

**Synthese, Charakterisierung und Bildungsprinzipien  
von sauren und neutralen  
Oxoselenaten(IV) und Oxoselenat(IV)-hydraten**

DISSERTATION

zur Erlangung des Grades eines Doktors  
der Naturwissenschaften

vorgelegt von

**Dipl.-Chem. Dieter Schmitz**

aus Siegen

eingereicht beim Fachbereich 8  
der Universität Siegen

Siegen 2001

Berichtersteller:

Prof. Dr. B. Engelen

Prof. Dr. H. J. Deiseroth

Tag der mündlichen Prüfung:

21.12.2001

## Synthesis, characterization and principles of formation of acid and neutral oxoselenates(IV) and oxoselenate(IV) hydrates

### Abstract

Preparation and characterization, the structural chemistry as well as the thermal decomposition/dehydration of oxoselenates(IV) of monovalent and bivalent metals are presented. For preparation, a modified gradient technique ( $\Delta T$  method) in aqueous media was used.

The characterization of the compounds has been performed by means of scanning electron microscopy (imaging, EDX, WDX), vibrational (IR, Raman), impedance and VIS-remission spectroscopy, x-ray diffraction (XPD, XSD), thermal analysis (TG/DTA, DSC), and magnetic measurements. Eight of the presented oxoselenates(IV) crystallize in new structure types, five are isotopic to known compounds and another five are representatives of the hitherto unknown  $KM^{II}(HSeO_3)_3$  ( $M^{II} = Mg, Mn, Co, Ni, Zn$ ) type. An unusual frequentness of acentric structure types was found for oxoselenate(IV)-chlorides. In the case of the acid compound  $Li_2Co^{II}Co^{III}(HSeO_3)_4Cl_3 \cdot 10H_2O$ ,  $[Cl(H_2O)_6]^-$  octahedra have been observed for the first time.

1D displacement anomalies of trigonal-planar configured water molecules of crystallization have been observed also in the coordination of differently sized, low valent cations. Therefore, the "polarization power" of small, high-valent cations may be disfavoured as main account for this phenomenon, known as structural instability of crystal water molecules. Especially the observation of a 2D displacement anomaly observed in case of the *quasi*-linear configured crystal water molecules Ow2 of  $Na_2Zn_2(SeO_3)_3 \cdot 3H_2O$  points to a fundamental impact of geometrical effects.

The oxygen linked cation topologies as well as the hydrogen bonded anionic partial structures of all known oxochalcogenates(IV) (ICSD data base) were analyzed for (i) the dimensionality of the linking and (ii) the presence of recurrent structural motifs. A general principle of formation as well as a model of pre-organized species was derived, which may serve as the general basis of further experimental and theoretical works in the field of the complex processes of nucleation and crystal growth in aqueous solutions.

**Keywords:** Oxoselenates(IV), selenites, hydrates, IR/Raman spectroscopy, cation topologies, anionic partial structures, dehydration, principle of formation, crystal structure, non-merohedric twinning, structural instability of crystal water molecules.

## Kurz-Zusammenfassung

Die vorliegende Arbeit befasst sich mit der Synthese und Charakterisierung, der Strukturchemie sowie dem Entwässerungsverhalten von Oxoselenaten(IV) ein- und zweiwertiger Metalle. Die Darstellung der Proben erfolgte mit einem modifizierten Gradientenverfahren durch Kristallisation aus wässrigen Lösungen.

