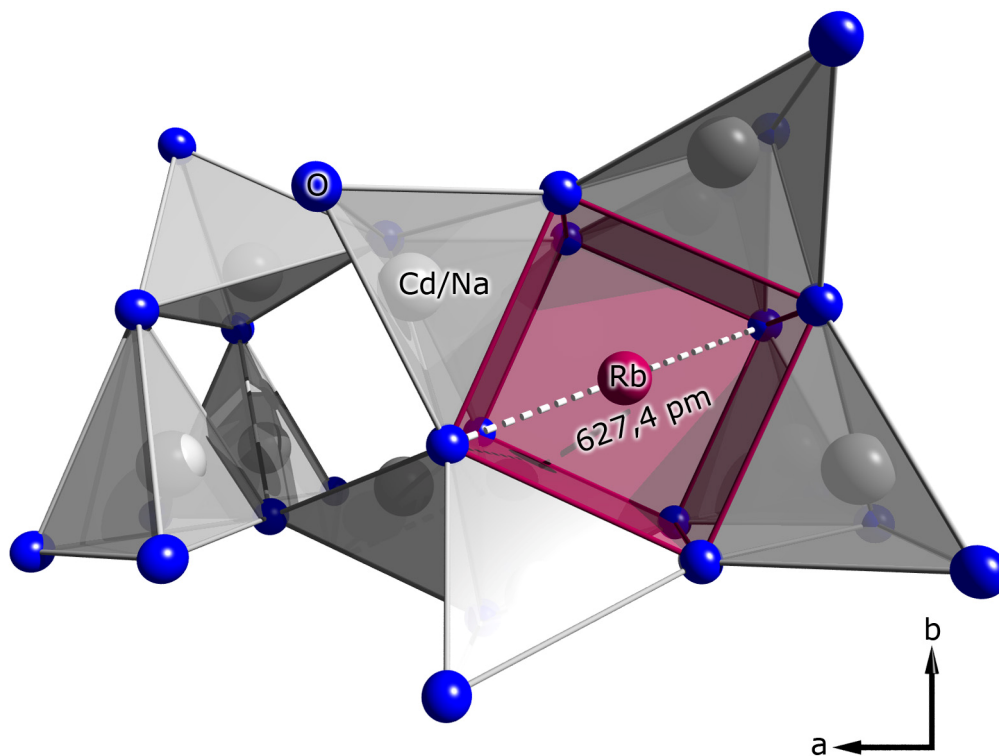


Abb. 46: Koordinationspolyeder um Rb in $\text{Rb}[\text{NaCd}_3\text{O}_4]$.

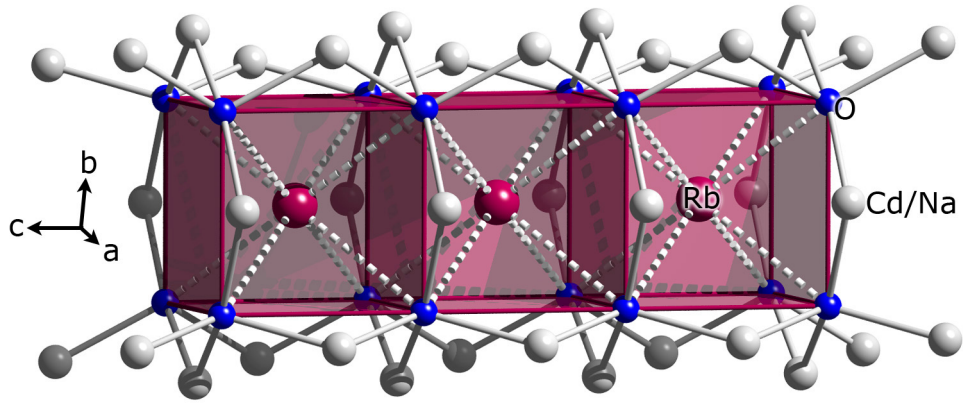


Abb. 47: Flächenverknüpfte $[\text{RbO}_8]$ -Würfel in $\text{Rb}[\text{NaCd}_3\text{O}_4]$.

Tab. 37: Interatomare Abstände in pm und Winkel in Grad für $[\text{RbO}_8]$ -Polyeder in $\text{Rb}[\text{NaCd}_3\text{O}_4]$.

Rb	-O	313,7(8)	8x	O - Rb - O	69,7(1)	8x
				O - Rb - O	72,1(2)	4x
				O - Rb - O	107,9(2)	4x
				O - Rb - O	110,3(1)	8x
				O - Rb - O	180,0(2)	3x
				O - Rb - O	180,0(4)	

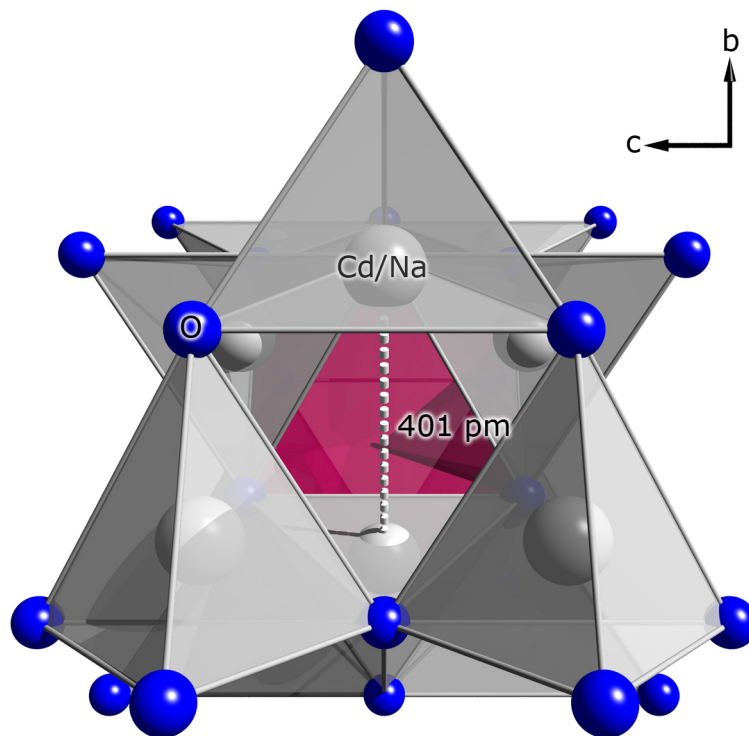


Abb. 48: Oktaederlücke im $[\text{MO}_4]$ -Netzwerk in $\text{Rb}[\text{NaCd}_3\text{O}_4]$.

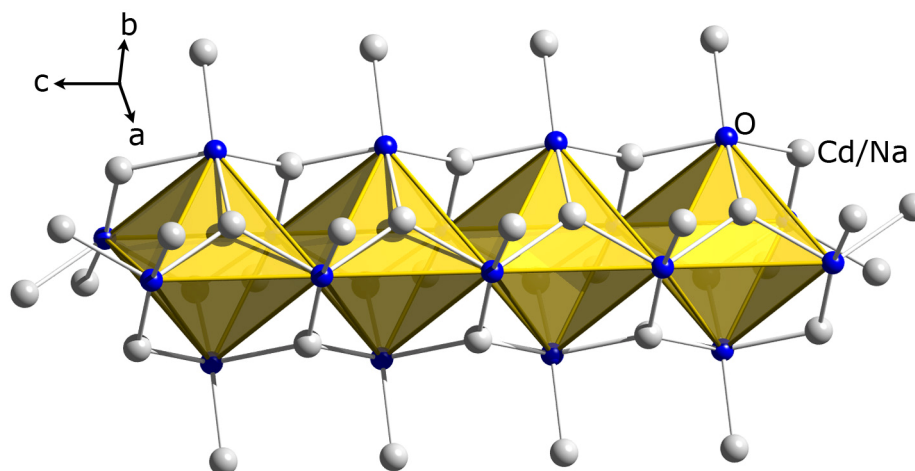


Abb. 49: Unbesetzte Oktaederlücken in $\text{Rb}[\text{NaCd}_3\text{O}_4]$, die aus Eckenverknüpfung der $[\text{MO}_4]$ -Einheiten hervorgehen.

Tab. 38: Kristallographische Daten von $\text{Rb}[\text{NaCd}_3\text{O}_4]$.

Kristallform und -farbe	Stäbchen, orange
Kristallsystem	tetragonal
Raumgruppe	$I4/m$ (Nr. 87)
Gitterkonstanten	$a = 895,7(2) \text{ pm}$ $c = 369,4(1) \text{ pm}$
Volumen	$296,4(2) \cdot 10^6 \text{ pm}^3$
Z	2
Dichte	$5,71 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$
F(000)	448
linearer Absorptionskoeffizient	$18,82 \text{ mm}^{-1}$
Messbereich	$-11 \leq h \leq 11, -11 \leq k \leq 11, -4 \leq l \leq 4$
$2\Theta_{\text{max}}$	$55,80^\circ$
gemessene Reflexe	1250
symmetrieunabhängige Reflexe	203
nicht berücksichtigte Reflexe	keine
Parameter	16
R_{int}	0,0581
R1	0,0406 für $192 F_0 > 4\sigma(F_0)$; 0,0430 alle Daten
wR2	0,0983
Goof	1,206
Restelektronendichte	$\text{max } 2,03 \cdot 10^6 \text{ e} \cdot \text{pm}^{-3}$; $\text{min } -1,87 \cdot 10^6 \text{ e} \cdot \text{pm}^{-3}$
Diffraktometer	IPDS I (Fa. Stoe & Cie)
Programme	SHELXS-97 [13], SHELXL-97 [14]
Absorptionskorrektur	numerisch, X-Shape [23], X-Red [24]
Lösungsverfahren	"Direkte Methoden"
Parameterverfeinerung	"full-matrix least squares"

Tab. 39: Lageparameter und Koeffizienten der äquivalenten Temperaturfaktoren U_{eq} / pm^2 für $\text{Rb}[\text{NaCd}_3\text{O}_4]$.

Atom	Wyckhoff	x	y	z	U_{eq}
Rb	2a	0	0	0	241(6)
Cd	8h	0,8183(1)	0,6308(1)	0	238(5)
Na	8h	0,8183(1)	0,6308(1)	0	238(5)
O	8h	0,765(1)	0,3999(9)	0	303(18)

4.5.3. Vergleich von $\text{Rb}[\text{NaCd}_3\text{O}_4]$ mit $\text{Rb}[\text{LiMn}_3\text{O}_4]$ und $\text{Rb}[\text{LiZn}_3\text{O}_4]$ [76]

Im Vergleich mit $\text{Rb}[\text{LiMn}_3\text{O}_4]$ und $\text{Rb}[\text{LiZn}_3\text{O}_4]$ werden mit größeren Unterschieden der Ionenradien M^+/M^{2+} die Unterschiede zwischen größtem und kleinstem Winkel innerhalb eines $[\text{MO}_4]$ -Tetraeders größer: $\text{Li}^+/\text{Zn}^{2+}$ 22,8 °, $\text{Li}^+/\text{Mn}^{2+}$ 24,8 ° und $\text{Na}^+/\text{Cd}^{2+}$ 25,9 °. Der mittlere $\angle(\text{O-M-O})$ -Winkel liegt näherungsweise bei 108 ° für diesen Strukturtyp. Das dreidimensionale Netzwerk der $[\text{MO}_4]$ -Einheiten weist in diesen Verbindungen eine relativ niedrige Dichte auf. *Liebau* [77] gibt einen Überblick über die Dichte von Netzwerken in Silicaten und Alumosilicaten. Dabei markiert eine Reduktion um sieben tetraedrische Einheiten pro 1000 \AA^3 im Vergleich zu Quarz den Übergang zu offenen Strukturen des Clathrasil und Zeolit Strukturtyps. Die Definition [78] der Dichte eines Netzwerks, das aus tetraedrischen Einheiten aufgebaut ist lautet:

$$d_f = \frac{1000 \cdot n(T)}{V_{EZ}}$$

mit d_f Netzwerkdichte (**d**ensity_{framework})

$n(T)$ Anzahl der Tetraederzentren in einer Elementarzelle

V_{EZ} Volumen der Elementarzelle in \AA^3

Da ZnO aus verknüpften Tetraedern aufgebaut vorliegt, kann es zum Vergleich herangezogen werden. ZnO hat eine Netzwerkdichte $d_f(\text{ZnO})$ von 42,0 tetraedrischen Einheiten pro 1000 \AA^3 . Im Vergleich dazu ergibt sich für $\text{Rb}[\text{LiZn}_3\text{O}_4]$ ein Wert von 34,7. Qualitativ betrachtet beginnt bei diesem Wert ein offenerer Strukturtyp. Infolge der Erhöhung der M-O-Abstände, aufgrund der Kationradien, weisen $\text{Rb}[\text{NaCd}_3\text{O}_4]$ und $\text{Rb}[\text{LiMn}_3\text{O}_4]$ einen kleineren d_f Wert von 27,0 bzw. 32,8 $[\text{MO}_4]$ -Einheiten pro 1000 \AA^3 auf. Beim Vergleich röntgenographischer

Dichten mit Netzwerkdichten von Verbindungen desselben Typs, ist erwartungsgemäß die Tendenz gleich (Tab. 40). Beim Vergleich mit anderen Verbindungstypen lässt sich der erhebliche Einfluss von nicht am Tetraedernetzwerk beteiligten Komponenten erkennen, sowie die Abnahme der Dichte(n) bei größerem Unterschied der am Netzwerkaufbau beteiligten Ionenpaare M^+/M^{2+} .

Tab. 40: Vergleich Röntgenographischer Dichte und d_f .

	Röntgenographische Dichte /%		Netzwerkdicke d_f / 1000 Å ³
ZnO	48,04		42,0
Rb[LiZn₃O₄]	44,77 (ohne Rb)	56,34	34,7
Rb[LiMn₃O₄]	44,34 (ohne Rb)	55,76	32,8
Rb[NaCd₃O₄]	33,71 (ohne Rb)	49,16	27,0

Wie in den Alumosilicaten ist das Netzwerk negativ geladen, was durch Gegenkationen ausgeglichen werden muss. Im Falle von Rb[NaCd₃O₄] ist dies Rb⁺.

4.5.4. MAPLE-Berechnungen für Rb[NaCd₃O₄]

Zur Überprüfung der Strukturlösung wurde der Madelunganteil der Gitterenergie berechnet und mit der Summe der binären bzw. binären und ternären Verbindungen verglichen (Tab. 41). Die Abweichungen sind mit -0,31 % bzw. 0,41 % sehr gering und bestätigen die Schlüssigkeit der Strukturlösung.

Tab. 41: MAPLE-Werte in kcal·mol⁻¹ für Rb[NaCd₃O₄].

Atom	Rb[NaCd ₃ O ₄]	Rb ₂ O / Na ₂ O / CdO			Rb ₂ CdO ₂ / Na ₂ CdO ₂ / CdO		
	MAPLE	MAPLE*	Δ (quat.-bin.)	Δ %	MAPLE**	Δ (quat.-tern./bin.)	Δ %
Rb	105,04	100,20 ^{a)}	4,84	4,61	104,75 ^{d)}	0,29	0,28
Na/Cd (4x)	386,62	398,59 ^{b)}	-11,97	-3,09	390,03 ^{e)}	-3,41	-0,88
O (4x)	479,23	471,26 ^{c)}	7,97	1,66	472,26 ^{f)}	6,97	1,46
Σ:	3568,45	3579,60	-11,15	-0,31	3553,89	14,56	0,41

^{a)}MAP(Rb⁺(Rb₂O))

^{b)}MAP(Na⁺/Cd²⁺) = (MAP(Na⁺(Na₂O)) + 3 · MAP(Cd²⁺(CdO))) : 4

^{c)}MAP(O²⁻) = (0,5 · MAP(O²⁻(Na₂O)) + 0,5 · MAP(O²⁻(Rb₂O)) + 3 · MAP(O²⁻(CdO))) : 4

*Die hypothetische Reaktionsgleichung $\frac{1}{2} \text{Na}_2\text{O} + \frac{1}{2} \text{Rb}_2\text{O} + 3 \text{CdO} \rightarrow \text{RbNaCd}_3\text{O}_4$ wurde der Rechnung zugrunde gelegt,

^{d)}MAP(Rb⁺(Rb₂CdO₂))

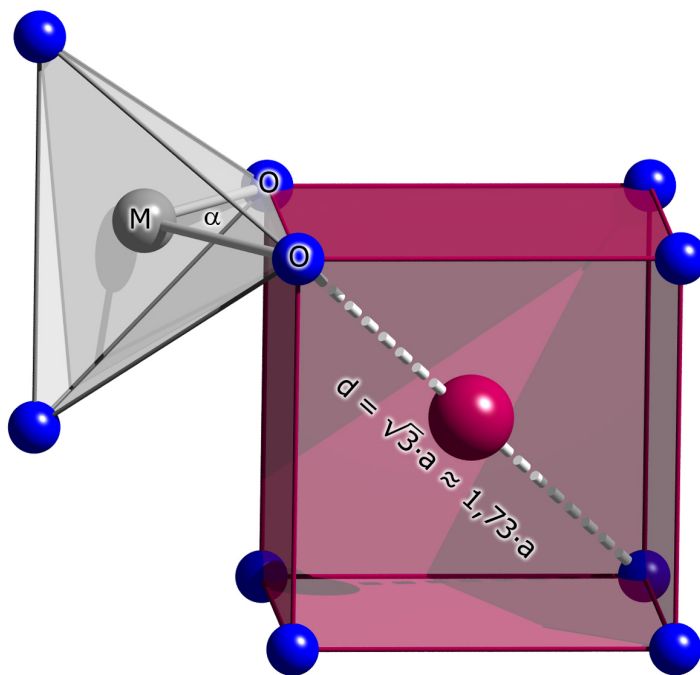
^{e)}MAP(Na⁺/Cd²⁺) = (MAP(Na⁺(Na₂CdO₂)) + 3 · MAP(Cd²⁺(CdO))) : 4

^{f)}MAP(O²⁻) = (0,5 · MAP(O²⁻(Na₂CdO₂)) + 0,5 · MAP(O²⁻(Rb₂CdO₂)) + MAP(O²⁻(CdO))) : 4

**Die hypothetische Reaktionsgleichung $0,5 \text{Na}_2\text{CdO}_2 + 0,5 \text{Rb}_2\text{CdO}_2 + 2 \text{CdO} \rightarrow \text{NaRbCd}_3\text{O}_4$ wurde der Rechnung zugrunde gelegt

4.5.5. Vergleichende Betrachtungen zum $A[M_4O_4]$ -Strukturtyp

Durch die Isotypie von $Rb[NaCd_3O_4]$ mit $Rb[LiZn_3O_4]$ und $Rb[LiMn_3O_4]$ stellt sich die Frage, ob es noch weitere Verbindungen gibt, die in diesem Strukturtyp existieren. Um mögliche Vertreter voraussagen zu können, wurden Betrachtungen zur Verknüpfung der Polyeder durchgeführt. Ausgehend von einem mittleren M-O-Abstand, der sich aus den gewichteten Summen der Übergangsmetall-Sauerstoff- und Alkalimetall-Sauerstoff-Abständen ergibt, kann die Kantenlänge des Würfels berechnet werden (Abb. 50). Daraus lässt sich wiederum der idealisierte Ionenradius des passenden Gegenkations bestimmen. Die Ergebnisse berechneter möglicher Kombinationen für M und Li bzw. Na basierend auf Ionenradien nach *Shannon* [19] sind in Abb. 51 gezeigt. Demnach könnten die hypothetischen Verbindungen $K[LiFe_3O_4]$, $Rb[LiFe_3O_4]$ oder $Cs[NaCd_3O_4]$ in diesem Strukturtyp existieren.



Der Sinus des Winkels α (halber Tetraederwinkel) ist als das Verhältnis zwischen Gegenkathete (halber O-O-Abstand) und Hypotenuse (M-O-Abstand) definiert.

- Würfelmkantenlänge a
- $\frac{1}{2}$ Würfeldiagonale $d = A-O$
- $d_{A-O} - r(O^{2-}) = r(A^+)$

Abb. 50: Mathematische Beziehung zwischen dem M-O-Abstand und der Größe des Gegenkations.

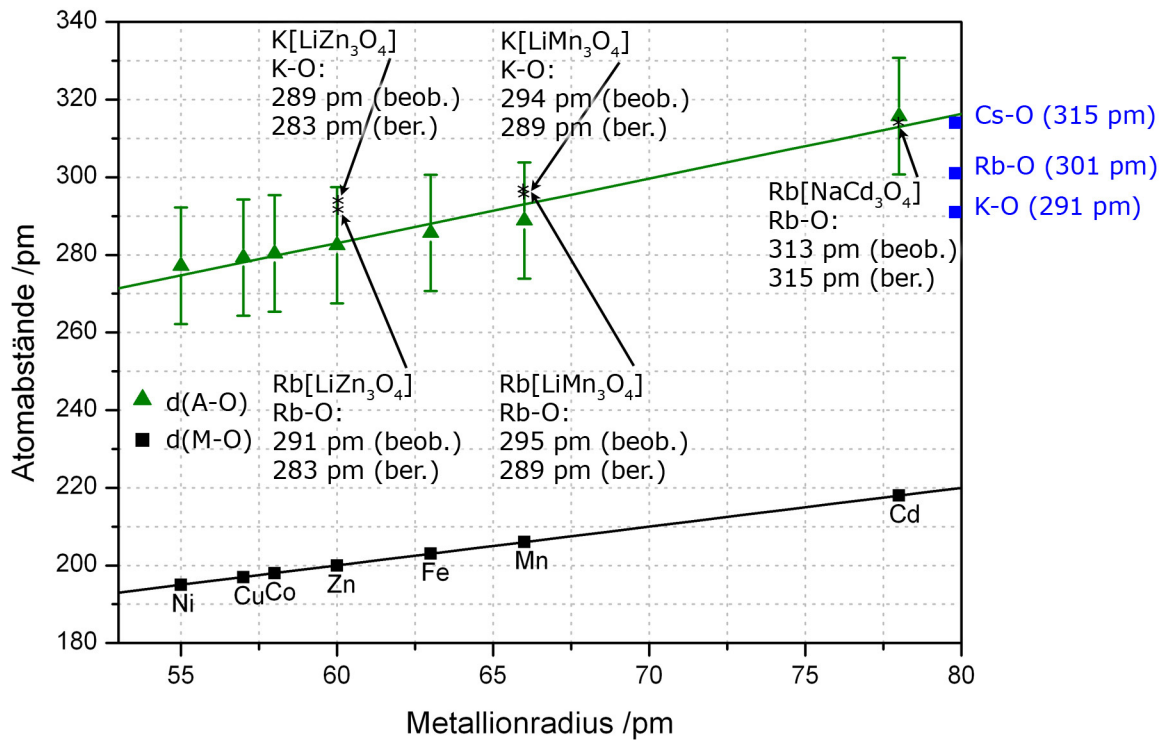


Abb. 51: Voraussage über die mögliche Existenz weiterer $A[M_4O_4]$ Verbindung dieses Strukturtyps. M = Übergangsmetall. Existierende Verbindungen sind ein-gezeichnet.

4.6. $Rb_7[SiO_4][VO_4]$

Bekannte alkalimetallreiche Oxo-Vanadate sowie Oxo-Silicate beinhalten vorwiegend die leichteren Alkalimetallionen wie Li^+ , Na^+ und K^+ . Beispiele strukturell charakterisierter *ortho*-Metallate sind $A_4[SiO_4]$ mit $A = Li, Na, K$ [79, 80, 81, 82] und $A_3[VO_4]$ mit $A = Li, K$ [83]. Vergleichsweise groß ist die Anzahl der "Litho"-Silicate $A_2\{Li_2[SiO_4]\}$ ($A = Rb, Cs$) [84, 85] bzw. $K_3\{Li[SiO_4]\}$ [86] und "Litho"-Vanadate $A_2\{Li[VO_4]\}$ ($A = K, Rb, Cs$) [87]. Dahingegen sind ternäre *ortho*-Metallate, die die schwereren Alkalimetallen Rb oder Cs enthalten, wenig bekannt.

Das nun erhaltene alkalimetallreiche $Rb_7[SiO_4][VO_4]$ kristallisiert mit ähnlichen Gitterkonstanten wie $Rb_7Fe_2O_8$ [88]. Die kürzlich publizierten vollständigen Daten [89] bestätigen, dass die beiden Verbindungen isotyp sind. Auch hier besetzen alle Atome die Lage $4e$ der Raumgruppe $P2_1/c$ (Nr. 14). Lediglich der Ursprung ist um $(\frac{1}{2}; -\frac{1}{2}; 0)$ verschoben.

4.6.1. Synthese von $Rb_7[SiO_4][VO_4]$

$Rb_7[SiO_4][VO_4]$ entstand als Nebenprodukt bei einer Umsetzung von Rb_2O (mit Silicaten verunreinigt), CdO und V im molaren Verhältnis 8:1:1. Die Edukte wurden innig vermengt und in einen Silbercontainer eingebracht, der anschließend unter Vakuum in Kieselglas eingeschlossen wurde. Die Ampulle wurde in einem stehenden Röhrenofen in einem Schritt von Raumtemperatur auf 523 K geheizt. Mit einer Heizrate von $2\text{ K}\cdot\text{h}^{-1}$ wurde die Temperatur auf 873 K erhöht und für 14 d gehalten, bevor mit einer Abkühlrate von $2\text{ K}\cdot\text{h}^{-1}$ auf 523 K abgekühlt und anschließend der Ofen ausgeschaltet wurde. Das Produktgemisch enthielt gelb-grünliche Einkristalle, die unter einem Mikroskop ausgesucht und in Glaskapillaren überführt wurden. Nachdem die Güte eines Kristalls mittels *Laue*-Aufnahme überprüft wurde, wurde dieser dann auf einem IPDS I vermessen. Die Parameter der Datensammlung sowie die kristallographischen Daten sind in Tab. 44 angegeben. Die Lageparameter und die anisotropen Temperaturfaktoren sind in Tab. 45 aufgelistet. Mittels EDX-Analyse konnte die kristallographisch bestimmte Zusammensetzung bezüglich der Kationen bestätigt werden.

4.6.2. Kristallstruktur von $\text{Rb}_7[\text{SiO}_4][\text{VO}_4]$

$\text{Rb}_7[\text{SiO}_4][\text{VO}_4]$ kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe $P2_1/c$ (Nr. 14) mit vier Formeleinheiten pro Elementarzelle. Die charakteristischen Struktur motive in $\text{Rb}_7[\text{SiO}_4][\text{VO}_4]$ sind isolierte $[\text{SiO}_4]$ - und $[\text{VO}_4]$ -Tetraeder (Abb. 52). Diese sind auf zwei kristallographisch unabhängigen Lagen statistisch fehlgeordnet. Die Verfeinerung der Besetzungsfaktoren bei gekoppelten isotropen Temperaturfaktoren führte im Rahmen der Standardabweichung für die beiden Lagen M1 und M2 jeweils zu 40 % V und 60 % Si bzw. 60 % V und 40 % Si. Daraufhin wurden die Besetzungsfaktoren bei der finalen "anisotropen" Verfeinerung aller Lagen festgehalten.

Die mittleren interatomaren Abstände \bar{d} (M1-O) bzw. \bar{d} (M2-O) innerhalb der $[\text{MO}_4]$ -Tetraeder betragen 166,2 pm und 167,4 pm. Diese entsprechen in etwa dem Mittelwert, derer aus bekannten *ortho*-Silicaten (163,8 pm) und Vanadaten (172,2 pm) ermittelten interatomarer Abstände unter Berücksichtigung der Besetzungsfaktoren. Die einzelnen Abstände $d(\text{M-O})$ variieren zwischen 164,6 pm und 169,5 pm. Die Winkel $\angle(\text{O-M-O})$ liegen zwischen $106,7^\circ$ bis $111,5^\circ$ (Tab. 42).

Tab. 42: Ausgewählte interatomare Abstände in pm und Winkel in Grad in $\text{Rb}_7[\text{SiO}_4][\text{VO}_4]$.

M1	-O8	164,6(9)	M2	-O3	165,7(9)
	-O7	166,1(8)		-O4	167,2(8)
	-O6	166,9(9)		-O1	167,2(8)
	-O2	167,3(9)		-O5	169,5(8)
O7 - M1 - O2		108,1(4)	O3 - V2 - O5		106,7(4)
O8 - M1 - O2		108,3(4)	O4 - V2 - O1		108,3(4)
O7 - M1 - O6		109,9(5)	O4 - V2 - O5		109,3(4)
O8 - M1 - O7		109,2(4)	O3 - V2 - O4		110,5(4)
O8 - M1 - O6		110,3(5)	O1 - V2 - O5		110,5(4)
O6 - M1 - O2		111,1(4)	O3 - V2 - O1		111,5(4)

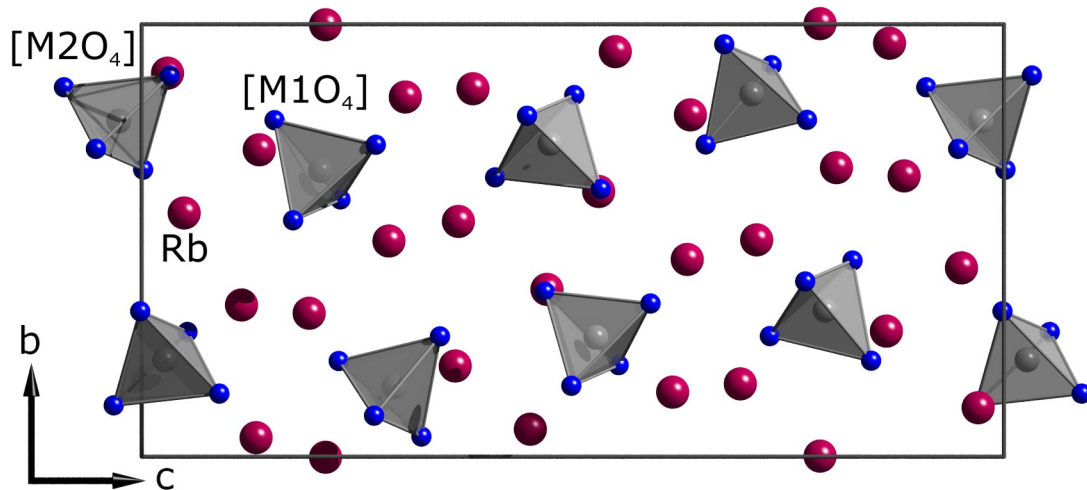
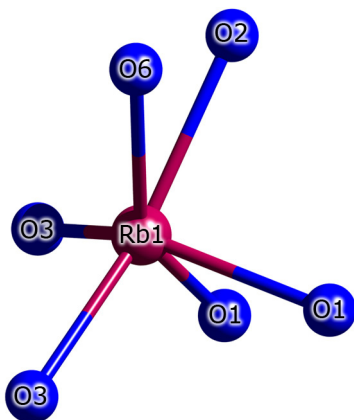


Abb. 52: Projektion der Kristallstruktur von $\text{Rb}_7[\text{SiO}_4][\text{VO}_4]$.

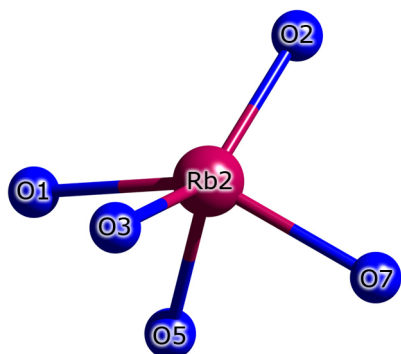
Die Koordinationszahl der kristallographisch unterscheidbaren Rb-Atome variiert zwischen C.N. 5 (Rb2), 5+1 (Rb6), 5+2 (Rb7), 6 (Rb1, Rb4), 6+1 (Rb3) und 6+2 (Rb5), wobei Abstände von 273 pm - 317 pm der ersten und bis 364 pm der zweiten Koordinationssphäre durch O-Atome zugeordnet wurden. Die entsprechenden Koordinationspolyeder sind stark verzerrt, weshalb eine Beschreibung der Kristallstruktur, ausgehend von der Kationenanordnung im Vergleich mit den ternären Oxiden, vorgenommen wird.

Tab. 43: Interatomare Abstände in pm und Winkel in Grad für kristallographisch unterscheidbare $[\text{RbO}_x]$ -Polyeder in $\text{Rb}_7[\text{SiO}_4][\text{VO}_4]$.



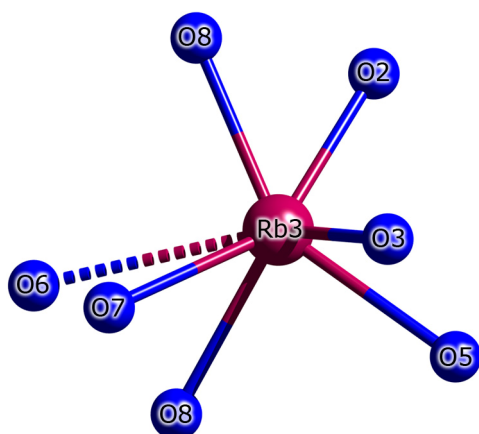
Rb1	-O1	281,2(8)
	-O1	286,6(8)
	-O2	288,5(7)
	-O3	299,2(8)
	-O6	311,5(8)
	-O3	316,9(9)

$\angle(\text{O} - \text{Rb1} - \text{O})$ 54,4(2) - 151,1(2)



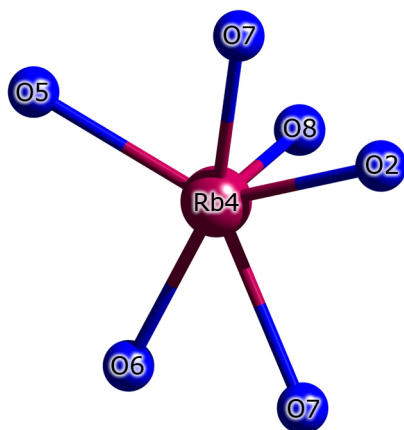
Rb2	-O7	274,6(8)
	-O2	278,6(8)
	-O3	278,6(8)
	-O1	288,7(8)
	-O5	289,8(8)

$$\angle(\text{O} - \text{Rb2} - \text{O}) \quad 57,1(2) - 145,0(3)$$



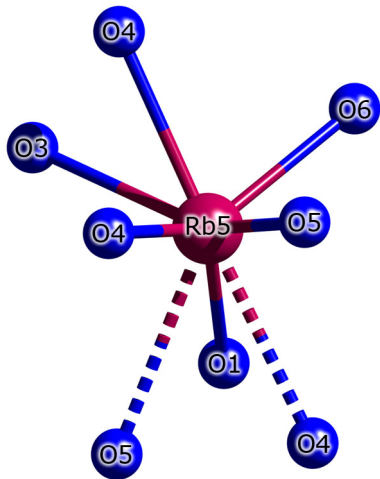
Rb3	-O2	281,1(9)
	-O8	292,7(9)
	-O8	296,9(9)
	-O7	307,0(9)
	-O3	309,3(8)
	-O5	314,3(8)
	-O6	360,9(8)

$$\angle(\text{O} - \text{Rb3} - \text{O}) \quad 47,3(2) - 147,8(2)$$



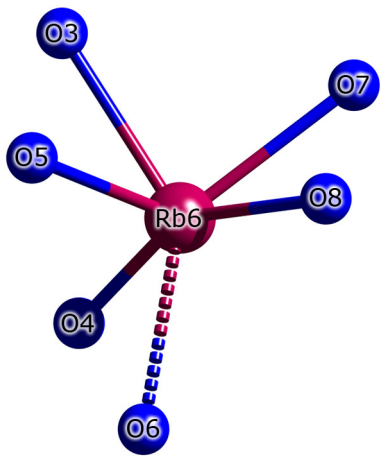
Rb4	-O8	276,6(9)
	-O2	290,2(7)
	-O6	292,6(9)
	-O7	299,9(9)
	-O5	302,2(7)
	-O7	313,9(10)

$$\angle(\text{O} - \text{Rb4} - \text{O}) \quad 53,3(2) - 140,9(2)$$



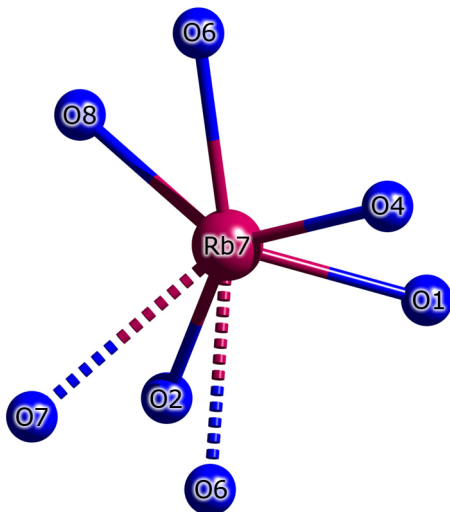
Rb5	-O4	283,4(8)
	-O6	286,3(8)
	-O5	297,9(8)
	-O4	302,5(8)
	-O1	311,6(8)
	-O3	315,8(9)
	-O4	335,2(8)
	-O5	343,8(8)

$$\angle(\text{O} - \text{Rb5} - \text{O}) \quad 52,5(2) - 177,3(3)$$



Rb6	-O4	277,8(8)
	-O5	290,8(9)
	-O8	298,9(9)
	-O7	305,6(9)
	-O3	306,3(9)
	-O6	329,7(9)

$$\angle(\text{O} - \text{Rb6} - \text{O}) \quad 52,9(2) - 152,5(2)$$



Rb7	-O4	284,3(8)
	-O2	284,6(8)
	-O8	294,7(9)
	-O1	295,8(8)
	-O6	308,1(9)
	-O6	349,4(9)
	-O7	364,3(9)

$$\angle(\text{O} - \text{Rb7} - \text{O}) \quad 44,8(2) - 137,9(2)$$

Abb. 53: [RbO_x]-Polyeder in Rb₇[SiO₄][VO₄]. Die Bindungen zur zweiten Koordinationssphäre sind gestrichelt dargestellt.

Abb. 55, Abb. 56 und Abb. 57 zeigen Ausschnitte aus den Kationenstrukturen von β - K_3VO_4 [83] und K_4SiO_4 [81] im Vergleich mit $\text{Rb}_7[\text{SiO}_4][\text{VO}_4]$ unter Berücksichtigung der interatomaren Abstände $d(\text{Rb-Rb})$ und $d(\text{Rb-M}) < 560$ pm. In β - K_3VO_4 liegen 3^6 -Netze aus Kationen vor, die anders als in dichtesten Kugelpackungen nicht auf Lücke (unter- und oberhalb einer Dreiecksfläche) sondern jeweils eine Raute zentrierend gestapelt sind. Die Umgebung eines Kations ist deshalb durch $4+6+4$ ergo 14 zu beschreiben. In stark verzerrter Form findet sich das Motiv der Stapelung von 3^6 -Netzen ebenfalls bei K_4SiO_4 wieder (Abb. 54), allerdings beträgt hier die C.N. 12.

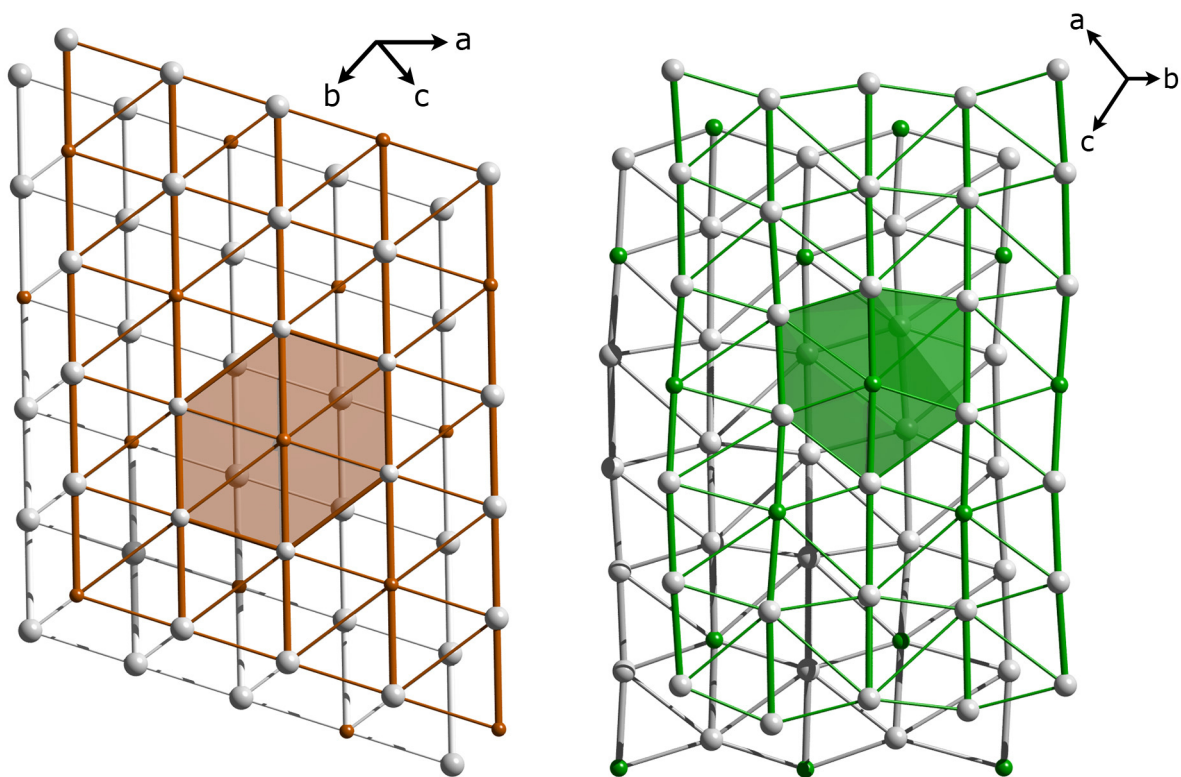


Abb. 54: Stapelung zweier 3^6 -Netze in β - $\text{K}_3[\text{VO}_4]$ (links) und $\text{K}_4[\text{SiO}_4]$ (rechts). Auf eine entsprechende Darstellung aus $\text{Rb}_7[\text{SiO}_4][\text{VO}_4]$ wurde wegen der aus der Verzerrung resultierenden Unübersichtlichkeit verzichtet.

Innerhalb der 3^6 -Netze erfolgt gemäß der Formelschreibweise A_xMO_4 ($x = 3$ bzw. 4 , $\text{M} = \text{V}$ bzw. Si) die Abfolge $-\text{A}_x-\text{M}-\text{A}_x-\text{M}-$ entlang der in Abb. 55, Abb. 56 und Abb. 57 hervorgehobenen Ketten. Bemerkenswert ist, dass in $\text{Rb}_7[\text{SiO}_4][\text{VO}_4]$ die alternierende Kettensequenz $-\text{A}_3-\text{M1}-\text{A}_4-\text{M1}-\text{A}_3-\text{M2}-\text{A}_4-\text{M2}-$ festzustellen ist und nicht etwa $-\text{A}_4-\text{M1}-\text{A}_4-\text{M1}-$ und $-\text{A}_3-\text{M2}-\text{A}_3-\text{M2}-$ oder umgekehrt, was nämlich auf eine Ordnung der unterschiedlichen Kationen ($\text{M} = \text{Si}, \text{V}$) auf kristallographisch unterscheidbare Lagen hindeuten würde. Die tatsächlich gefundene Kationen-

sequenz entspricht also eher der durch die Strukturbestimmung belegten statistischen Verteilung.

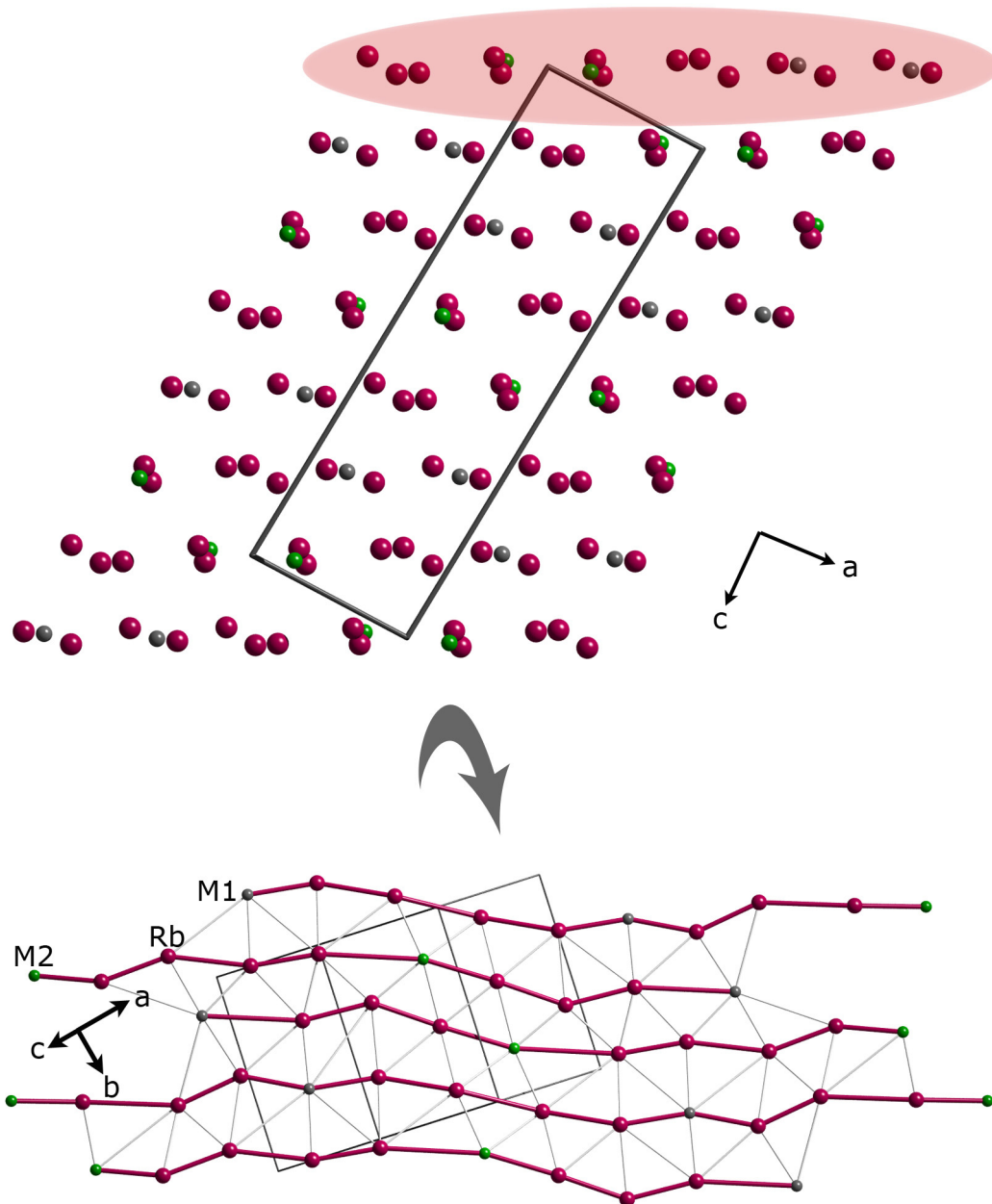


Abb. 55: Anordnung der Kationen Rb, M1 und M2. Die Kettensequenz $-A_x-M-A_x-M-$ mit $x = 3$ bzw. 4 ist hervorgehoben.