Zur Charakterisierung der Verbindungen wurden rasterelektronenmikroskopische (Mikroskopie, EDX, WDX), schwingungs- (IR, Raman), impedanz- und remissionsspektroskopische, röntgenographische (Einkristallstrukturanalyse, Pulverdiffraktometrie), thermoanalytische (DSC, TG/DTA) und magnetische Untersuchungen durchgeführt. Acht der hier vorgestellten Oxoselenate(IV) kristallisieren in jeweils neuen Strukturtypen, fünf Verbindungen sind isotyp zu bereits bekannten Strukturen, und fünf weitere sind Vertreter der erstmals dargestellten und charakterisierten Verbindungen des Typs  $\text{KM}^{\text{II}}(\text{HSeO}_3)_3$  ( $\text{M}^{\text{II}} = \text{Mg, Mn, Co, Ni, Zn}$ ). Für die Oxoselenat(IV)-chloride konnte eine Häufung azentrischer Strukturtypen festgestellt werden. In der sauren, gemischtvalenten Verbindung  $\text{Li}_2\text{Co}^{\text{II}}\text{Co}^{\text{III}}(\text{HSeO}_3)_4\text{Cl}_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$  wurden erstmalig  $[\text{Cl}(\text{H}_2\text{O})_6]^-$ -Oktaeder im Festkörper beobachtet.

Die bisher nur in Verbindungen mit kleinen und/oder hochgeladenen Kationen festgestellten 1D Auslenkungsanomalien trigonal-planar konfigurierter Kristallwassermoleküle tritt auch bei großen, niedrig geladenen Kationen auf, was das Polarisationsvermögen kleiner, hochgeladener Kationen als einzige Ursache dieser als „strukturelle Kristallwassermolekül-Instabilität“ bekannten Anomalie ausschließt. Insbesondere die Beobachtung der 2D Anomalie des *quasi*-linear konfigurierten Kristallwassermoleküls Ow2 von  $\text{Na}_2\text{Zn}_2(\text{SeO}_3)_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  legt den maßgeblichen Einfluss geometrischer Effekte nahe.

Durch eine systematische Analyse der oxoverbrückten Kationentopologien und H-verbrückten Anionenteilstrukturen von Oxochalkogenaten(IV) hinsichtlich der Dimensionalität der Verknüpfung und wiederkehrender Baugruppen konnten allgemeine Bildungsprinzipien abgeleitet und ein Modell präorganisierter Spezies entwickelt werden, die als Grundlage weiterführender experimenteller und theoretischer Arbeiten zu den komplexen Vorgängen der Keimbildung und Kristallisation in Lösung dienen können.

**Stichwörter:** Oxoselenate(IV), Selenite, Hydrate, IR, Raman, Kationentopologien, Anionenteilstrukturen, Entwässerung, Bildungsprinzipien, Kristallstruktur, nicht-mercedrische Zwillinge, strukturelle Instabilität.

Die vorliegende Arbeit wurde in der Zeit von Juli 1999 bis November 2001 im Fachbereich 8 der Universität Siegen unter Leitung von Herrn Prof. Dr. B. Engelen angefertigt.

Mein ganz besonderer Dank gilt meinem Lehrer Herrn Prof. Dr. B. Engelen für die interessante Themenstellung, seine großzügige Unterstützung und das hohe Maß an Freiheit, die hilfreichen Diskussionen und Anregungen sowie sein stetes Interesse am Fortgang und erfolgreichen Abschluss dieser Arbeit.

Mein besonderer Dank gilt Herrn Prof. Dr. H.J. Deiseroth, Herrn Prof. Dr. H.D. Lutz und Herrn Prof. Dr. H. Häuseler für die Bereitstellung des röntgenographischen, schwingungsspektroskopischen, impedanzspektroskopischen und thermoanalytischen Instrumentariums sowie zahlreichen Anregungen und Diskussionen.

Mein Dank gilt auch Herrn Prof. Dr. A. Pfitzner für die Hilfsbereitschaft und Diskussionen in Fragen der Strukturanalyse.

Ferner spreche ich meinen Dank an meine Kollegen Herrn Dr. M. Panthöfer, Herrn Dipl.-Chem. E. Neumann, Herrn M. Wagener und Herrn M. Otto für zahlreiche Diskussionen und die stets freundschaftliche Zusammenarbeit sowie an Frau R. Moos und Frau Dr. V. Koleva (Universität Sofia, Bulgarien) aus.