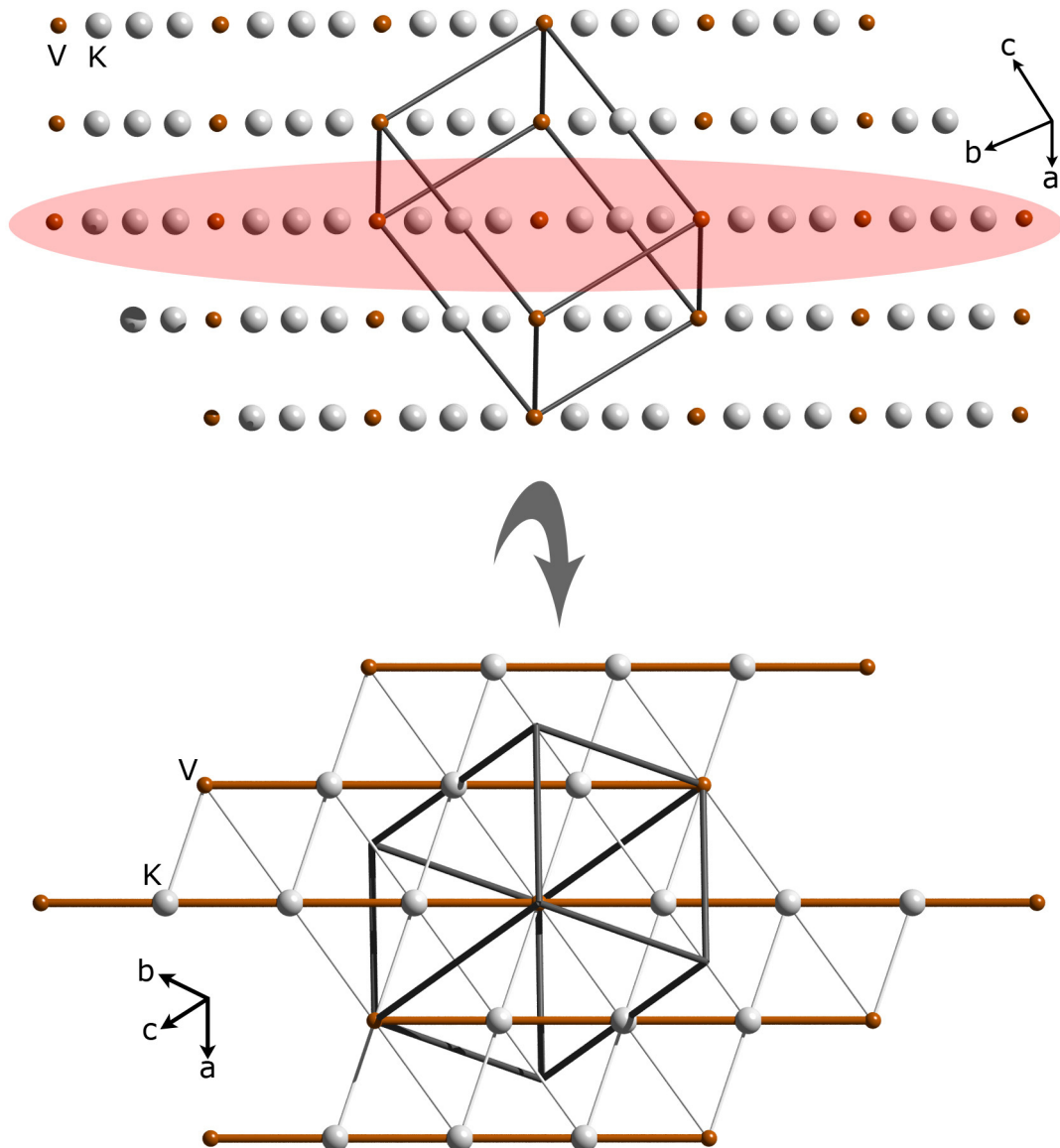


Abb. 56: Anordnung der Kationen K und V innerhalb der 3^6 -Netze in $\beta\text{-K}_3[\text{VO}_4]$. Die Kettensequenz $-\text{A}_x\text{-M-A}_x\text{-M-}$ mit $x = 3$ ist hervorgehoben.

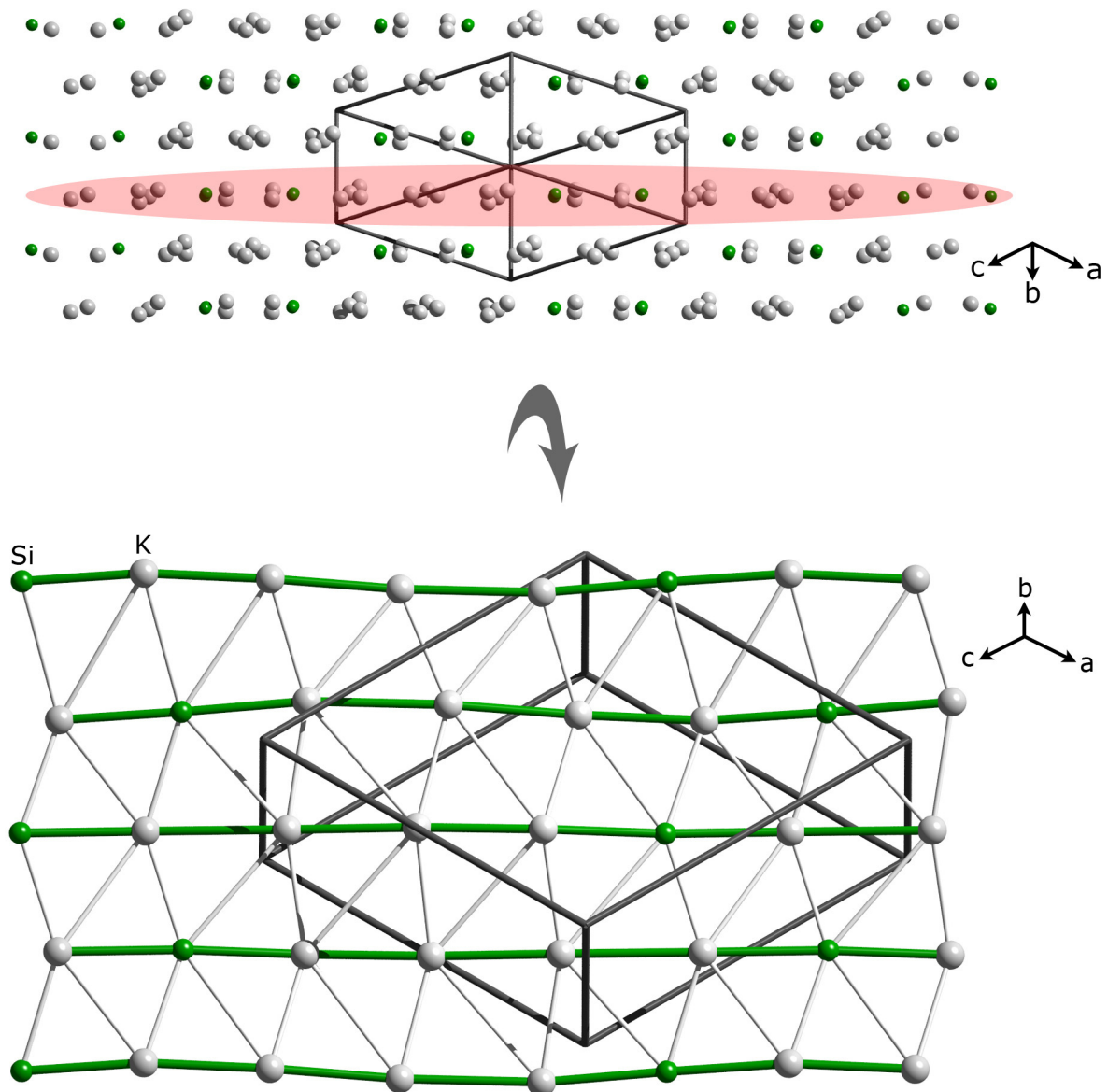


Abb. 57: Anordnung der Kationen K und Si in $K_4[SiO_4]$. Die Kettensequenz $-A_x-M-A_x-M-$ mit $x = 4$ ist hervorgehoben.

In $K_4[SiO_4]$ und besonders in $\beta\text{-K}_3[VO_4]$ ist eine geordnete Ausrichtung der Tetraeder innerhalb der Schichten erkennbar (Abb. 58). In $Rb_7[SiO_4][VO_4]$ ist ein vergleichbares Muster nicht zu beobachten.

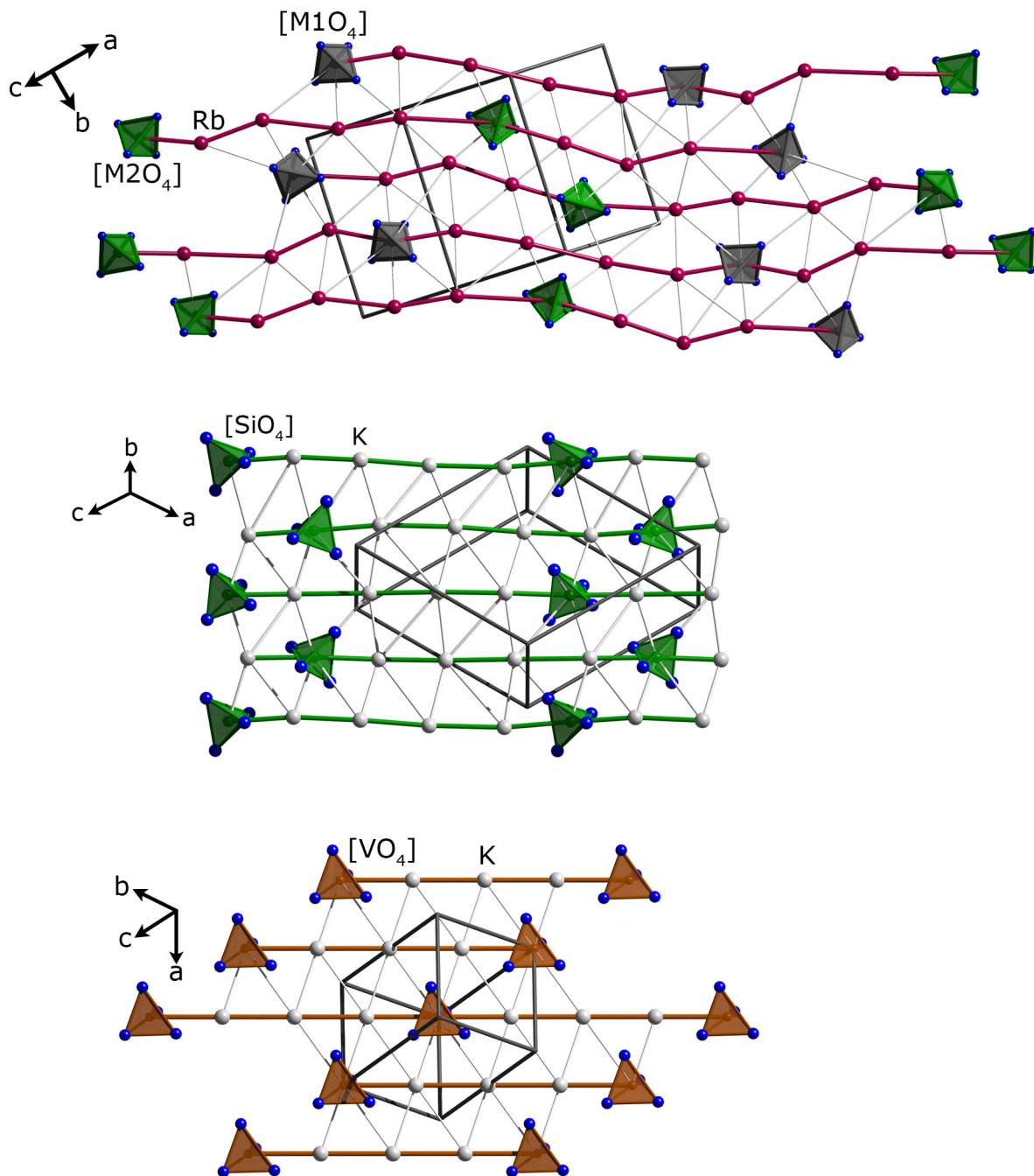


Abb. 58: Vergleich der Tetraederausrichtungen innerhalb einer Schicht. Oben: $Rb_7[SiO_4][VO_4]$; Mitte: $K_4[SiO_4]$; unten: $\beta\text{-K}_3[VO_4]$.

Tab. 44: Kristallographische Daten von $\text{Rb}_7[\text{SiO}_4][\text{VO}_4]$.

Kristallform und -farbe	unregelmäßig, gelb-grün
Kristallsystem	monoklin
Raumgruppe	$P2_1/c$ (Nr. 14)
Gitterkonstanten	$a = 637,6(1) \text{ pm}$ $b = 1039,7(1) \text{ pm}$ $c = 2076,8(4) \text{ pm}$ $\beta = 93,21(2)^\circ$
Volumen	$1374,6(4) \cdot 10^6 \text{ pm}^3$
Z	4
Dichte	$3,892 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$
F(000)	1440
linearer Absorptionskoeffizient	$25,45 \text{ mm}^{-1}$
Messbereich	$-7 \leq h \leq 7, -11 \leq k \leq 12, -25 \leq l \leq 25$
$2\theta_{\text{max}}$	$52,0^\circ$
gemessene Reflexe	10518
symmetrieunabhängige Reflexe	2691
nicht berücksichtigte Reflexe	keine
Parameter	154
R_{int}	0,1455
R1	0,0600 für $1627 F_0 > 4\sigma(F_0)$; 0,1009 alle Daten
wR2	0,1319
Goof	0,998
Restelektronendichte	$\text{max } 1,34 \cdot 10^6 \text{ e} \cdot \text{pm}^{-3}$; $\text{min } -1,74 \cdot 10^6 \text{ e} \cdot \text{pm}^{-3}$
Diffraktometer	IPDS I (Fa. Stoe & Cie)
Programme	SHELXS-97 [13], SHELXL-97 [14]
Absorptionskorrektur	numerisch, X-Shape [23], X-Red [24]
Lösungsverfahren	"Direkte Methoden"
Parameterverfeinerung	"full-matrix least squares"

Tab. 45: Lageparameter und Koeffizienten der äquivalenten Temperaturfaktoren U_{eq} / pm² für $Rb_7[SiO_4][VO_4]$.

Atom	Wyckhoff	x	y	z	U_{eq}
Rb1	4e	0,2106(2)	0,0635(1)	0,45073(5)	284(3)
Rb2	4e	0,6122(2)	0,8508(1)	0,38418(5)	282(3)
Rb3	4e	0,1109(2)	0,8317(1)	0,30574(6)	323(3)
Rb4	4e	0,3800(2)	0,4987(1)	0,28676(5)	288(3)
Rb5	4e	0,2895(2)	0,3868(1)	0,47002(6)	285(3)
Rb6	4e	0,9113(2)	0,5439(1)	0,36731(6)	372(3)
Rb7	4e	0,7171(2)	0,2097(1)	0,36364(6)	344(3)
M1^{a)}	4e	0,2171(4)	0,1613(2)	0,2926(1)	151(5)
M2^{b)}	4e	0,2229(4)	0,7239(2)	0,4733(1)	163(5)
O1	4e	0,392(1)	0,8361(8)	0,5017(4)	230(19)
O2	4e	0,375(1)	0,0465(8)	0,3244(4)	266(20)
O3	4e	0,996(1)	0,7883(9)	0,4469(4)	282(21)
O4	4e	0,185(1)	0,6187(8)	0,5324(4)	242(20)
O5	4e	0,321(1)	0,6458(8)	0,4099(3)	248(20)
O6	4e	0,181(1)	0,2781(8)	0,3459(4)	307(22)
O7	4e	0,328(1)	0,2212(9)	0,2285(4)	340(23)
O8	4e	0,991(1)	0,0948(9)	0,2695(4)	300(21)

Alle Atome besetzen die allgemeine Lage 4e. Besetzungsfaktoren für: ^{a)} M1: 40 % V, 60 % Si und ^{b)} M2: 60 % V, 40 % Si.

4.6.3. MAPLE-Berechnungen für $Rb_7[SiO_4][VO_4]$

Zur Überprüfung der Strukturlösung wurde der Madelunganteil der Gitterenergie berechnet und mit der Summe der binären verglichen (Tab. 46). Zur Berechnung des Madelunganteils können M1 und M2 entweder beiden die formale Ladung +4,5 zugeteilt werden, oder M1 erhält +4 und M2 +5 bzw. umgekehrt. Für $M1^{4+}/M2^{5+}$ ergibt sich ein Wert von 10584 kcal·mol⁻¹ ($\Delta_{(quat.-bin.)} = 1,93 \%$); für $M1^{5+}/M2^{4+}$ ergibt sich ein Wert von 10581 kcal·mol⁻¹ ($\Delta_{(quat.-bin.)} = 1,90 \%$). Die beste Übereinstimmung wurde mit der formalen Ladung +4,5 erhalten, was unter dem Gesichtspunkt der statistischen Besetzung sinnvoll erscheint. Die Abweichung ist hier mit 1,75 % relativ hoch. Eine ähnlich hohe Abweichung von 1,6 % wird auch bei $K_4[SiO_4]$ gefunden. Die größten Varianzen der partiellen Madelunganteile treten bei den Alkalimetallkationen auf. Die sehr unterschiedlichen Koordinationszahlen gegenüber O²⁻ scheinen hierfür der Grund zu sein.

Tab. 46: MAPLE-Werte in kcal·mol⁻¹ von Rb₇[SiO₄][VO₄].

Atom	Rb ₇ M ₂ ^(4,5+) O ₈	Rb ₂ O / SiO ₂ / V ₂ O ₅		
	MAPLE	MAPLE*	Δ _(quat.-bin.)	Δ %
Rb1	105,97	100,20 ^{a)}	5,76	5,44
Rb2	122,06	100,20 ^{a)}	21,86	17,91
Rb3	97,25	100,20 ^{a)}	-2,95	-3,04
Rb4	113,26	100,20 ^{a)}	13,06	11,53
Rb5	112,11	100,20 ^{a)}	11,91	10,63
Rb6	105,28	100,20 ^{a)}	5,07	4,82
Rb7	97,13	100,20 ^{a)}	-3,07	-3,16
M1	2642,40	2641,08 ^{b)}	1,32	0,05
M2	2649,82	2641,08 ^{b)}	8,74	0,33
O1	555,59	549,57 ^{c)}	6,02	1,08
O2	576,97	549,57 ^{c)}	27,40	4,75
O3	569,06	549,57 ^{c)}	19,49	3,43
O4	560,09	549,57 ^{c)}	10,52	1,88
O5	544,45	549,57 ^{c)}	-5,12	-0,94
O6	567,70	549,57 ^{c)}	18,13	3,19
O7	563,39	549,57 ^{c)}	13,82	2,45
O8	582,79	549,57 ^{c)}	33,22	5,70
Σ:	10565,33	10380,13	185,20	1,75

^{a)}MAP(Rb⁺(Rb₂O))

^{b)}MAP(M^{4,5+}) = (MAP(Si⁴⁺(SiO₂)) + MAP(V⁵⁺(V₂O₅))) : 2

^{c)}MAP(O²⁻) = (3,5 · MAP(O²⁻(Rb₂O)) + 2 · MAP(O²⁻(SiO₂)) + 2,5 · MAP(O²⁻(V₂O₅))) : 8

*Die hypothetische Reaktionsgleichung $3,5 \cdot \text{Rb}_2\text{O} + \text{SiO}_2 + 0,5 \cdot \text{V}_2\text{O}_5 \rightarrow \text{Rb}_7[\text{SiO}_4][\text{VO}_4]$ wurde der Rechnung zugrunde gelegt

4.7. $Rb_2Na_2[SiO_4]$

Wenige Verbindungen des Typs $A_2B_2[CX_4]$ mit isolierten tetraedrischen $[CX_4]$ -Einheiten sind bekannt und strukturell charakterisiert. Dabei entsprechen $C^{4+} = Si, Ge, Sn$ und Ti , $X^{2-} = O, S, Se$ und Te sowie A^+ und B^+ $Li-Cs$ bzw. Cu und Ag . In Tab. 47 sind strukturell bekannte Verbindungen aufgelistet; ausgenommen sind Verbindungen, in denen die Kationen quadratisch-planar oder linear koordiniert sind. Anhand der jeweiligen Ionenradien (nach *Shannon* [19] bzw. MAPLE-Berechnungen nach *Hoppe* [17]) von A^+ , B^+ und C^{4+} bzw. B^{2+} und C^{2+} , kann eine Einteilung in verschiedene Strukturtypen vorgenommen werden. Daraus ergeben sich folgende Aussagen:

- $r(A^+) \gg r(B^+) > r(C^{4+})$ mit $X^{2-} = S-Te$ ergibt sich Typ I
bzw. mit $X = O$ Typ II
- $r(A^+) \gg r(B^{2+}) = r(C^{2+})$ ist bei den Sulfiden oft vertreten (siehe Tab. 47),
Typ III und IV. Ein oxidischer Vertreter ist $K_2Zn_3O_4$ [90] Typ V.
- $r(A^+) > r(B^+) \gg r(C^{4+})$ $Rb_2Na_2[SiO_4]$ steht stellvertretend für Typ VI und
wird im Folgenden eingeordnet.

Tab. 47: Strukturell charakterisierte $A_2B_2[CX_4]$ Verbindungen.

Typ	Verbindung	Ionenradien / pm				Lit.
		r(X)	r(A)	r(B)	r(C)	
I ($P4_2/mcm$)	$K_2Cu_2TiS_4$	184	151	59	42	[91]
	$Rb_2Cu_2TiS_4$	184	160	59	42	[91]
	$Cs_2Cu_2TiSe_4$	198	177	59	42	[91]
	$Rb_2Ag_2TiS_4$	184	160	72	42	[91]
	$Cs_2Ag_2TiS_4$	184	177	72	42	[91]
II ($P\bar{1}$)	$Rb_2Li_2SiO_4$	140	160	58	24	[84]
	$Cs_2Li_2SiO_4$	140	177	58	24	[85]
	$Rb_2Li_2GeO_4$	140	160	58	36	[84]
	$Cs_2Li_2GeO_4$	140	177	58	36	[92]
	$Cs_2Li_2TiO_4$	140	177	58	42	[85]
III (<i>Ibam</i>)	$Cs_2Mn_2MnS_4$	184	177	64	64	[93]
IV (<i>Pnma</i>)	$Rb_2Cd_2CdS_4$	184	161	78	78	[94]
V (<i>C2/c</i>)	$K_2Zn_2ZnO_4$	140	151	60	60	[90]
VI (<i>Pbca</i>)	$Rb_2Na_2SiO_4$	140	160	101	24	diese Arbeit

4.7.1. Synthese von $\text{Rb}_2\text{Na}_2[\text{SiO}_4]$

$\text{Rb}_2\text{Na}_2[\text{SiO}_4]$ entstand als Nebenprodukt bei der Oxidation von Re mit CdO in Anwesenheit von Na_2O und Rb_2O (mit Silicaten verunreinigt) im molaren Verhältnis von 1:1:1:5. Das Reaktionsgemisch wurde im Achatmörser innig verrieben und in einen Silbercontainer eingebracht, der unter Vakuum mit Kieselglas ummantelt wurde. Das Reaktionsgefäß wurde in einem stehenden Röhrenofen in einem Schritt von Raumtemperatur auf 523 K erhitzt. Dann wurde die Temperatur mit einer Heizrate von $2 \text{ K}\cdot\text{h}^{-1}$ auf 873 K erhöht und 14 d gehalten. Mit einer Abkühlrate von $2 \text{ K}\cdot\text{h}^{-1}$ wurde die Temperatur auf 523 K gesenkt und der Ofen ausgeschaltet. Wenige gelbe Einkristalle von $\text{Rb}_2\text{Na}_2[\text{SiO}_4]$ konnten neben dem Hauptprodukt $\text{Rb}_3[\text{ReO}_5]$ isoliert und vermessen werden. Die Parameter der Datensammlung sowie die kristallographischen Daten sind in Tab. 53 angegeben. Die Lageparameter und die anisotropen Temperaturfaktoren sind in Tab. 54 aufgelistet.

4.7.2. Kristallstruktur von $\text{Rb}_2\text{Na}_2[\text{SiO}_4]$

$\text{Rb}_2\text{Na}_2[\text{SiO}_4]$ kristallisiert in der orthorhombischen Raumgruppe *Pbca* (Nr. 61) mit acht Formeleinheiten pro Elementarzelle.

Anders als bei den "Litho"-Silicaten, bei denen die Koordinationspolyeder $[\text{SiO}_4]$ und $[\text{LiO}_4]$ zur Strukturbeschreibung herangezogen werden, bietet sich für $\text{Rb}_2\text{Na}_2[\text{SiO}_4]$ die Strukturbeschreibung ausgehend von der Anordnung der Rb-Atome an. Diese bilden gewellte, Honigwaben ähnliche Netze (Abb. 59), unter Berücksichtigung der kürzesten interatomaren Abstände, $d(\text{Rb}-\text{Rb}) < 400 \text{ pm}$. Zwischen diesen Schichten befinden sich Na-Atome und isolierte $[\text{SiO}_4]$ -Tetraeder (Abb. 60), welche die Rb_6 -Ringe zentrieren. Die gewellten Rubidiumsichten haben einen mittleren Abstand von ca. 500 pm.

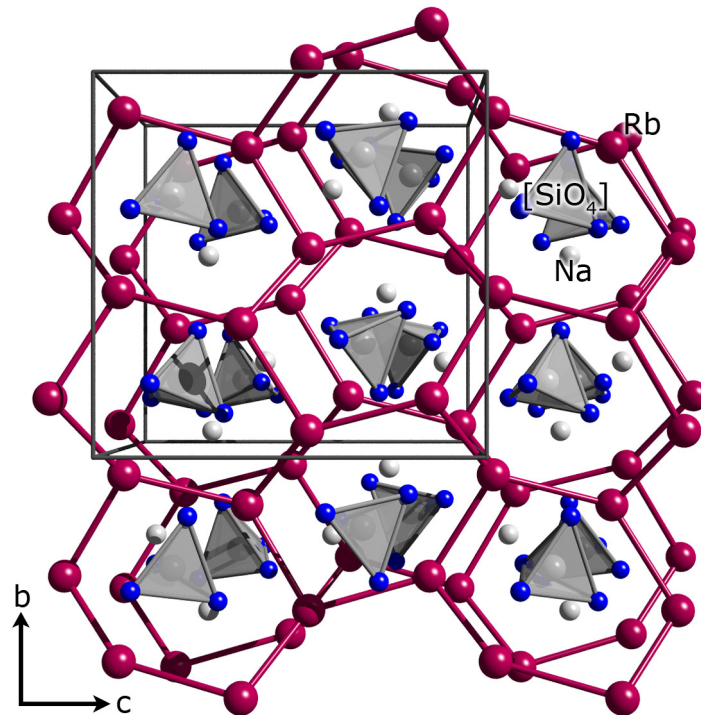


Abb. 59: Perspektivische Ansicht der Kristallstruktur von $\text{Rb}_2\text{Na}_2[\text{SiO}_4]$.

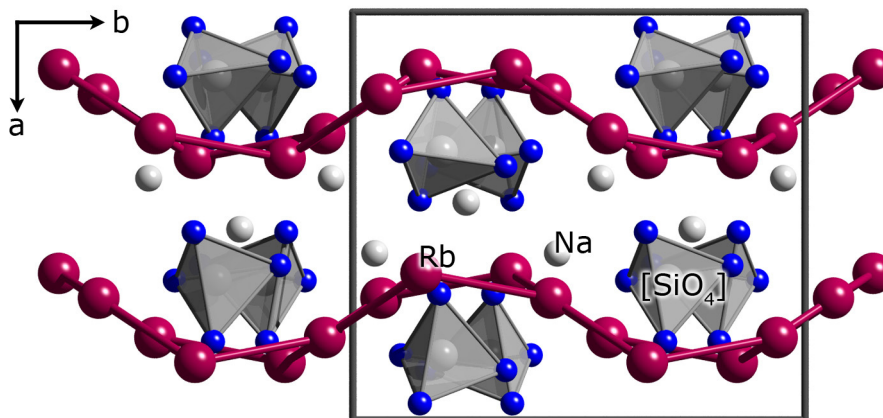


Abb. 60: Projektion der Kristallstruktur von $\text{Rb}_2\text{Na}_2[\text{SiO}_4]$.

In der Struktur liegen zwei kristallographisch unterscheidbare Natriumatome vor. Na1 ist verzerrt trigonal-bipyramidal von fünf Sauerstoffatomen umgeben (Abb. 61). Diese Polyeder sind über die axialen Ecken miteinander zu Ketten in $[100]$ verknüpft, die senkrecht zu den Rubidiumschieben verlaufen (Abb. 63). Die Na1-O-Abstände betragen 235 pm bis 262 pm. Na2 ist von vier Sauerstoffatomen verzerrt tetraedrisch umgeben (Abb. 62), mit Abständen zwischen 230 pm und 239 pm. Diese Tetraeder sind über Kanten und Ecken mit $[\text{SiO}_4]$ -

Einheiten entlang [001] verknüpft. Die zweidimensionale Verknüpfung der ${}^1_{}[\text{NaIO}_4]$ -Ketten mit den ${}^1_{}[\text{SiNa}_2\text{O}_5]$ Bauelementen erfolgt über gemeinsame Kanten (O2, O3) bzw. (O2, O4) und über Ecken (O1) zu einem dreidimensionalen Netzwerk.

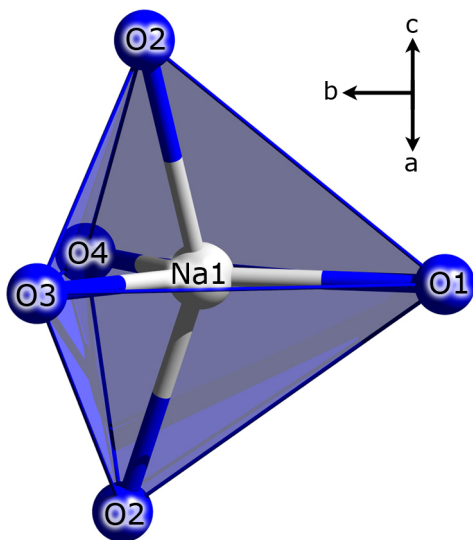


Abb. 61: $[\text{Na1O}_5]$ -Polyeder in $\text{Rb}_2\text{Na}_2[\text{SiO}_4]$.

Tab. 48: Interatomare Abstände in pm und Winkel in Grad im $[\text{Na1O}_5]$ -Polyeder in $\text{Rb}_2\text{Na}_2[\text{SiO}_4]$.

Na1	-O1	234,6(5)
	-O3	236,1(5)
	-O4	244,3(5)
	-O2	259,2(4)
	-O2	261,4(5)
O4	- Na1 - O2	64,2(1)
O3	- Na1 - O2	65,2(2)
O3	- Na1 - O2	94,7(2)
O1	- Na1 - O2	98,5(2)
O4	- Na1 - O2	104,0(2)
O1	- Na1 - O2	109,0(2)
O3	- Na1 - O4	112,4(2)
O1	- Na1 - O3	120,6(2)
O1	- Na1 - O4	127,(2)
O2	- Na1 - O2	151,9(2)

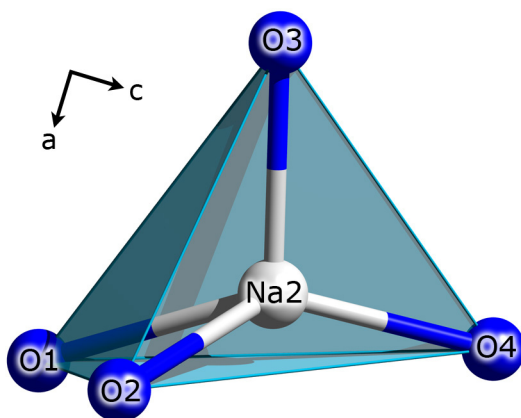


Abb. 62: $[\text{Na2O}_4]$ -Polyeder in $\text{Rb}_2\text{Na}_2[\text{SiO}_4]$.

Tab. 49: Interatomare Abstände in pm und Winkel in Grad im $[\text{Na2O}_4]$ -Polyeder in $\text{Rb}_2\text{Na}_2[\text{SiO}_4]$.

Na2	-O4	230,2(5)
	-O2	232,1(5)
	-O3	232,1(4)
	-O1	238,9(5)
O2	- Na2 - O1	69,5(2)
O2	- Na2 - O3	104,2(2)
O4	- Na2 - O3	106,0(2)
O3	- Na2 - O1	110,9(2)
O4	- Na2 - O1	122,7(2)
O4	- Na2 - O2	138,8(2)

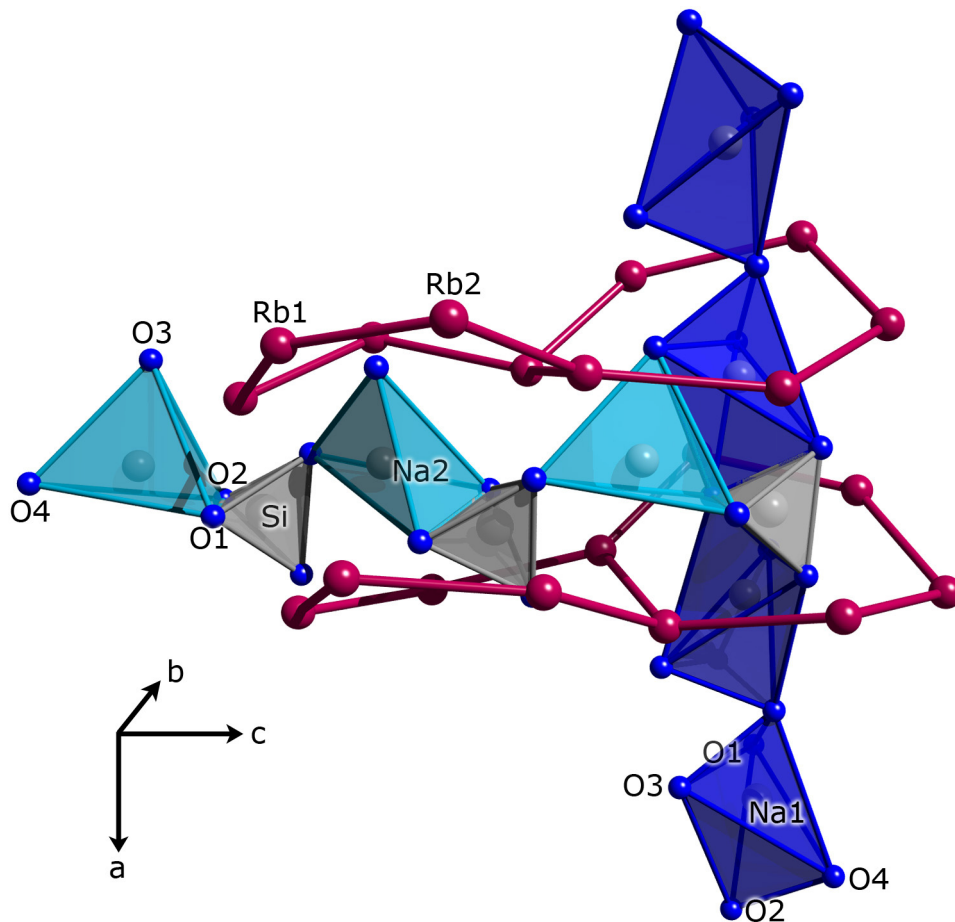


Abb. 63: Verknüpfungsmuster der $[\text{NaO}_4]$ -, $[\text{NaO}_5]$ - und $[\text{SiO}_4]$ -Polyeder in $\text{Rb}_2\text{Na}_2[\text{SiO}_4]$.

Die zwei kristallographisch unterscheidbaren Rubidiumatome sind jeweils von sieben Sauerstoffatomen verzerrt umgeben (Abb. 64, Abb. 65). Bis auf O2, welches einen Abstand von 351,8 pm zu Rb1 hat, befinden sich alle O-Atome in einem Abstand < 310 pm um Rb1. Die Winkel $\angle(\text{O-Rb1-O})$ variieren von $47,1(1)^\circ$ bis $151,1(1)^\circ$ (Tab. 50). Die sieben Sauerstoffatome um Rb2 haben einen Abstand von 277,6(4) pm bis 338,0(3) pm und bilden $\angle(\text{O-Rb2-O})$ -Winkel von $50,3(1)^\circ$ bis $145,3(1)^\circ$ (Tab. 51).

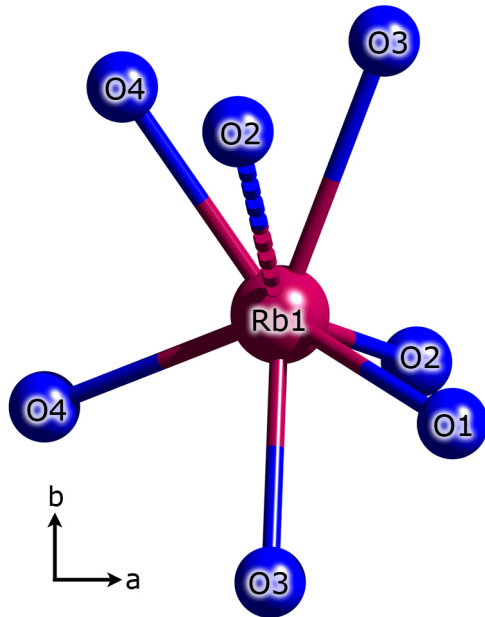


Abb. 64: [Rb1O₇]-Polyeder in Rb₂Na₂[SiO₄].

Tab. 50: Interatomare Abstände in pm und Winkel in Grad im[Rb1O₇]-Polyeder in Rb₂Na₂[SiO₄].

Rb1	-O4	286,2(4)
	-O3	286,7(4)
	-O4	289,6(4)
	-O1	295,3(4)
	-O2	297,7(4)
	-O3	309,3(4)
	-O2	351,8(3)

$$\angle(\text{O} - \text{Rb1} - \text{O}) \quad 47,1(1) - 151,1(1)$$

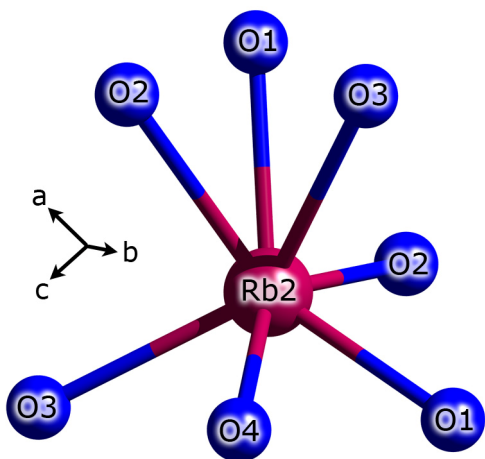


Abb. 65: [Rb2O₇]-Polyeder in Rb₂Na₂[SiO₄].

Tab. 51: Interatomare Abstände in pm und Winkel in Grad im[Rb2O₇]-Polyeder in Rb₂Na₂[SiO₄].

Rb2	-O1	277,6(4)
	-O1	279,5(4)
	-O4	287,4(4)
	-O2	288,9(4)
	-O3	291,5(5)
	-O3	327,1(3)
	-O2	338,0(3)

$$\angle(\text{O} - \text{Rb2} - \text{O}) \quad 50,3(1) - 145,3(1)$$

Die Si-O-Abstände innerhalb der [SiO₄]-Tetraeder (Abb. 66) betragen 164,2 pm bis 165,3 pm und die Winkel 108,5 ° bis 110,7 ° (Tab. 52).

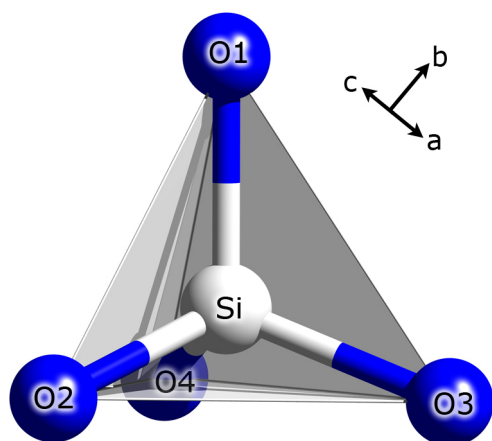


Abb. 66: $[\text{SiO}_4]$ -Polyeder in $\text{Rb}_2\text{Na}_2[\text{SiO}_4]$.

Tab. 52: Interatomare Abstände in pm und Winkel in Grad im $[\text{SiO}_4]$ -Polyeder in $\text{Rb}_2\text{Na}_2[\text{SiO}_4]$.

Si	-O3	164,2(4)
	-O4	164,7(4)
	-O2	165,5(5)
	-O1	165,7(4)
O2 - Si - O1		108,4(2)
O3 - Si - O2		108,5(2)
O4 - Si - O2		109,1(2)
O4 - Si - O1		109,2(2)
O3 - Si - O4		110,8(2)
O3 - Si - O1		110,8(2)

Tab. 53: Kristallographische Daten von $\text{Rb}_2\text{Na}_2[\text{SiO}_4]$.

Kristallform und -farbe	unregelmäßig, blass gelb
Kristallsystem	orthorhombisch
Raumgruppe	<i>Pbca</i> (Nr. 61)
Gitterkonstanten	a = 983,20(7) pm b = 1092,26(6) pm c = 1113,04(8) pm
Volumen	1195,3(1) · 10 ⁶ pm ³
Z	8
Dichte	3,434 g · cm ⁻³
F(000)	1136
linearer Absorptionskoeffizient	16,65 mm ⁻¹
Messbereich	-13 ≤ h ≤ 13, -15 ≤ k ≤ 15, 0 ≤ l ≤ 15
2 θ_{max}	58,94 °
gemessene Reflexe	6161
symmetrieunabhängige Reflexe	1675
nicht berücksichtigte Reflexe	keine
Parameter	83
R _{int}	0,0711
R1	0,0358 für 1153 F ₀ > 4σ(F ₀); 0,0597 alle Daten
wR2	0,0829
Goof	1,001
Restelektronendichte	max 0,93 · 10 ⁶ e · pm ⁻³ ; min -1,16 · 10 ⁶ e · pm ⁻³
Diffraktometer	IPDS II (Fa. Stoe & Cie)
Programme	SHELXS-97 [13], SHELXL-97 [14]
Absorptionskorrektur	numerisch, X-Shape [23], X-Red [24]
Lösungsverfahren	"Direkte Methoden"
Parameterverfeinerung	"full-matrix least squares"

Tab. 54: Lageparameter und Koeffizienten der äquivalenten Temperaturfaktoren U_{eq} / pm^2 für $\text{Rb}_2\text{Na}_2[\text{SiO}_4]$.

Atom	Wyckhoff	x	y	z	U_{eq}
Rb1	8c	0,20158(5)	0,43744(5)	0,03529(6)	282(2)
Rb2	8c	0,14100(5)	0,34953(6)	0,36402(6)	279(2)
Si	8c	0,1578(1)	0,5481(2)	0,1822(1)	200(3)
Na1	8c	0,4080(2)	0,5481(2)	0,2535(2)	274(5)
Na2	8c	0,0329(2)	0,7508(2)	0,4069(2)	263(5)
O1	8c	0,1220(3)	0,8369(4)	0,2260(4)	233(9)
O2	8c	0,1583(4)	0,6059(4)	0,3020(4)	247(8)
O3	8c	0,3087(4)	0,6895(4)	0,1193(4)	255(9)
O4	8c	0,0395(4)	0,6483(4)	0,0883(4)	249(8)

4.7.3. MAPLE-Berechnungen für $\text{Rb}_2\text{Na}_2[\text{SiO}_4]$

Zur Überprüfung der Strukturlösung wurde der Madelunganteil der Gitterenergie berechnet und mit der Summe der binären Verbindungen verglichen (Tab. 55). Die Abweichung ist mit 0,10 % sehr gering und bestätigt die Schlüssigkeit der Strukturlösung.

Tab. 55: MAPLE-Werte in $\text{kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$ für $\text{Rb}_2\text{Na}_2[\text{SiO}_4]$.