Für die Durchführung und die Unterstützung bei den magnetischen Messungen wie auch der Aufzeichnung der Elektronenspektren danke ich Herrn Prof. Dr. R. Glaum sowie Herrn Dipl.-Chem. K. Maass (Universität Gießen / jetzt Universität Bonn).

Frau M.Sc. M. Botova, Frau J. Herrmann, Frau R. Stötzel und Frau Dipl.-Chem. S. Reiser sowie Herrn Dipl.-Chem. T. Zaiss danke ich für ihre Hilfe bei der Aufzeichnung der TT-IR- und Raman-Spektren sowie der impedanzspektroskopischen, thermoanalytischen und REM-Untersuchungen.

Herrn Dipl.-Ing. W. Büdenbender danke ich für Ratschläge und Lösungshilfen bei technischen Problemen.

Allen nicht namentlich aufgeführten Mitarbeitern danke für die gute Zusammenarbeit.

Meine tiefe Verehrung gilt meiner Familie und meiner Verlobten, deren aufopfernde Unterstützung mein Studium und diese Arbeit erst ermöglicht hat.

## Inhaltsverzeichnis

<b>1</b>	<b>Einleitung und Problemstellung</b>	<b>1</b>
<b>2</b>	<b>Apparatives und Experimentelles</b>	<b>3</b>
2.1	Darstellung und Reagenzien	3
2.2	Analytische, physikochemische und strukturelle Charakterisierung	6
2.2.1	Rasterelektronenmikroskopie	6
2.2.2	Thermoanalytische Untersuchungen	7
2.2.3	Schwingungsspektroskopische Untersuchungen	8
2.2.3.1	Infrarotspektroskopie (MIR; RT und TT)	8
2.2.3.2	Ramanspektroskopie (MIR; RT, TT)	8
2.2.4	Leitfähigkeitsmessungen	9
2.2.5	Röntgenographische Untersuchungen	9
2.2.5.1	Röntgenbeugung an polykristallinen Proben	9
2.2.5.2	Kristallstrukturanalyse mittels Rietveld-Verfahren	10
2.2.5.3	Röntgenbeugung an einkristallinen Proben	10
2.2.5.3.1	Vierkreisdiffraktometer-Messungen (Szintillationszähler)	10
2.2.5.3.2	STOE-IPDS-Einkreisdiffraktometer-Messungen (Flächendetektor)	11
2.2.6	Magnetische Messungen	11
2.2.7	Remissionspektren	13
<b>3</b>	<b>Neutrale und saure quasi-ternäre Oxoselenate(IV)</b>	<b>14</b>
3.1	Strukturchemisches Umfeld quasi-ternärer Oxoselenate(IV)	14
3.1.1	Eigenschaftsrelevante strukturchemische Besonderheiten saurer, neutraler und basischer Oxoselenate(IV)	15
3.2	Dinatrium-dizink-tris(oxoselenat(IV))-trihydrat	18
3.2.1	Schwingungsspektroskopische Untersuchungen	19
3.2.2	Geometrische Vorüberlegungen und H-verbrückte Anionenteilstruktur	21
3.2.2.1	Geometrische Vorüberlegungen	21
3.2.2.2	Anionenteilstruktur und H-Brückensystem	22
3.2.3	Kristallstrukturanalyse	23
3.2.3.1	Untersuchungen von Kristallbau-/Mehrlingsfehlern	23
3.2.3.2	Raum- und Tieftemperaturmessungen, nichtharmonische Verfeinerung	24
3.2.3.2.1	Raumtemperatur (Splitmodell)	27
3.2.3.2.2	Tieftemperatur-Strukturmodell	28
3.3	Strukturelle Instabilitäten von Kristallwassermolekülen - Schlussbetrachtung	31
3.4	Dikalium-trizink-tetrakis(oxoselenat(IV))-dihydrat	34
3.4.1	Präparation	34
3.4.2	Thermoanalytische Untersuchungen	35
3.4.2.1	DSC-Untersuchung	35
3.4.2.2	TG/-DTA-Untersuchung	35
3.4.3	Schwingungsspektroskopische Untersuchungen	36
3.4.3.1	Schwingungsabzählung	36
3.4.3.2	IR-Absorptionsspektren	37
3.4.4	Röntgeneinkristalluntersuchungen	39
3.4.5	Kristallstruktur	41
3.4.5.1	Wasserstoffbrücken und Anionenteilstruktur	45