Atom	$\text{Rb}_2\text{Na}_2[\text{SiO}_4]$	$\text{Na}_2\text{O} / \text{Rb}_2\text{O} / \text{SiO}_2$		
	MAPLE	MAPLE	$\Delta_{(\text{quat.-bin.})}$	$\Delta\%$
Rb1	102,76	100,20 ^{a)}	2,56	2,49
Rb2	104,80	100,20 ^{a)}	4,60	4,39
Na1	134,28	121,69 ^{b)}	12,60	9,38
Na2	134,19	121,69 ^{b)}	12,51	9,32
Si	2199,64	2220,85 ^{c)}	-21,22	-0,96
O1	565,56	566,58 ^{d)}	-1,02	-0,18
O2	560,21	566,58 ^{d)}	-6,37	-1,14
O3	571,59	566,58 ^{d)}	5,01	0,88
O4	562,92	566,58 ^{d)}	-3,66	-0,65
Σ:	4935,96	4930,95	5,00	0,10

^{a)}MAP($\text{Rb}^+(\text{Rb}_2\text{O})$)

^{b)}MAP($\text{Na}^+(\text{Na}_2\text{O})$)

^{c)}MAP(O^{2-}) = (MAP($\text{O}^{2-}(\text{Na}_2\text{O})$) + MAP($\text{O}^{2-}(\text{Rb}_2\text{O})$) + 2 · MAP($\text{O}^{2-}(\text{SiO}_2)$)) : 4

*Die hypothetische Reaktionsgleichung $\text{Na}_2\text{O} + \text{Rb}_2\text{O} + \text{SiO}_2 \rightarrow \text{Rb}_2\text{Na}_2\text{SiO}_4$ wurde der Rechnung zugrunde gelegt

4.7.4. Einordnung der neuen $\text{A}_2\text{B}_2[\text{CX}_4]$ -Verbindung

$\text{Rb}_2\text{Na}_2[\text{SiO}_4]$ ist ein neuer struktureller Vertreter einer $\text{A}_2\text{B}_2[\text{CX}_4]$ Verbindung, mit $r(\text{A}^+) > r(\text{B}^+) \gg r(\text{C}^{4+})$. Der Vergleich mit den anfangs aufgelisteten Verbindungen wird in Abb. 67 in Bezug auf die unterschiedlichen Relationen der Ionenradien B,

C zu X dargestellt. Bei allen Verbindungen der Typen I-V liegen lediglich verzerrt tetraedrische $[BX_4]$ - sowie $[CX_4]$ -Einheiten vor, die über Ecken und Kanten zu einem zwei- bzw. dreidimensionalen Netzwerk verknüpft sind. Tab. 56 zeigt eine vergleichende Auflistung der Verknüpfungsmuster.

Kurze interatomare Abstände C-B bzw. B-B sind bei Kantenverknüpfung für die Verzerrung der Tetraeder verantwortlich. Je größer die Unterschiede der Ionenradien von B und C, desto größer ist die Abweichung vom idealen Tetraederwinkel $109,5^\circ$ für $\angle(X-B-X)$. Ist allerdings $r(B) = r(C)$, ergibt sich für die entsprechenden $\angle(X-B-X)$ - bzw. $\angle(X-C-X)$ -Winkel eine mittlere Abweichung von ca. 10° ($X=S$) bzw. 18° ($X=O$). Des Weiteren liegt der Winkel der Kantenverknüpfung der B-Kationen untereinander zwischen 90° und 105° .

Die Betrachtung der in Tab. 56 aufgeführten Verknüpfungsmuster lässt erkennen, dass die unterschiedlichen Strukturtypen teils ähnliche Motive der Verknüpfung der $[BX_4]$ - mit $[CX_4]$ -Einheiten aufweisen (Typ II, III, IV). Die strukturellen Unterschiede werden anhand der Verknüpfungsmuster der $[BX_4]$ - bzw. $[CX_4]$ -Einheiten mit ihresgleichen deutlich. Offensichtlich ist die Größe des B-Kations hier entscheidend.

Für die Typen I, III, und IV mit $X = S$ sind die Teilstrukturen $[B_2CX_4]$ zweidimensional. Im Falle von $X = O$ (Typ II) liegt eine Doppelschicht vor. In diesen Verbindungen werden die Schichten durch die großen A-Kationen separiert, die unter Berücksichtigung kürzester A-A-Abstände (kleiner ca. 400 pm) planare bzw. gewellte quadratische Netze bilden. In Typ V und VI verknüpfen die $[B_2CX_4]$ -Teilstrukturen zu einem dreidimensionalen Netzwerk, in dem die Hohlräume einerseits durch leiterähnliche Stränge und andererseits durch gewellte Honigwaben ähnliche Schichten der A-Kationen gefüllt sind (Abb. 60).

Wie bereits erwähnt, liegen in $Rb_2Na_2[SiO_4]$ zwei kristallographisch unterscheidbare Na-Atome vor, wobei lediglich Na2 tetraedrisch koordiniert ist. Für Na1 ist eine Erhöhung der Koordinationszahl auf fünf zu beobachten, welche ebenfalls eine Erhöhung der Anzahl der Eckenverknüpfungen zur Folge hat, die dann wiederum zu einer dreidimensionalen Struktur führt. Ebenfalls zu beachten ist, dass drei Kanten der $[SiO_4]$ -Tetraeder durch Na-Kationen überbrückt werden. Bis auf Typ I, bei dem vier Kanten der $[CX_4]$ -Einheit überbrückt sind, weisen die Verbindungen höchstens zwei gemeinsame Kanten mit $[BX_4]$ -Einheiten auf.

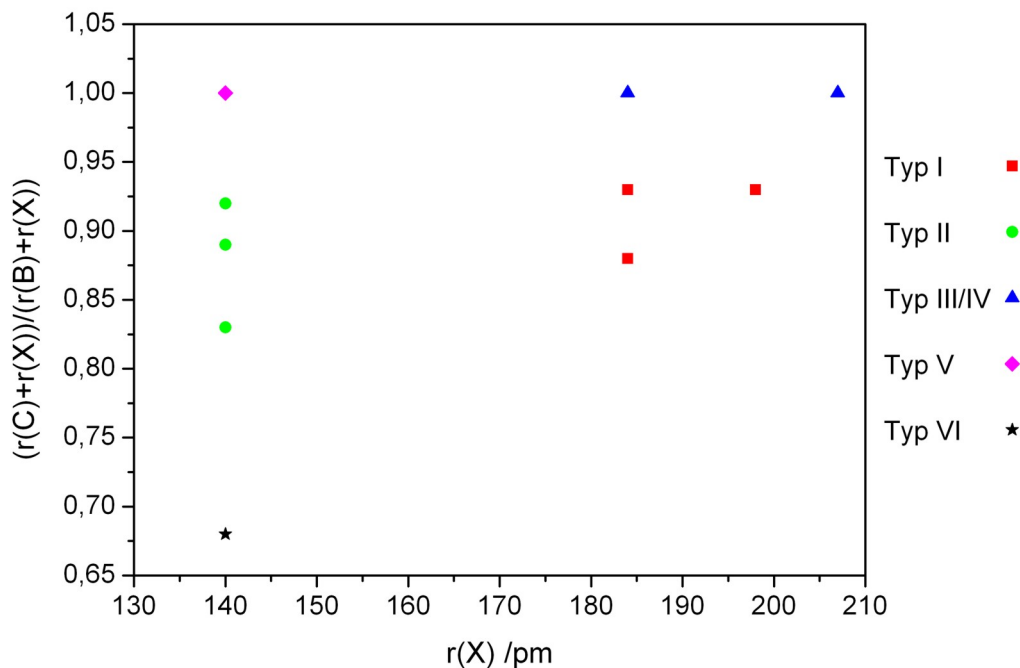


Abb. 67: Ionenadienverhältnisse $(r(B)+r(X))/(r(C)+r(X))$ in Relation zu den jeweiligen Anionen (X).

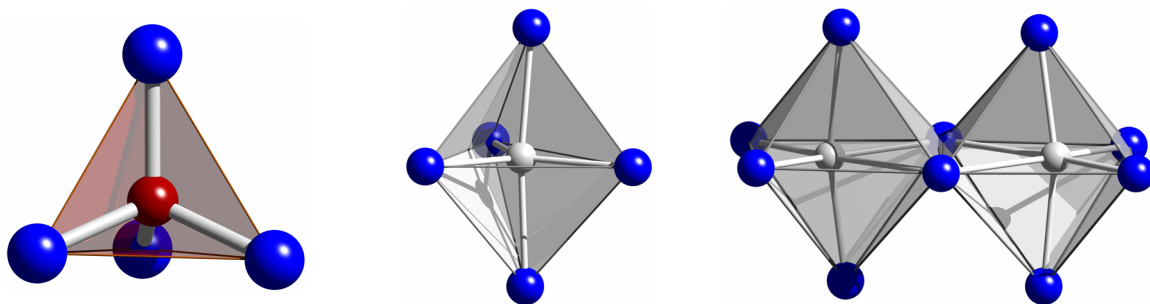
Tab. 56: Gegenüberstellung der $A_2B_2CX_4$ -Strukturtypen unter dem Aspekt der Verknüpfungsmuster der $[BX_4]$ - und $[CX_4]$ -Einheiten untereinander. Des Weiteren ist $Rb_2Na_2[SiO_4]$ aufgeführt, in dem $[BX_5]$ - und $[BX_4]$ - neben $[CX_4]$ -Einheiten vorliegen.

Raumgruppe	$A_2B_2CX_4$	$r(B)-r(C)$		C→B	C→C	B→C	B→B
$P4_2/mcm$ (I)	$Rb_2Cu_2TiS_4$	17 pm		4K		2K	4E
			Winkel ^a	109 °		103 °	
$Ibam$ (III)	$Cs_2Mn_2MnS_4$	0 pm		2K 4E		1K 2E	101 °
			Winkel ^a	98 °			2K
$Pnma$ (IV)	$Rb_2Cd_2CdS_4$	0 pm		2K 4E		1K 2E	1K 2E
			Winkel ^a	96 °		95 °	101
$P\bar{1}$ (II)	$Cs_2Li_2SiO_4$	34 pm		2K 4E		1K 2E	2K 3E
			Winkel ^a	105 °		80 °	100 °
$C2/c$ (V)	$Rb_2Zn_2ZnO_4$	0 pm		4E	2K	2E	1K 4E
			Winkel ^a		90 °		93 °
$Pbca$ (VI)	$Rb_2Na_2SiO_4$	77 pm	(B = Na1)	2K 1E		2K 1E	2E
			(Na1→Na2)				1K 3E
			Winkel ^a	109 °		65 °	95 °
			(B = Na2)	1K 2E		1K 2E	-
			(Na2→Na1)				1K 3E
			Winkel ^a	108 °		70 °	104 °

Anmerkung: Winkel^a ist $\angle(X\text{-Kation-X})$ bei der Kantenverknüpfung. K = Kante, E = Ecke.

4.8. $Rb_5[SiO_4][OH]$

Verbindungen des Typs $A_5[MO_5]$ mit $A = Li-Cs$ können durch ihre unterschiedliche M-O-Koordination beschrieben werden. In $Na_5[MO_5]$ mit $M = Nb, Ta$ [95] liegen $[MO_5]$ -Einheiten vor, wohingegen $K_2Li_8[Nb_2O_{10}]$ [96] aus annähernd oktaedrischen Einheiten besteht, die über Kanten zu Dimeren verknüpfen. Ein anderes Bild zeigt sich bei $Na_5[MO_4][O]$ mit $M = V, As$ (s. weiter oben), wo isolierte $[MO_4]$ -Tetraeder (Abb. 68) neben nicht-kordinierenden $[O^{2-}]$ -Ionen vorliegen. Von letzteren Strukturmotiven wurde ebenfalls schon für $Sr_5[NbN_4][N]$ [51] und $Ba_5[CrN_4][N]$ [103] berichtet.



$[VO_4]$ aus $Na_5[VO_4][O]$ $[NbO_5]$ aus $Na_5[NbO_5]$ $[Nb_2O_{10}]$ aus $K_2Li_8[Nb_2O_{10}]$

Abb. 68: Verschiedene charakteristische Einheiten in $A_5[MO_5]$ Verbindungen

Verbindungen des Formeltyps $A_5[MO_5]$ mit den größeren Alkalimetallionen (K^+ , Rb^+ , Cs^+) sind bis dato nicht bekannt. Ebenso unbekannt sind *ortho*-Silicate mit isolierten Hydroxid- oder Oxidionen, abgesehen von den kationenarmen Verbindungen wie z.B. $A_2B[SiO_4][OH]$ [97] mit $A = Li, Na$ und $B = Lu, In$.

Hier sollen Verbindungen betrachtet werden, die ein möglichst großes A:M Verhältnis besitzen, um den Einfluss der Größe des Gegenions (A) auf die Koordinationssphäre des "freien" Oxids (Nitrids) / Hydroxids (C.N. 6) zu studieren.

4.8.1. Synthese von $Rb_5[SiO_4][OH]$

Bei einer Umsetzung, die auf qualitativ hochwertige Einkristalle von $Rb_3[ReO_5]$ zielte, entstanden aus Verunreinigungen der Edukte neben dem gelben Hauptprodukt auch einige wenige farblose Einkristalle von $Rb_5[SiO_4][OH]$. Die Umsetzung von Rb_2O , CdO , Re und Rb_2CO_3 (als Mineralisator) im molaren Verhältnis 6:1:1:1 wurde wie üblich in einem Silbercontainer, der unter Vakuum in eine

Kieselglasampulle eingeschlossen wurde, durchgeführt. Die Probe wurde mit einer Heizrate von $20 \text{ K}\cdot\text{h}^{-1}$ auf 973 K aufgeheizt und 40 h getempert. Mit einer Abkühlrate von $5 \text{ K}\cdot\text{h}^{-1}$ wurde die Temperatur auf 673 K gesenkt und anschließend mit $1,5 \text{ K}\cdot\text{h}^{-1}$ auf 523 K abgekühlt. Danach wurde der Ofen ausgeschaltet. Neben dem Hauptprodukt $\text{Rb}_3[\text{ReO}_5]$, welches durch Pulveraufnahmen identifiziert werden konnte, wurden farblose Einkristalle gesichtet, die in Glaskapillaren eingeschlossen wurden. Nachdem die Güte eines Messkristalls mittels *Laue*-Aufnahme überprüft wurde, wurde dieser auf einem IPDS I vermessen. Die Parameter der Datensammlung sowie die kristallographischen Daten sind in Tab. 57 angegeben. Die Lageparameter und die anisotropen Temperaturfaktoren sind in Tab. 58 aufgelistet. Die Differenz-Fourier-Synthese zeigte Elektronendichte in direkter Nachbarschaft zu O4 an, die zur Lokalisierung des Wasserstoffatoms verwendet wurde. Zur Einberechnung der Position des Wasserstoffatoms in die Strukturdaten wurde der DFIX-Befehl benutzt und der Wert des isotropen Temperaturfaktors auf das 1,5 fache des entsprechenden Temperaturkoeffizienten von O4 festgehalten.

4.8.2. Kristallstruktur von $\text{Rb}_5[\text{SiO}_4][\text{OH}]$

Charakteristische Strukturmerkmale (Abb. 69) sind die $[\text{SiO}_4]$ -Einheiten, die nur minimal von der Tetraedersymmetrie abweichen. Die Varianz in den interatomaren Abständen Si-O beträgt lediglich $\pm 1 \text{ pm}$ und auch die Winkel $\angle(\text{O-Si-O})$ weichen nicht mehr als $\pm 1^\circ$ vom idealen Tetraederwinkel $109,5^\circ$ ab. Der mittlere Si-O-Abstand von $\bar{d} = 165 \text{ pm}$ stimmt sehr gut mit den Durchschnittswerten ($164 \text{ pm} - 165 \text{ pm}$) anderer Alkalimetall-*ortho*-Silicate ($\text{Na}_4[\text{SiO}_4]$ [80], $\text{K}_4[\text{SiO}_4]$ [81], $\text{Li}_4[\text{SiO}_4]$ [82], $\text{Cs}_2\{\text{Li}_2[\text{SiO}_4]\}$ [98], $\text{Rb}_2\{\text{Li}_2[\text{SiO}_4]\}$ [99], $\text{Rb}_2\text{Na}_2[\text{SiO}_4]$ [100]) überein.

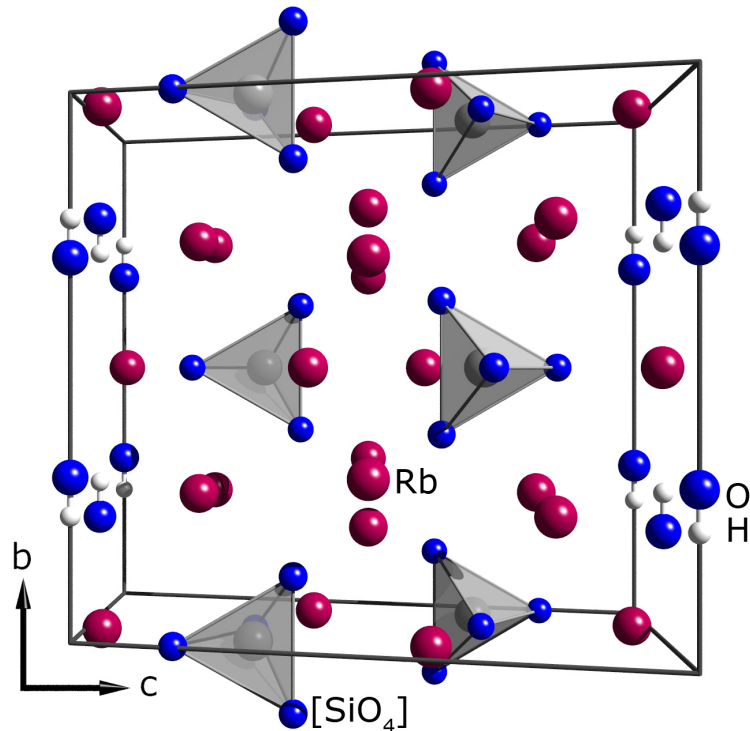


Abb. 69: Perspektivische Ansicht der Elementarzelle von $\text{Rb}_5[\text{SiO}_4][\text{OH}]$.

Würde das dem Hydroxid zugeordnete Sauerstoffatom nicht O4, sondern ein an das Si-Atom zu einer $[\text{SiO}_3(\text{OH})]^{3-}$ -Einheit koordinierendes Sauerstoffatom sein, so wäre für eine der vier Si-O-Bindungen eine deutlich andere Länge zu erwarten, z.B. $3 \times 162 \text{ pm}$ und $1 \times 167 \text{ pm}$. Zudem sollte eine offensichtliche Verzerrung des Tetraeders zu beobachten sein, so wie es für $\text{Na}_3[\text{SiO}_3(\text{OH})] \cdot \text{H}_2\text{O}$ [101] zutrifft. Dies ist hier nicht der Fall, vielmehr liegt ein "freies" Hydroxid $[\text{OH}^-]$ vor. O4 ist von sechs Rb ($2 \times \text{Rb}_3$, $4 \times \text{Rb}_4$) leicht verzerrt trigonal-prismatisch umgeben. Die Polyeder sind über jeweils drei Kanten miteinander verknüpft und formen sechsgliedrige Ringe in (001), ähnlich einer Honigwabenstruktur. Das Wasserstoffatom befindet sich in der Mitte eines Rechtecks, das von den vier Rb4 der $[\text{O4Rb}_6]$ -Einheit aufgespannt wird (Abb. 70). Der kürzeste H-O3-Abstand zu einer $[\text{SiO}_4]$ -Einheit beträgt 306 pm und ist somit zu groß für die Annahme einer Wasserstoffbrücke. Dennoch ist es interessant, dass die Bindung Si-O3 geringfügig länger ist als die anderen Si-O-Bindungen.

Die $[\text{SiO}_4]$ -Tetraeder befinden sich über und unter den Honigwaben ähnlichen Schichten und zeigen mit ihrer O3-Spitze in Richtung der Lücken der Honigwabenstruktur. Dabei bilden sie ${}^2_{\infty} \{ [\text{SiO}_4] / [(\text{OH})\text{Rb}_{6/2}] / [\text{SiO}_4] \}$ -Schichten, die durch Rb1 und Rb2 separiert werden.

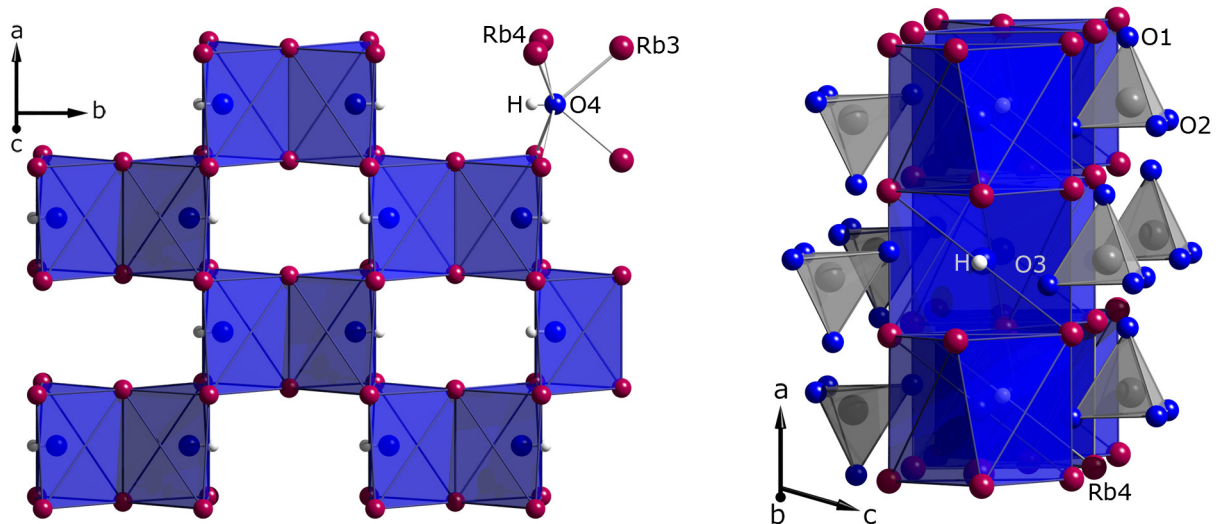


Abb. 70: Kantenverknüpfte trigonal-prismatische $[(O4H)Rb_6]$ -Einheiten (links) und die relative Lage der isolierten $[SiO_4]$ -Tetraeder (rechts).

Rb1 wird von sechs Sauerstoffatomen (2 x O1 und 4 x O2) koordiniert, die zu vier unabhängigen $[SiO_4]$ -Tetraedern gehören, von denen zwei über Kanten und zwei Weitere über Ecken an Rb1 koordinieren. Die $[Rb1O_6]$ -Polyeder sind über zwei gegenüberliegende Kanten (O2) in $[100]$ Richtung und über eine weitere Kante (O1) in $[010]$ Richtung miteinander zu einer ebenfalls Honigwaben ähnlichen Schicht verknüpft (Abb. 71).

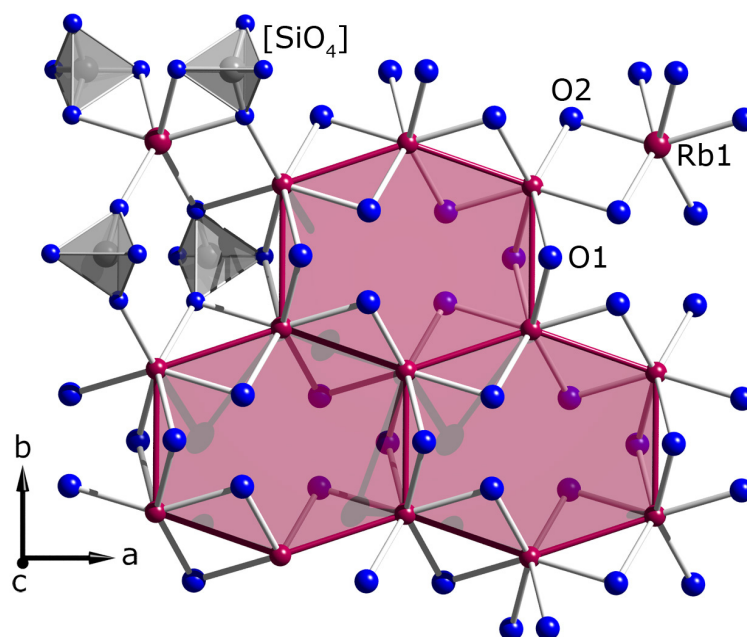


Abb. 71: Rb1-Verknüpfungsmuster mit $[SiO_4]$ -Einheiten sowie mit seinesgleichen.

Rb2 liegt ober- und unterhalb dieser Schichten und ist ebenfalls von fünf Sauerstoffatomen koordiniert (1 x O1, 4 x O2). Ein weiteres Sauerstoffatom O3 ist mit einem Abstand von 358 pm deutlich weiter entfernt als die anderen Sauerstoffatome (282 pm - 297 pm). Es handelt sich hier also um eine 5+1 Koordination. Rb2 bildet $[O1Rb2O2_{4/2}Rb2O1]$ -Dimere, die über eine gemeinsame rechteckige Fläche verknüpft sind. Diese Einheiten sind über zwei Ecken (O1) und zwei gegenüberliegende Kanten (O2) mit vier $[SiO_4]$ -Einheiten verknüpft (Abb. 72).

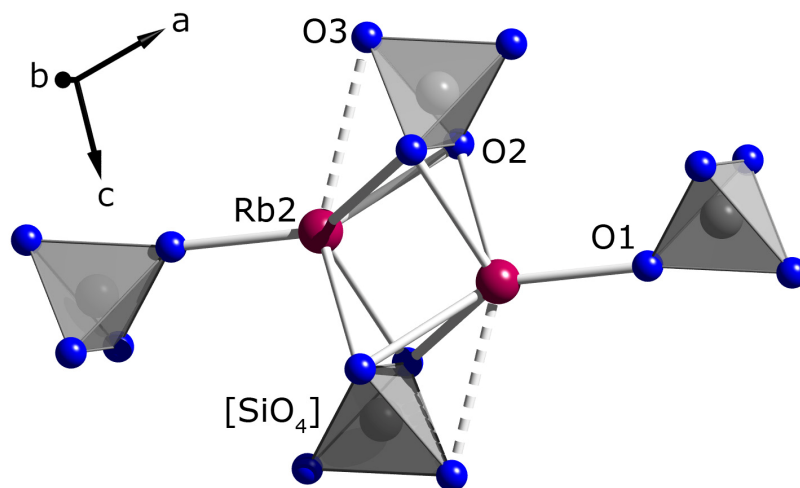


Abb. 72: Rb2-Verknüpfungsmuster mit $[SiO_4]$ -Einheiten

Für Rb3 wird eine C.N. 5 beobachtet. Es verknüpft zu seinesgleichen über *trans*-Kanten (2 x O4 und 2 x O3) zu Ketten entlang $[100]$. Jedes der $[Rb3O_5]$ -Polyeder hat eine gemeinsame Kante (O1, O3) und eine gemeinsame Ecke (O3) mit zwei unabhängigen $[SiO_4]$ -Einheiten (Abb. 73).

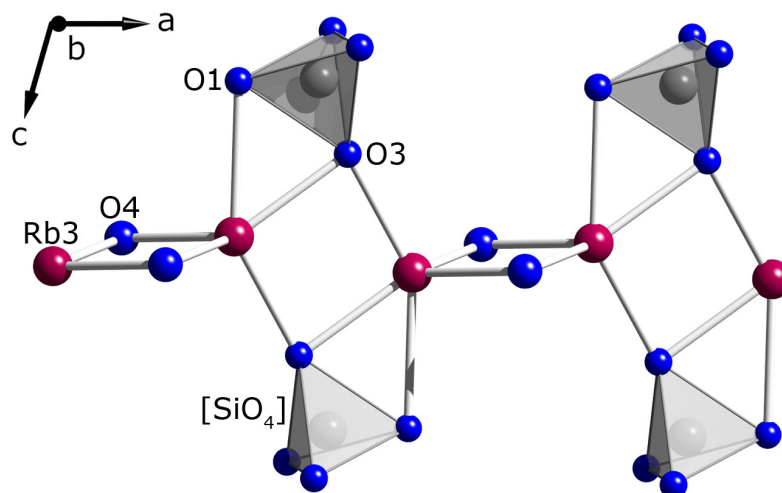


Abb. 73: Rb3-Umgebung in $Rb_5[SiO_4][OH]$.

Die $[\text{Rb}_4\text{O}_6]$ -Polyeder beinhalten zwei O4, die zwei ${}^1_{\infty}[\text{O1O3Rb}_4\text{O}_2{}_{2/2}\text{Rb}_4\text{O1O3}]$ -Stränge entlang $[100]$ zu Doppelketten in der ac-Ebene verbinden. In Richtung $[010]$ sind diese via *trans*-Ecken (O1, O3) zu Schichten verknüpft. Zwei gegenüberliegende Kanten (O1, O2 und O2, O3) verknüpfen zu zwei $[\text{SiO}_4]$ -Einheiten (Abb. 74).

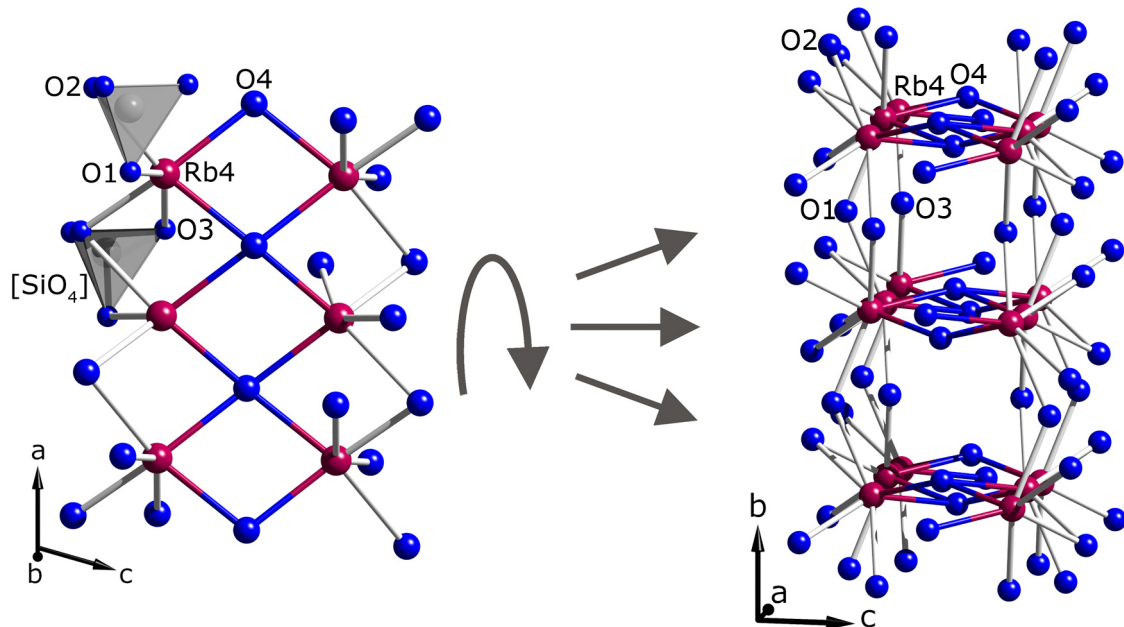


Abb. 74: Rb4-O Koordinationen und weitere Verknüpfungsmuster.

Die naiven C.N. und ECoN-Werte [18] von O1-O3, welche zu $[\text{SiO}_4]$ -Einheiten gehören, sind 7 (ECoN 6,3), 7 (ECoN 6,4) mit einem Si und 6 Rb (280 pm - 330 pm) bzw. 5 (ECoN 5,4) mit einem Si und (4+3) Rb (276 pm - 296 pm und 358 pm - 361 pm). Dies zeigt eher ein inhomogenes Bild mit dem Ergebnis stark verzerrter Polyeder. Dies steht im Kontrast zu dem fast idealen $[\text{O}_4\text{Rb}_6]$ -Polyeder.

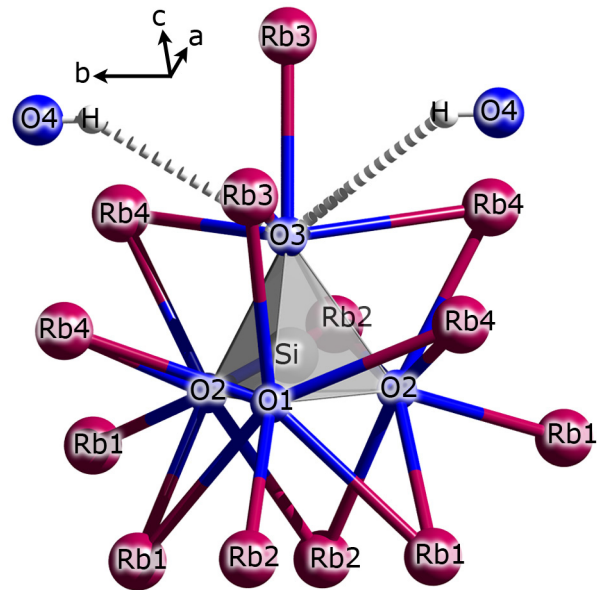


Abb. 75: Erste Koordinationssphäre der $[\text{SiO}_4]$ -Einheit in $\text{Rb}_5[\text{SiO}_4][\text{OH}]$.

Tab. 57: Kristallographische Daten von $\text{Rb}_5[\text{SiO}_4][\text{OH}]$.

Kristallform und -farbe	unregelmäßig, farblos
Kristallsystem	monoklin
Raumgruppe	$C2/m$ (Nr. 12)
Gitterkonstanten	$a = 737,3(1) \text{ pm}$ $b = 1073,7(2) \text{ pm}$ $c = 1207,2(2) \text{ pm}$ $\beta = 106,07(2)^\circ$
Volumen	$918,3(2) \cdot 10^6 \text{ pm}^3$
Z	4
Dichte	$3,880 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$
F(000)	960
linearer Absorptionskoeffizient	$26,558 \text{ mm}^{-1}$
Messbereich	$-9 \leq h \leq 9, -14 \leq k \leq 14, -15 \leq l \leq 15$
$2\theta_{\text{max}}$	$56,26^\circ$
gemessene Reflexe	4019
symmetrieunabhängige Reflexe	1176
nicht berücksichtigte Reflexe	keine
Parameter	61 (1 restraint)
R_{int}	0,1076
R1	0,0441 für $848 F_0 > 4\sigma(F_0)$; 0,0681 alle Daten
wR2	0,1156
Goof	1,085
Restelektronendichte	max $1,26 \cdot 10^6 \text{ e} \cdot \text{pm}^{-3}$; min $-1,51 \cdot 10^6 \text{ e} \cdot \text{pm}^{-3}$
Diffraktometer	IPDS I (Fa. Stoe & Cie)
Programme	SHELXS-97 [13], SHELXL-97 [14]
Absorptionskorrektur	numerisch, X-Shape [23], X-Red [24]
Lösungsverfahren	"Direkte Methoden"
Parameterverfeinerung	"full-matrix least squares"

Tab. 58: Lageparameter und Koeffizienten der äquivalenten Temperaturfaktoren U_{eq} / pm^2 für $\text{Rb}_5[\text{SiO}_4][\text{OH}]$.

Atome	Wyckhoff	x	y	z	U_{eq}
Rb1	4h	0	0,3073(1)	1/2	178(3)
Rb2	4i	0,2131(2)	0	0,6037(1)	229(3)
Rb3	4i	0,2629(2)	0	0,0285(1)	215(3)
Rb4	8j	0,1544(1)	0,24128(9)	0,79990(8)	235(3)
Si	4i	0,8281(5)	0	0,6943(3)	121(7)
O1	4i	0,608(1)	0	0,7008(7)	157(18)
O2	8j	0,3687(9)	0,3755(6)	0,6249(5)	164(13)
O3	4i	0,976(1)	0	0,8252(8)	236(22)
O4	4g	1/2	0,801(1)	0	247(21)
H	4g	1/2	0,710(5)	0	370 ^{a)}

^{a)} Der isotrope Temperaturfaktor für das H-Atom wurde mit einem Faktor von 1,5 relativ zu O4 festgehalten.

Tab. 59: Ausgewählte interatomare Abstände in pm und Winkel in Grad von $\text{Rb}_5[\text{SiO}_4][\text{OH}]$.

Rb1	- O2	280,5(6)	2x	Rb2	- O1	282,1(8)	
	- O2	281,6(6)	2x		- O2	294,3(7)	2x
	- O1	311,8(6)	2x		- O2	297,4(6)	2x
Rb3	- O3	276,3(9)		Rb4	- O2	283,0(6)	
	- O3	282(1)			- O3	296,1(5)	
	- O4	284,5(8)	2x		- O1	300,7(3)	
	- O1	314,1(8)			- O4	301,0(3)	
					- O4	302,0(2)	
					- O2	329,9(7)	
Si	- O1	164,7(9)		H	- O4	0,97(5)	
	- O2	164,8(6)	2x				
	- O3	165,2(9)					
O2 - Si - O2		108,4(5)					
O2 - Si - O3		108,8(3)	2x				
O1 - Si - O2		110,1(3)	2x	H - O4 - Rb4		77,8(2)	2x
O1 - Si - O3		110,5(5)		H - O4 - Rb4		81,4(2)	2x

4.8.3. MAPLE-Berechnungen für $\text{Rb}_5[\text{SiO}_4][\text{OH}]$

Der Madelunganteil der Gitterenergie, MAPLE [17], wurde für $\text{Rb}_5[\text{SiO}_4][\text{OH}]$ berechnet. OH^- wurde unter Vernachlässigung des Wasserstoffatoms vereinfacht als "O" betrachtet. Die Gesamtübereinstimmung der pseudo-ternären Verbindung mit dem Erwartungswert, der aus den binären Komponenten errechnet wurde, ist mit 0,45 % sehr gut (Tab. 60). Die Ungleichheiten der MAPLE-Werte für die kristallographisch unabhängigen Rb-Kationen sind auf die unterschiedliche Gestalt der Koordinationssphären zurück zu führen, welche durch die Abweich-

ungen von den durchschnittlichen Rb-O-Abständen deutlich werden (Tab. 59). Die gleiche Argumentation kann beim Vergleich der ECoN-Werte von O1, O2 und O3 angewendet werden. Speziell der MAPLE-Wert von O3 unterscheidet sich vom Durchschnitt, da lediglich vier Rb mit $d(\text{O3-Rb}) < 300$ pm in der Koordinationssphäre vorhanden sind und die nächsten drei Kationen mit einem Abstand von > 360 pm nur einen kleinen Einfluss ausüben. Es sollte noch angemerkt werden, dass O3 den kürzesten Abstand zum Hydroxidproton besitzt. Ob es dort zu einer schwachen Wechselwirkung kommt, kann an dieser Stelle nicht beantwortet werden und wäre beispielsweise durch spektroskopische Untersuchungen zu klären.

Tab. 60: MAPLE-Werte in kcal·mol⁻¹ von Rb₅[SiO₄][OH].

Atom	Rb ₅ [SiO ₄][OH]	RbOH / Rb ₂ O / SiO ₂		
	MAPLE	MAPLE*	$\Delta_{(\text{quat.-tern./bin.})}$	Δ %
Rb1	112,62	99,00 ^{a)}	13,62	12,09
Rb2	97,87	99,00 ^{a)}	-1,13	-1,16
Rb3	107,85	99,00 ^{a)}	8,85	8,21
Rb4(2x)	96,45	99,00 ^{a)}	-2,55	-2,65
Si	2245,70	2220,85 ^{b)}	24,85	1,11
O1	544,39	546,62 ^{c)}	-2,23	-0,41
O2(2x)	545,20	546,62 ^{c)}	-1,42	-0,26
O3	530,74	546,62 ^{c)}	-15,87	-2,99
O4(OH)	96,11	93,53 ^{d)}	2,58	2,68
Σ:	5018,59	4995,87	22,72	0,45

^{a)}MAP(Rb⁺) = (4 · MAP(Rb⁺(Rb₂O)) + MAP(Rb⁺(RbOH))) : 5

^{b)}MAP(Si⁴⁺(SiO₂))

^{c)}MAP(O²⁻) = (MAP(O²⁻(Rb₂O)) + MAP(O²⁻(SiO₂))) : 2

^{d)}MAP(OH⁻(RbOH))

*Die hypothetische Reaktionsgleichung $\text{RbOH} + 2 \cdot \text{Rb}_2\text{O} + \text{SiO}_2 \rightarrow \text{Rb}_5\text{SiO}_4\text{OH}$ wurde der Rechnung zugrunde gelegt.

Es zeigt sich, dass die Werte $\text{MAP}^* = \frac{\text{MAP}(\text{O1}, \text{O2}, \text{O3})}{\text{Ladung}^2} \approx 135 \text{ kcal} \cdot \text{mol}^{-1}$ für die

Sauerstoffatome O1, O2 und O3 in der selben Größenordnung liegen und deutlich größer sind als für O4 mit 96,11 kcal·mol⁻¹. Auch dies unterstreicht die Zuordnung von O4 als Hydroxid-Sauerstoff.

4.8.4. Schlussbemerkung zu Rb₅[SiO₄][OH]

Rb₅[SiO₄][OH] gehört zum A₅[MX₄][X] Typ. Abhängig vom Ionenradius $r(\text{A}^{n+})$ nach *Shannon* [19] sind bis jetzt zwei Strukturtypen bekannt. Die Verbindungen mit $r(\text{Na}^+) = 102$ pm oder $r(\text{Sr}^{2+}) = 118$ pm ($\Delta = 16$ pm), Na₅[MO₄][O] mit M = As, V [50, 102] und Sr₅[NbN₄][N] [51] (I) sind isotyp, wohingegen für

$r(\text{Ba}^{2+}) = 135 \text{ pm}$, $\text{Ba}_5[\text{CrN}_4][\text{N}]$ [103] ein anderer Strukturtyp beobachtet wird. Da $r(\text{Rb}^+) = 152 \text{ pm}$ ($\Delta = 17 \text{ pm}$) ein wenig größer ist, ist es interessant $\text{Rb}_5[\text{SiO}_4][\text{OH}]$ (II) mit $\text{Ba}_5[\text{CrN}_4][\text{N}]$ (III) zu vergleichen, da beide in der Raumgruppe $C2/m$ (Nr. 12) kristallisieren. Die *Wyckhoff* Symbole sind $j2i5hg$ (ohne die Wasserstoffatomposition) bzw. $j3i4g$. Dies zeigt sofort, dass die beiden Verbindungen nicht isotyp sind. Der Hauptunterschied liegt in der ersten Koordinationssphäre $[[\text{MX}_4]\text{A}_n]$. Dabei ist $n = 15$ (I), $n = 13$ (II) und $n = 12$ (III). Dies spiegelt den Unterschied der Konnektivität von 3, 9, 8 Kanten bzw. 12, 4, 4 Ecken wider (Abb. 76).

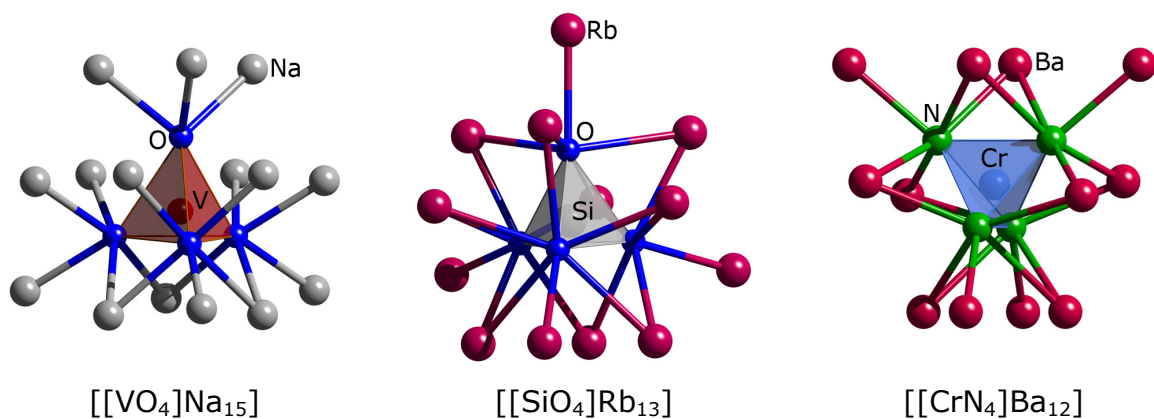


Abb. 76: Unterschiedliche $[[\text{MX}_4]\text{A}_x]$ Koordinationen in $\text{A}_5[\text{MX}_4][\text{X}]$ Verbindungen.

$\text{Rb}_5[\text{SiO}_4][\text{OH}]$ (II) und $\text{Ba}_5[\text{CrN}_4][\text{N}]$ (III) sind ähnlich, allerdings zeigen sie signifikante Unterschiede in der Koordinationssphäre des "freien" Hydroxid / Nitrid. In (II) ähnelt $[\text{O}4\text{Rb}_6]$ einem trigonalen Prisma, während $[\text{N}3\text{Ba}_6]$ (III) ein Oktaeder darstellt (Abb. 77). Dieser Unterschied lässt sich durch den Raumbedarf des Wasserstoffatoms erklären, der zu einer Verzerrung des Oktaeders führt.

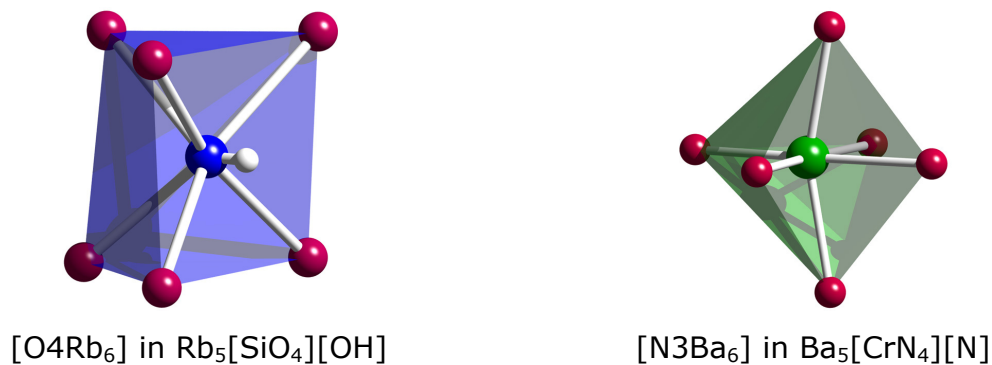


Abb. 77: Verschiedene Koordinationspolyeder des "freien" Hydroxids / Nitrids.

Der Vergleich der verzerrten Oktaeder $[\text{ONa}_6]$ und $[(\text{OH})\text{Na}_6]$ in $\text{Na}_5[\text{VO}_4][\text{O}]$ und $\text{Na}_4[\text{VO}_4][\text{OH}]$ wurde in Kapitel 4.3 bereits geführt. Die Verzerrung kann im Prinzip auf den benötigten mittleren Abstand $\bar{d}(\text{H-A})$ zurückgeführt werden, der näherungsweise $r(\text{A}^+ + \text{O}^{2-})$ entspricht, wobei die Abstände $d(\text{A-A})$ um ca. 100 pm größer werden und der entsprechende $\angle(\text{A-O-A})$ -Winkel von 90° auf 120° aufgeweitet wird. Als Konsequenz werden die Abstände der anderen Kationen ebenfalls größer. Bei den größeren Gegenionen, hier Rb^+ , scheint es vorteilhaft zu sein, dass das Wasserstoffatom über einer rechteckigen Fläche sitzt, wodurch die Zahl der Kanten eines $[\text{OA}_6]$ -Polyeders reduziert wird und die Verringerung der Anzahl der kürzesten A-A-Abstände von 12 (O_h) auf 9 (D_{3h}) die repulsiven Wechselwirkungen zwischen den Kationen minimiert. Dies würde ebenfalls erklären, warum der mittlere Abstand $\bar{d}(\text{Rb-O4H})$ lediglich ≈ 4 pm größer ist als $\bar{d}(\text{Rb}(1, 2)\text{-O}(1, 2, 3))$. Es sollte beachtet werden, dass bei $\text{Na}_5[\text{VO}_4][\text{O}]$ und $\text{Na}_4[\text{VO}_4][\text{OH}]$ die Differenz mit ≈ 16 pm deutlich größer ist. Vergleichen wir (II) mit (III), unterscheiden sich $d(\text{Rb-O4H})$ und $d(\text{Ba-N3})$ um 20 pm, was in guter Übereinstimmung mit $\Delta(r(\text{Rb}^+) - r(\text{Ba}^{2+})) = 17$ pm steht. Als Fazit kann gesagt werden, dass die strukturellen Unterschiede von $\text{Rb}_5[\text{SiO}_5][\text{OH}]$ und $\text{Ba}_5[\text{CrN}_4][\text{N}]$ ihren Ursprung in der Orientierung des Hydroxidions haben.

5. Zusammenfassung und Ausblick

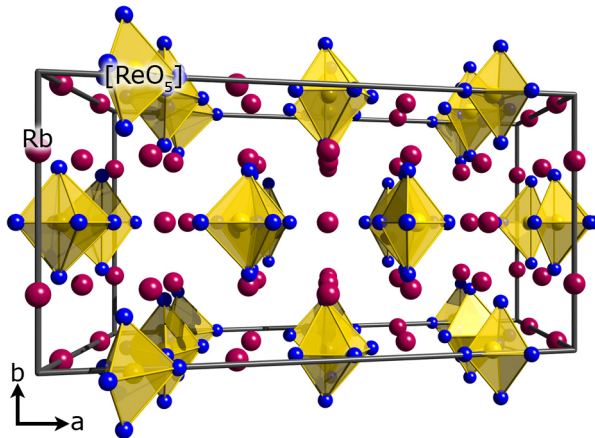
Ein wesentliches Anliegen dieser Arbeit bestand in der Synthese und Charakterisierung neuer alkalimetallreicher Oxo-Metallate. Die Möglichkeiten über die Cadmium-Oxid-Route Übergangsmetallverbindungen zu erhalten, in denen das Übergangsmetall in niedriger Oxidationsstufe vorliegt, sollte überprüft werden. Die Übergangsmetalle Vanadium, Niob, Rhenium und Mangan, wurden mit CdO und den Alkalimetalloxiden Na₂O und Rb₂O umgesetzt. Bis auf die Umsetzungen mit Niob konnten neue Verbindungen erhalten werden. Die Tatsache, dass bis auf Mangan, in allen Verbindungen das Übergangsmetall in höchstmöglicher Oxidationsstufe vorlag, gibt einen Hinweis darauf, dass nicht nur CdO, sondern auch die Alkalimetalloxide unter diesen Reaktionsbedingungen als Oxidationsmittel fungieren können. Unter diesem Aspekt ist die Cadmium-Oxid-Route in Kombination mit einem Überschuss an Alkalimetalloxiden nicht geeignet, um ein frühes Übergangsmetall in niedriger Oxidationsstufe zu erhalten.

Verunreinigungen der Edukte mit Silicaten bzw. Hydroxiden "bescherten" weitere nicht vorhersehbare neue Verbindungen, die ebenfalls charakterisiert werden konnten.

5.1. Rhenate(VII): $Rb_3[ReO_5]$ und $NaRb_3[Re_2O_9]$

Mit $Rb_3[ReO_5]$ gelang die Synthese phasenreiner Proben eines Mesoperrhenats, in dem Rhenium von fünf Sauerstoffatomen koordiniert wird. Die Strukturlösung gestaltete sich wegen der unzureichenden Güte des Kristalls als schwierig, sodass weitere Einkristalluntersuchungen wünschenswert sind. Der Madelunganteil der Gitterenergie wurde berechnet. Die heterogenen MAPLE-Werte für Rubidium deuten ebenfalls auf eine nicht hinreichend zufriedenstellende Lösung der Struktur hin. IR-spektroskopische Untersuchungen gaben Hinweise auf die Gestalt der $[ReO_5]$ -Polyeder, die stark verzerrt einer trigonalen Bipyramide bzw. einer quadratischen Pyramide ähneln. Außerdem wurden thermoanalytische Untersuchungen durchgeführt, die zwei Phasenübergänge belegen. Hier könnten temperaturabhängige Röntgenpulveraufnahmen zur Klärung beitragen.

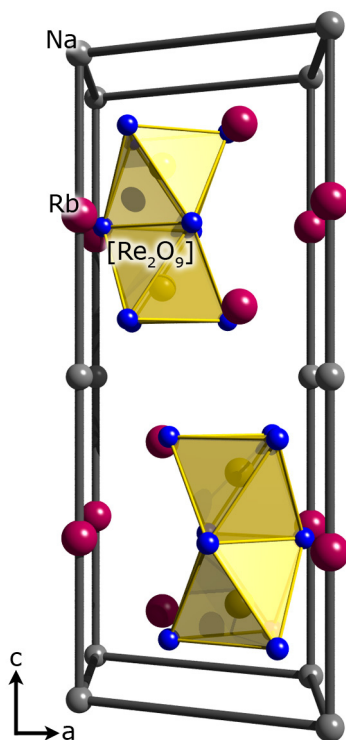
Alternativ zur Cadmium-Oxid-Route kann $Rb_3[ReO_5]$ aus $Rb[ReO_4]$ und Rb_2O dargestellt werden. Durch Erhöhung des Verhältnisses von Alkalimetall zu Übergangsmetall steigt hier die Koordinationszahl von Rhenium von vier auf fünf an.

**Rb₃[ReO₅]**

monoklin

C2/m (Nr. 12) $a = 1916,3(3) \text{ pm}$ $b = 943,7(1) \text{ pm}$ $c = 1211,8(2) \text{ pm}$ $\beta = 108,44(1)$ $V = 2078,9 \cdot 10^6 \text{ pm}^3$ $Z = 12$

Mit **NaRb₃[Re₂O₉]** gelang die Synthese eines quaternären Di-*ortho*-Perrhenats, in dem zwei [ReO₆]-Oktaeder über eine gemeinsame Fläche zu einer [Re₂O₉]-Einheit verknüpfen. Die Struktur lässt sich als dichteste Kugelpackung beschreiben, in der Rubidiumatome gemeinsam mit Sauerstoffatomen die hexagonalen Schichten bilden. Trotz alkalimetallreicher Ansätze wurde eine alkalimetallarme Verbindung erhalten. Dies deutet auf eine bevorzugt sechsfache Koordination hin, die durch höhere Flexibilität des Systems durch die Anwesenheit von Na⁺ und Rb⁺ ermöglicht wird. Der Madelunganteil der Gitterenergie wurde berechnet und bestätigt eine sinnvolle Strukturlösung.

**NaRb₃[Re₂O₉]**

hexagonal

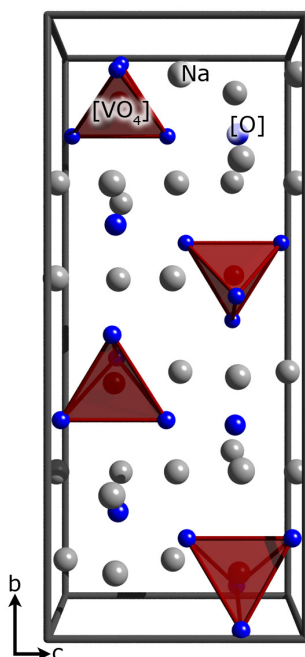
P6₃/mmc (Nr. 194) $a = 616,07(7) \text{ pm}$ $c = 1438,7(2) \text{ pm}$ $V = 472,9(1) \cdot 10^6 \text{ pm}^3$ $Z = 2$

5.2. Vanadate(V): $\text{Na}_4[\text{VO}_4][\text{OH}]$, $\text{Na}_5[\text{VO}_4][\text{O}]$ und $\text{Na}_3[\text{VO}_4]$

Mit $\text{Na}_4[\text{VO}_4][\text{OH}]$ und $\text{Na}_5[\text{VO}_4][\text{O}]$ konnten zwei neue *ortho*-Vanadate(V) röntgenographisch phasenrein dargestellt werden. Ebenso wurde $\alpha\text{-Na}_3[\text{VO}_4]$ dargestellt und anhand von Pulveraufnahmen indiziert. $\alpha\text{-Na}_3[\text{VO}_4]$ konnte jedoch weder einkristallin, noch phasenrein erhalten werden. Obwohl Objekt zahlreicher Untersuchungen konnte eine eindeutige strukturelle Charakterisierung bislang nicht erfolgen.

$\text{Na}_4[\text{VO}_4][\text{OH}]$ und $\text{Na}_5[\text{VO}_4][\text{O}]$ wurden sowohl über die Cadmium-Oxid-Route, als auch aus den binären Komponenten dargestellt. " $\text{Na}_3[\text{VO}_4]$ " wurde aus den binären Komponenten synthetisiert. Bemerkenswert ist die bereits beim Verreiben im Mörser unter Feuererscheinung einsetzende Reaktion von Na_2O mit V_2O_5 .

Die charakteristischen Strukturmerkmale sind in allen Fällen isolierte $[\text{VO}_4]$ -Tetraeder, sowie in $\text{Na}_4[\text{VO}_4][\text{OH}]$ bzw. $\text{Na}_5[\text{VO}_4][\text{O}]$ nicht koordinierende $[\text{O}^{2-}]$ - bzw. $[\text{OH}^-]$ -Ionen. Anders als in $\text{Rb}_3[\text{ReO}_5]$ wird hier die Koordinationszahl für Vanadium nicht erweitert. Da nicht koordinierende $[\text{O}^{2-}]$ - bzw. $[\text{OH}^-]$ -Ionen vorliegen können diese Verbindungen auch als basische, komplexe Oxide bezeichnet werden.



$\text{Na}_5[\text{VO}_4][\text{O}]$

orthorhombisch

Pbcm (Nr. 57)

$a = 579,58(9) \text{ pm}$

$b = 1611,3(2) \text{ pm}$

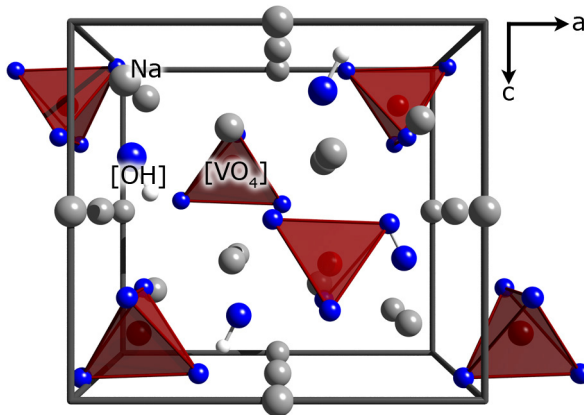
$c = 663,1(1) \text{ pm}$

$V = 619,3(1) \cdot 10^6 \text{ pm}^3$

$Z = 4$

Sowohl strukturell, als auch durch IR-spektroskopische Untersuchungen, konnten in $\text{Na}_4[\text{VO}_4][\text{OH}]$ schwache, doppelt gegabelte Wasserstoffbrücken nachgewiesen werden. Ferner liefern die spektroskopischen Untersuchungen an

Na₄[VO₄][OH] und **Na₅[VO₄][O]**, einen Beitrag zum Verständnis der Bindungssituationen.



Na₄[VO₄][OH]
 orthorhombisch
Pnma (Nr. 62)
 $a = 908,4(1) \text{ pm}$
 $b = 746,5(1) \text{ pm}$
 $c = 831,04(9) \text{ pm}$
 $V = 563,6(1) \cdot 10^6 \text{ pm}^3$
 $Z = 4$

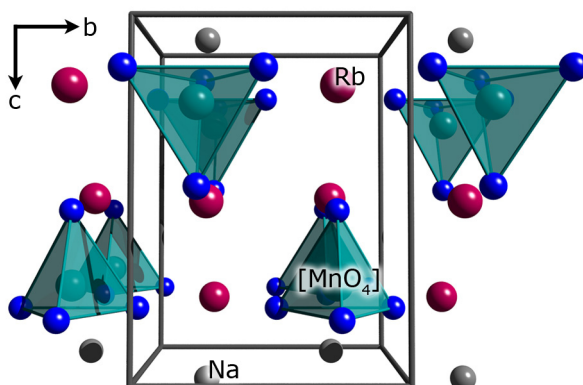
Ein Vergleich von **Na₄[VO₄][OH]**, **Na₅[VO₄][O]** und α -**Na₃[VO₄]** wurde anhand röntgenographischer, schwingungsspektroskopischer sowie thermoanalytischer Daten durchgeführt.

Bei den thermoanalytischen Untersuchungen konnten für "**Na₃[VO₄]**" zwei und für **Na₄[VO₄][OH]** und **Na₅[VO₄][O]** jeweils ein deutlicher Effekt detektiert werden. Ein Zusammenhang dieser Phasenumwandlungen besteht zu der Orientierung bzw. Beweglichkeit der [VO₄]-Einheiten und gibt eine mögliche Erklärung wieder.

Temperaturabhängige Röntgenuntersuchungen könnten auch hier zur Klärung beitragen. Ebenfalls interessant wären Messungen zur Ionenleitfähigkeit.

5.3. Ein neues Manganat(V): **NaRb₂[MnO₄]**

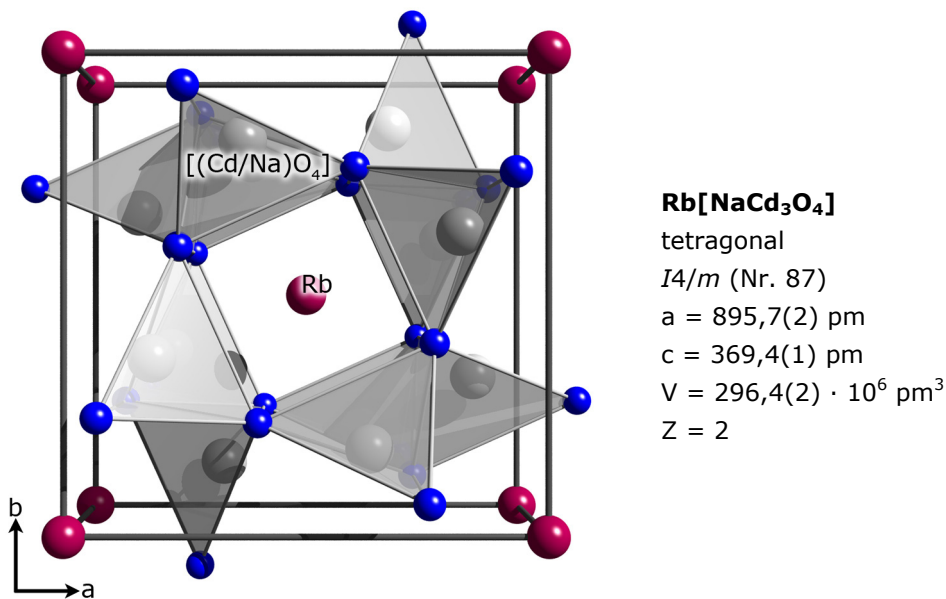
Mit **NaRb₂[MnO₄]** konnte Oxo-Metallat(V) dargestellt und strukturell charakterisiert werden. Die Struktur der quaternären Verbindung lässt sich als dichteste Kugelpackung beschreiben. Auch hier sind die hexagonalen Schichten der Packung, wie in **NaRb₃[Re₂O₉]**, aus Rubidium- und Sauerstoffatomen aufgebaut. Charakteristisches Strukturmerkmal sind isolierte [MnO₄]-Tetraeder.



NaRb₂[MnO₄]
 monoklin
P2₁/m (Nr. 11)
 $a = 590,8(1) \text{ pm}$
 $b = 598,2(1) \text{ pm}$
 $c = 795,0(2) \text{ pm}$
 $\beta = 92,22(3)^\circ$
 $V = 280,8(1) \cdot 10^6 \text{ pm}^3$
 $Z = 2$

5.4. Ein neues Cadmat: $\text{Rb}[\text{NaCd}_3\text{O}_4]$

Mit $\text{Rb}[\text{NaCd}_3\text{O}_4]$ konnte erstmals ein Vertreter des $\text{A}[\text{M}_4\text{O}_4]$ -Strukturtyps mit einem 4d-Übergangsmetall synthetisiert und strukturell charakterisiert werden. Die Struktur baut sich aus ecken- und kantenverknüpften $[\text{MO}_4]$ -Tetraedern auf, mit $\text{M} = \text{Na}$ bzw. Cd . Natrium und Cadmium besetzen in dieser Struktur trotz unterschiedlicher Ladung dieselbe Lage und sind kristallographisch nicht unterscheidbar.

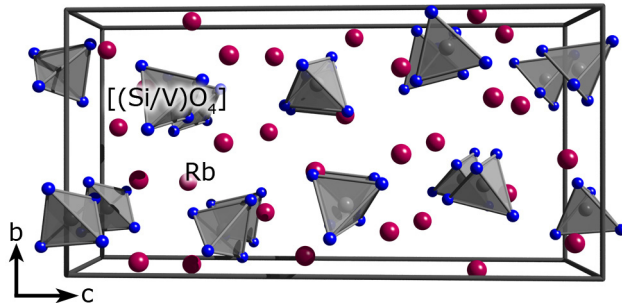


Ein Vergleich mit anderen Vertretern des $\text{A}[\text{M}_4\text{O}_4]$ -Strukturtyps wurde angestellt. Es wurden die Netzwerkdichten untereinander verglichen sowie eine strukturelle Betrachtung durchgeführt, aus der hypothetische Verbindungen dieses Strukturtyps abgeleitet wurden. Bis jetzt konnten diese letztgenannten Verbindungen jedoch nicht aus den binären Oxiden erhalten werden.

5.5. Drei neue ortho-Silicate: $\text{Rb}_7[\text{SiO}_4][\text{VO}_4]$, $\text{Rb}_2\text{Na}_2[\text{SiO}_4]$ und $\text{Rb}_5[\text{SiO}_4][\text{OH}]$

Aufgrund von Verunreinigungen des Rubidiumoxids wurden drei neue Verbindungen, die Silicium enthalten, gefunden und konnten strukturell charakterisiert werden. Wegen der ausgesprochen gut ausgebildeten Kristalle der Silicate, wurden diese bevorzugt aus dem Produktgemisch ausgesucht und vermessen.

Das charakteristische Strukturmerkmal in **Rb₇[SiO₄][VO₄]** sind isolierte [MO₄]-Tetraeder, mit M = Si bzw. V, welche statistisch im Verhältnis 2:3 bzw. 3:2 zwei kristallographische Lagen besetzen.

**Rb₇[SiO₄][VO₄]**

monoklin

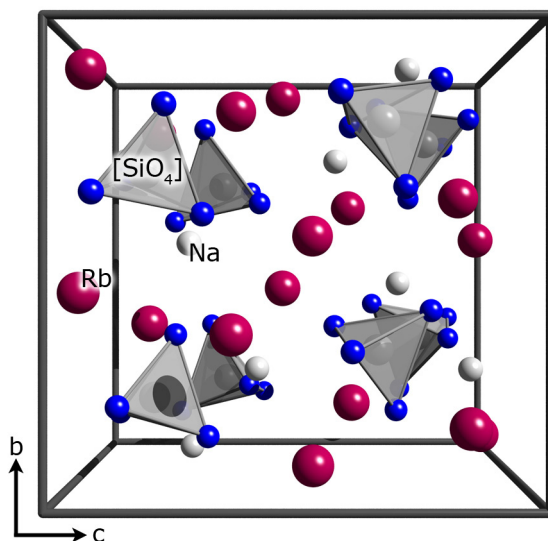
P2₁/c (Nr. 14)*a* = 637,6(1) pm*b* = 1039,7(1) pm*c* = 2076,8 (4) pm

β = 93,21(2) °

V = 1374,6(4) · 10⁶ pm³*Z* = 4

Mit **Rb₂Na₂[SiO₄]** wurde eine neue Verbindung des A₂B₂[CX₄]-Typs erhalten. Charakteristisches Strukturmerkmal sind tetraedrische [SiO₄]-Einheiten.

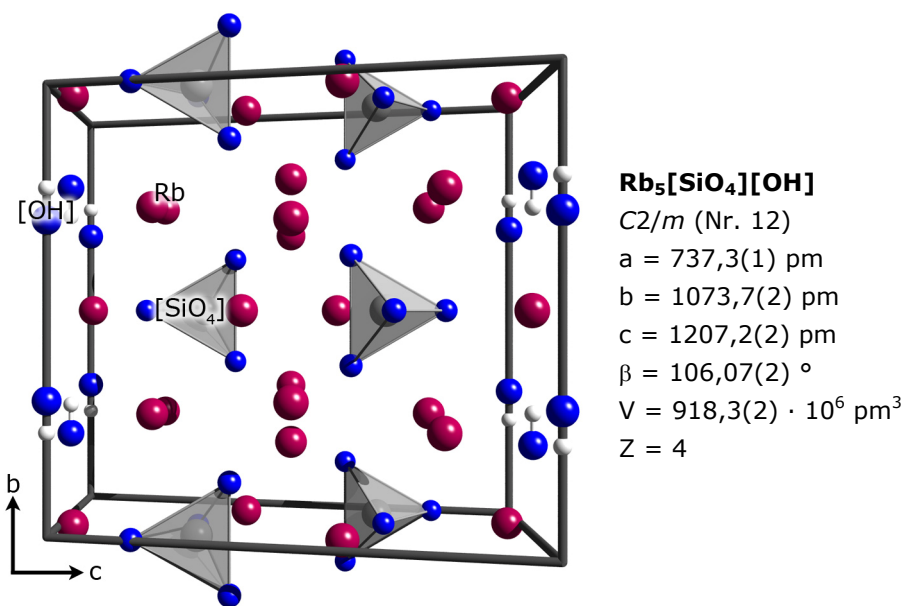
Es wurde ein Vergleich verschiedener Verbindungen des A₂B₂[CX₄]-Typs angestellt, unter dem Aspekt der unterschiedlichen Ionenradien-Verhältnisse. In allen Verbindungen sind die C-Kationen tetraedrisch von X-Anionen umgeben. Die Verknüpfungsmuster der [BX₄]-Einheiten mit ihresgleichen sind in allen bekannten Verbindungen ähnlich. Unterschiede werden vor allem in dem Verknüpfungsmuster der [BX₄]-Einheiten mit den [CX₄]-Einheiten deutlich. Die Ursache dafür liegt offensichtlich in der unterschiedlichen Größe der C- und B-Kationen. Mit **Rb₂Na₂[SiO₄]** wird ein neuer Strukturtyp hinzugefügt, welcher zusätzlich neben [B'X₄]- auch [B''X₅]-Einheiten aufweist.

**Rb₂Na₂[SiO₄]**

orthorhombisch

Pbca (Nr. 61)*a* = 983,20(7) pm*b* = 1092,26(6) pm*c* = 1113,04(8) pm*V* = 1195,3(1) · 10⁶ pm³*Z* = 8

Mit $\text{Rb}_5[\text{SiO}_4][\text{OH}]$ wurde ein neues *ortho*-Silicat-Hydroxid erhalten. Bei diesem Reaktionsansatz wurde Rb_2CO_3 als Mineralisator hinzu gegeben. Trotz vorheriger Trocknung enthielt das Carbonat offensichtlich noch Spuren von Feuchtigkeit, aus denen hier ein Hydroxid hervorging. Charakteristisches Strukturmerkmal sind tetraedrische $[\text{SiO}_4]$ -Einheiten und nicht koordinierende $[\text{OH}^-]$ -Ionen. Ein Vergleich mit anderen Verbindungen des Typs $\text{A}_5[\text{MX}_4][\text{X}]$ wurde angestellt. Die auffälligsten Unterschiede liegen in der ersten Koordinationssphäre der $[\text{MX}_4]$ -Einheiten sowie in der Gestalt der Koordinationspolyeder $[\text{XA}_6]$, um das nicht koordinierende Anion.



Die hier beschriebenen Silicate konnten bis jetzt nicht aus den binären Komponenten dargestellt werden. Eine Ursache ist in den unterschiedlichen Reaktionsumgebungen zu suchen. Da die Verbindungen aus Verunreinigungen hervorgingen, lagen sie im Reaktionsansatz lediglich in sehr geringer Konzentration vor. Es stellt sich die Frage, unter welchen Bedingungen eine gezielte Synthese dieser Silicate als Hauptprodukt möglich ist.

Von allen erhaltenen Verbindungen wurden vergleichende Betrachtungen zum Madelunganteil der Gitterenergie angestellt und somit das jeweilige Strukturmodell überprüft.

Von Niob konnten keine neuen Verbindungen charakterisiert werden. Das Produkt aus Reaktionen von Nb und CdO unter Anwesenheit von Na_2O , konnte

durch Vergleiche der gemessenen Pulverdiffraktogramme mit Diffraktogrammen einer Datenbank (STOE WinXPOW) als Na_3NbO_4 bzw. Na_5NbO_5 identifiziert werden. Das Produkt aus Reaktionen von Nb und CdO unter Anwesenheit von Rb_2O konnte bisher nicht charakterisiert werden.

Die Cadmium-Oxid-Route hat sich als erfolgreiches Synthesekonzept zur Darstellung alkalimetallreicher Übergangsmetalloxide bestätigt. Dass gewünschte, niedrige Oxidationsstufen nicht realisiert werden konnten, ist in der Anwesenheit großer Mengen Alkalimetalloxid zu suchen, welches offensichtlich ebenfalls Redoxreaktionen unter diesen Reaktionsbedingungen eingeht. Um dieses Phänomen weiter zu untersuchen wären Versuchsreihen bei niedrigeren Temperaturen sinnvoll. Die Alkalimetallcadmate sollten als Vorstufe bereits gezielt synthetisiert werden, um Nebenreaktionen von Alkalimetalloxid und Übergangsmetall weitgehend zu vermeiden.

6. Literatur

- [1] K. A. Müller and J. G. Bednorz, *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* **1987**, *84*, 4678.
- [2] M. K. Wu, J. R. Ashburn, C. J. Torng, P. H. Hor, R. L. Meng, L. Gao, Z. J. Huang, Y. Q. Wang and C. W. Chu, *Phys. Rev. Lett.* **1987**, *58*, 908.
- [3] J. B. Bates, N. J. Dudney, B. Neudecker, A. Ueda and C. D. Evans, *Solid States Ionics* **2000**, *135*, 33.
- [4] M. Bieringer, S. M. Moussa, L. D. Noailles, A. Burrows, C. J. Kiely, M. J. Rosseinsky and R. M. Ibberson, *Chem. Mat.* **2003**, *15*, 586.
- [5] Fraunhofer Gesellschaft zur Förderung der angewandten Forschung e.V. <http://www.oled-forschung.de/oleds/oled-lcd.html> **2004**.
- [6] A. Möller, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2005**, *631*, 1.
- [7] F. Bernhardt und R. Hoppe, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1993**, *619*, 969.
- [8] W. Burow, J. Birx, F. Bernhardt und R. Hoppe, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1993**, *619*, 923.
- [9] P. Amann und A. Möller, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2003**, *629*, 1643.
- [10] R. Baier, E. Seipp und R. Hoppe, *Monatsh. Chem.* **1987**, *118*, 677.
- [11] D. R. Lide (Editor-in-Chief), *HANDBOOK of CHEMISTRY and PHYSICS on CD-ROM Version 2004*, CRC Press LLC.
- [12] J. Hansing, *Dissertation Universität zu Köln* **1999**.
- [13] G.M. Sheldrick, SHELXS-97, Program for the Solution of Crystal Structures, Göttingen **1997**.
- [14] G.M. Sheldrick, SHELXL-97, Program for the Refinement of Crystal Structures, Göttingen **1997**.
- [15] STOE & Cie GmbH, Win XPOW 1.10, Darmstadt **2002**.
- [16] R. Hübenal, MAPLE 4.0, Gießen **1993**.
- [17] 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.
- [18] R. Hoppe, *Z. Kristallogr.* **1979**, *150*, 23.
- [19] R. D. Shannon, *Acta Cryst.* **1976**, *A32*, 751.
- [20] J. Weidlein, U. Müller und K. Dehnike, *Schwingungsspektroskopie*, 2. überarbeitete Auflage, Georg Thieme Verlage, Stuttgart, New York, **1988**.

- [21] K. Nakamoto, *Infrared and Raman Spectra of Inorganic and Coordination Compounds*, Third Edition, Wiley Interscience, John Wiley & Sons, New York, Chichester, Brisbane, Toronto, **1978**.
- [22] A. Klemenc, G. Ofner und H. Wirth, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1951**, 265, 221.
- [23] STOE & Cie GmbH, X-SHAPE 1.02, Crystal Optimisation for Numerical Absorption Correction, Darmstadt **1993**.
- [24] STOE & Cie GmbH, X-RED 1.08a, STOE Data Reduction Program, Darmstadt **1996**.
- [25] Crystal Impact GbR, Diamond 3.1d, Bonn, **2006**.
- [26] Persistence of Vision Raytracer Pty. Ltd., POV-Ray for Windows 3.6.1.icl.win32, **2004**.
- [27] T. Betz und R. Hoppe, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1983**, 500, 23 (LiReO₄).
- [28] A. Atzesdorfer und K.-J. Range, *Z. Naturforsch.* **1995**, 50, 1417 (NaReO₄).
- [29] B. Krebs and K. Hasse, *Acta Cryst.* **1976**, 32B, 1334 (KReO₄).
- [30] P. Rögner und K.-J. Range, *Z. Naturforsch.* **1993**, 48b, 233 (RbReO₄).
- [31] P. Rögner und K.-J. Range, *Z. Naturforsch.* **1993**, 48b, 685 (CsReO₄).
- [32] E. Vielhaber und R. Hoppe, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1992**, 610, 7.
- [33] T. Betz und R. Hoppe, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1984**, 512, 19; B. M. Sobotka, A.-V. Mudring und A. Möller, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2004**, 630, 2377.
- [34] A. Chrétien et G. Duquenoy, *Comptes Rendus des Seances* **1969**, 268, 509; M. Trömel und H. Dölling, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1975**, 411, 41.
- [35] C. T. Sims, C. M. Craighead and R. I. Jaffee, *J. Phys. Chem. Solids*, **1970**, 31, 1345 (Re).
- [36] M. S. Schriewer and W. Jeitschko, *J. Solid State Chem.* **1993**, 107, 1.
- [37] H. Dölling und M. Trömel, *Naturwiss.* **1973**, 60, 153.
- [38] M. Trömel und H. Dölling *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **1975**, 411, 41.
- [39] S. Alvarez and M. Llunell, *Dalton Trans.* **2000**, 3288.
- [40] E. J. Baran, G. Baud and J.-P. Besse, *Spectrochim. Acta* **1983**, 39A, 383.
- [41] K.-J. Range und A. Atzesdorfer, *Z. Naturforsch.* **1993**, 48b, 237.
- [42] F. C. Hawthorne and C. Calvo, *J. Solid State Chem.* **1977**, 22, 157.
- [43] K. Kato and E. Takayama, *Acta Cryst.* **1983**, C39, 1480.
- [44] B. G. Golovkin, L. V. Kristallov and M. V. Kruchinina, *Russ. J. Inorg. Chem. (Engl. Transl.)* **1995**, 40, 496.

-
- [45] M. G. Barker and A. J. Hooper, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1973**, 15, 1513.
- [46] G. Le Flem and R. Olazcuaga, *Bull. Soc. Chim. Fr.* **1968**, 7, 2769.
- [47] Y. Kanke, F. Izumi, Y. Morii, E. Akiba, S. Funahashi, K. Kato, M. Isobe, E. Takayama-Muromachi and Y. Uchida, *J. Solid State Chem.* **1994**, 112, 429.
- [48] A. Meetsma, J. L. de Boer, A. Damascelli, J. Jegoudez, A. Revcolevschi and T. T. M. Palstra, *Acta Cryst.* **1998**, C54, 1558.
- [49] K.M. Mishra, A.K. Lal and F.Z. Haque, *Solid State Ionics* **2004**, 167, 137.
- [50] H. Haas und M. Jansen, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2001**, 627, 1013.
- [51] P. Höhn und R. Kniep, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2002**, 628, 463.
- [52] P. Amann und A. Möller, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2003**, 629, 1643.
- [53] A. Möller, B. M. Sobotka, J. Baier und A. Freimuth, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2002**, 628, 2705.
- [54] P. Amann, V. Kataev and A. Möller, *J. Solid State Chem.* **2004**, 177, 2889.
- [55] P. Amann und A. Möller, *Z. Allg. Anorg. Chem.* **2002**, 628, 1756.
- [56] K. M. S. Etheredge, A. S. Gardberg and S.-J. Hwu, *Inorg. Chem.* **1996**, 35, 6358.
- [57] D. M. Wiench und M. Jansen, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1980**, 461, 101.
- [58] N. Arumugam, A. Hönnerscheid und M. Jansen, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2003**, 629, 939.
- [59] R. Enjalbert and J. Galy, *Acta Cryst.* **1986**, C42, 1467.
- [60] F. Marumo, M. Isobe and S.I. Iwai, *Acta Cryst.* **1974**, B30, 1628.
- [61] E. Zintl A. Harder und B. Dauth, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1931**, 198, 88.
- [62] H. Jacobs, J. Kockelkorn und Th. Tacke, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1985**, 531, 119.
- [63] T. Steiner, *Angew. Chem.* **2002**, 114, 50.
- [64] B. P. Hay, D. A. Dixon, J. C. Bryan and B. A. Moyer, *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, 124, 182.
- [65] F. D. Hardcastle and I. E. Wachs, *J. Phys. Chem.* **1991**, 95, 5031.
- [66] M. Rozenberg, A. Loewenschuss and Y. Marcus, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2000**, 2, 2699.
- [67] S. J. A. Pope and Y. D. West, *Spectrochim. Acta* **1995**, A 51, 2027.
- [68] M. Jansen, *Angew. Chem.* **1991**, 103, 1574.
- [69] D. Fischer und R. Hoppe, *J. Alloys Compd.* **1992**, 183, 187.

-
- [70] D. Fischer und R. Hoppe, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1992**, 618, 59.
- [71] G. Meyer und R. Hoppe, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1976**, 424, 249.
- [72] J. Kissel und R. Hoppe, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1990**, 587, 29.
- [73] C. Schneidersmann und R. Hoppe, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1991**, 605, 67.
- [74] D. Fischer und R. Hoppe, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1990**, 586, 106.
- [75] D. Fischer und R. Hoppe, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1992**, 590, 7.
- [76] R. Hoppe, E. Seipp, and R. Baier, *J. Solid State Chem.* **1988**, 72, 52.
- [77] F. Liebau, *Structural Chemistry of Silicates* **1985**, pp. 155-160. Berlin, Heidelberg: Springer-Verlag.
- [78] H. Sawada, R. Wang and A. W. Sleight, *J. Solid State Chem.* **1996**, 122, 148.
- [79] T.Q. Duc; R. D. Shannon, H.-Y. Chen, S. Iijima and W. H. Baur, *Acta Crystallogr.* **1979**, B35, 2479.
- [80] W. H. Baur, E. Halwax and H. Völlenkne, *Monatsh. Chem.* **1986**, 117, 793.
- [81] K. Bernet und R. Hoppe, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1990**, 589, 129.
- [82] R. Hoppe, K. Bernet und A. Möller, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2003**, 629, 1285.
- [83] R. D. Shannon and C. Calvo, *J. Solid State Chem.* **1973**, 6, 538; P. R. Olazcuaga, J. M. Reau, G. LeFlem and P. Hagenmuller, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1975**, 412, 271; G. Meyer und R. Hoppe, *Rev. Chim. Minér.* **1975**, 12, 454.
- [84] R. Hofmann, B. Nowitzki und R. Hoppe, *Z. Naturforsch.* **1985**, 40b, 1441.
- [85] K. Bernet, J. Kissel und R. Hoppe, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1991**, 593, 17.
- [86] R. Hofmann und R. Hoppe, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1988**, 560, 35.
- [87] J. Kissel und R. Hoppe, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1989**, 570, 109; J. Kissel und R. Hoppe, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1989**, 571, 113.
- [88] G. Frisch und C. Röhr, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2004**, 630, 1723.
- [89] G. Frisch und C. Röhr, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2005**, 631, 507.
- [90] R. Baier und R. Hoppe, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1987**, 551, 163.
- [91] F. Q. Huang and J. A. Ibers, *Inorg. Chem.* **2001**, 40, 2602.
- [92] J. Hofmann und R. Hoppe, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1991**, 605, 43.
- [93] W. Bronger, U. Hendriks und P. Müller, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1988**, 559, 95.
- [94] E. A. Axtell, J. H. Liao, Z. Pikramenou and M. G. Kanatzidis, *Chem.-Eur. J.* **1996**, 2, 656.
- [95] R. Hoppe und G. Wehrum, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1992**, 614, 38.

-
- [96] G. Wehrum und R. Hoppe, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1993**, 619, 149.
- [97] D. Yu. Pushcharovskii, O. V. Kudryavtseva, V. P. Ivanov, E. A. Pobedimskaya, N. V. Belov, *Doklady Akademii Nauk SSSR* **1974**, 217, 86; O. S. Filipenko, O. V. Dimitrova, L. O. Atovmyan, L. S. Leonova, *Kristallografiya* **1989**, 34, 1009.
- [98] K. Bernet, J. Kissel und R. Hoppe, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1991**, 593, 17.
- [99] R. Hofmann, B. Nowitzki und R. Hoppe, *Z. Naturforsch.* **1985**, 40b, 1441.
- [100] O. Kerp und A. Möller, *Z. Naturforsch.* **2006**, 61b, 833.
- [101] R. L. Schmid and J. Felsche, *Acta Cryst.* **1990**, C46, 1365.
- [102] O. Kerp und A. Möller, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2006**, 632, 1187.
- [103] A. Tennstedt und R. Kniep, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1995**, 621, 511.

Dank

An dieser Stelle möchte ich die Gelegenheit wahrnehmen und mich bei all jenen bedanken, die zum Gelingen dieser Arbeit beigetragen haben.

An erster Stelle gebührt mein herzlicher Dank meiner Doktormutter Frau Priv.-Doz. Dr. Angela Möller für die Auswahl des Themas sowie die unermüdliche Unterstützung in jeglicher Hinsicht. Ebenfalls gilt mein Dank Herrn Prof. Dr. Gerd Meyer, der mich bereits vor Beginn meiner Promotion mit der Anstellung als wissenschaftliche Hilfskraft unterstützte. Ebenso danke ich für die Bereitstellung der Geräte und Chemikalien, die ich während meiner Arbeit nutzen durfte.

Ich danke Ingrid Müller, Inge Simons, Dr. Ingo Pantenburg, Horst Schumacher und Peter Kliesen für die gewissenhafte Messung meiner zahlreichen Proben.

Dem ganzen Arbeitskreis danke ich für das gute Klima und die freundschaftliche und hilfsbereite Atmosphäre.

Meinen PraktikantInnen: Sabrina, Sonja, Stefan, Selly, Evelyn, Angi und Elisha danke ich für ihre tatkräftige Mithilfe, die anregenden Fragen und das selbstständige Arbeiten, das so manch überraschendes Ergebnis mit sich brachte ;-).

Bettina und ganz besonders Peter danke ich für die anfänglichen Hilfestellungen und das Lehren der festkörperchemischen Arbeitstechniken.

Meinen Laborkameraden Timo und Olli danke ich für das spitzen Arbeitsklima, die fruchtbaren Diskussionen und die Hilfe mit Rat und Tat.

Ferner danke ich Alex, Ulli, Olli, Timo und Jenny für ihre Hilfe bei der Durchsicht der Arbeit.

Mein besonderer Dank gilt meiner Familie: meiner Frau Alexandra, meiner Mutter, meiner Schwester Ulrike und allen Freunden, die mich während meines Studiums immer unterstützt haben. Ich danke ihnen für ihr Vertrauen und ihre Ermutigungen.

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 der Promotionsordnung sind mir bekannt. Die von mir vorgelegte Dissertation ist von Frau Priv.-Doz. Dr. Angela Möller betreut worden.

Köln, November 2006

Zur Wahrung der Priorität wurden Teile dieser Arbeit bereits publiziert:

ARTIKEL

Oliver Kerp, Angela Möller, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2005**, 631, 633.
Rb₇[SiO₄][VO₄]: ein Ortho-Silicat-Vanadat(V).

Oliver Kerp, Angela Möller, *Acta Cryst.* **2005**, E61, i146.
Dirubidium sodium manganate(V), Rb₂NaMnO₄.

Oliver Kerp, Angela Möller, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2006**, 632, 1187.
Synthesis and Characterization of Na₅[VO₄][O] and Na₄[VO₄][OH].

Oliver Kerp, Angela Möller, *Acta Cryst.* **2006**, E62, i204.
Rubidium sodotricadmate, Rb[NaCd₃O₄].

Oliver Kerp, Angela Möller, *Z. Naturforsch.* **2006**, 61b, 833.
Ein neuer Vertreter des A₂B₂CX₄-Typs: Rb₂Na₂SiO₄.

Oliver Kerp, Angela Möller, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2007**, 633, 132.
An Ortho-silicate-hydroxide: Rb₅[SiO₄][OH].

POSTERPRÄSENTATIONEN

Oliver Kerp, Angela Möller, *Z. Krist.* **2005**, *Suppl. Iss. 22*, 159.
Zur Kristallstruktur von $\text{Na}_2\text{Rb}_2[\text{SiO}_4]$.

Gemeinsame Jahrestagung der DGK, DGKK und NKK-ÖAW. Köln, Februar/März 2005.

Oliver Kerp, Angela Möller
*Synthese, Strukturen sowie spektroskopische und thermoanalytische
Charakterisierung von $\text{Na}_5[\text{VO}_4]\text{O}$ und $\text{Na}_4[\text{VO}_4]\text{OH}$.*

Jahrestagung der GDCh. Düsseldorf, September 2005

Oliver Kerp, Angela Möller, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2006**, 632, 2139.
Zur Strukturchemie von Rb_3ReO_5 und $\text{Rb}_3\text{NaRe}_2\text{O}_9$

13. Vortragstagung der GDCh Fachgruppe Festkörperchemie und Materialforschung,
Aachen, September 2006

Einzelheiten zu den Kristallstrukturbestimmungen dieser Arbeiten können beim
Fachinformationszentrum Karlsruhe (76344 Eggenstein-Leopoldshafen; Fax: +49
(7247) 808 666; email: crysdata@fiz-karlsruhe.de), unter Angabe folgender
ICSD-Nummern angefordert werden:

$\text{Rb}_7[\text{SiO}_4][\text{VO}_4]$	414542
$\text{Na}_5[\text{VO}_4][\text{O}]$	416170
$\text{Na}_4[\text{VO}_4][\text{OH}]$	416171
$\text{Rb}_2\text{Na}_2[\text{SiO}_4]$	416328
$\text{Rb}_5[\text{SiO}_4][\text{OH}]$	417054

LEBENS LAUF



zu meiner Person

Oliver Kerp

Geboren am 22. August 1972 in Brühl

Familienstand: verheiratet

SCHUL-/AUSBILDUNG

Juli 2004 bis
Januar 2007

Promotion am Institut für Anorganische Chemie der
Universität zu Köln (*Priv.-Doz. Dr. Angela Möller*)

Thema: "Neue Beiträge zur Chemie der alkalimetall-
reichen Oxide ausgewählter Übergangs-
metalle sowie des Siliciums"

Mitarbeiter im Sonderforschungsbereich 608:
"Komplexe Übergangsmetallverbindungen mit Spin- und
Ladungsfreiheitsgraden und Unordnung"

Juni-Dez. 2003

Diplomarbeit im Arbeitskreis von *Prof. Dr. Lars
Wesemann* an der Universität zu Köln

Thema: "Elektrophile Substitution am Stanna-closo-
dodecaborat"

Mai 2003

Diplomprüfungen

Okt. 1998

Diplomvorprüfungen

seit Okt. 1993

Chemiestudium an der Universität zu Köln

1992 bis 1993

Wehrdienst: 3./Pionierbataillon 320, Koblenz

1983 bis 1992

Erzbischöfliches St.-Ursula-Gymnasium Brühl

1979 bis 1983

Katholische Grundschule Brühl-Vochem

TÄTIGKEITEN UND ERFAHRUNGEN

Jan. 2000 bis März 2002		Forschungsassistent von Herrn <i>Prof. Dr. Lars Wesemann</i> (Studentische Hilfskraft).
Jan.- Juni 2004		Wissenschaftlicher Mitarbeiter am Institut für Anorganische Chemie der Universität zu Köln
Juni-Juli	1999	Werkstudent bei der <i>Degussa-Hüls AG</i> , Werk Wesseling (Füllstofflabor), Probenahme und Analytik
Juli-Aug.	1998	Werkstudent bei der <i>Elenac GmbH</i> , Werk Wesseling (QM-Labor), Analytik
Febr.-April	1998	
Aug.-Sept.	1997	
Febr.-April	1997	Werkstudent bei der <i>ROW GmbH</i> , Wesseling (QM-Labor), Probenahme im gesamten Werk,
Aug.-Sept.	1996	Erfassung und Vorbereitung der Proben, Analytik
Febr.-März	1996	
Juli-Sept.	1995	

Köln, November 2006