3.5	Dikalium-trizink-tetrakis(oxoselenat(IV)).....	47
3.5.1	<i>Präparation</i> .....	47
3.5.2	<i>Thermoanalytische Untersuchungen</i> .....	48
3.5.3	<i>Schwingungsspektroskopische Untersuchungen</i> .....	48
3.5.3.1	Schwingungsabzählung.....	48
3.5.3.2	IR-Absorptionsspektren.....	48
3.5.3.3	FT-Raman-Spektrum.....	50
3.5.4	<i>Röntgeneinkristallstrukturanalyse</i> .....	51
3.5.5	<i>Kristallstruktur</i> .....	52
3.6	Natrium-kalium-trizink-tetrakis(oxoselenat(IV))-monohydrat.....	57
3.6.1	<i>Präparation</i> .....	57
3.6.2	<i>Thermoanalytische Untersuchungen</i> .....	58
3.6.2.1	DSC-Untersuchung.....	58
3.6.2.2	TG/-DTA-Untersuchung.....	58
3.6.3	<i>Schwingungsspektroskopische Untersuchungen</i> .....	60
3.6.3.1	Schwingungsabzählung.....	60
3.6.3.2	IR-Absorptionsspektren.....	60
3.6.3.3	FT-Raman-Spektrum.....	61
3.6.4	<i>Röntgeneinkristallstrukturanalyse</i> .....	62
3.6.5	<i>Kristallstruktur</i> .....	65
3.6.5.1	Wasserstoffbrückensystem und Anionenteilstruktur.....	67
3.6.6	<i>Gemeinsame Bauprinzipien von <math>\text{NaKZn}_3(\text{SeO}_3)_4\text{H}_2\text{O}</math> und <math>\text{Na}_2\text{Zn}_3(\text{SeO}_3)_4\cdot 2\text{H}_2\text{O}</math></i> .....	68
3.7	Bildungsprinzipien und oxoverbrückte Kationentopologien neutraler <i>quasi</i> -ternärer- $\text{M}^{\text{I}}\text{M}^{\text{II}}$ -Oxoselenate(IV).....	70
3.7.1	<i>Allgemeines</i> .....	70
3.7.2	<i>Kationentopologie</i> .....	71
3.7.3	<i>Topologien von oxoverbrückten Alkalimetallionen in Oxochalkogenaten(IV)</i> .....	72
3.7.4	<i>Kationentopologien in Verbindungen des Typs <math>\text{K}_2\text{M}_y^{\text{II}}(\text{SeO}_3)_{y+1}</math></i> .....	73
3.8	Tricalcium-zink-tetrakis(oxoselenat(IV)).....	77
3.8.1	<i>Präparation</i> .....	77
3.8.2	<i>Thermoanalytische Untersuchungen</i> .....	78
3.8.3	<i>Schwingungsspektroskopische Untersuchungen</i> .....	78
3.8.3.1	Schwingungsabzählung.....	78
3.8.3.2	IR-Absorptionsspektrum.....	78
3.8.3.3	FT-Ramanspektrum.....	79
3.8.4	<i>Röntgeneinkristallstrukturanalyse</i> .....	80
3.8.5	<i>Kristallstruktur</i> .....	82
3.9	Kalium- $\text{M}^{\text{II}}$ -tris(hydrogenoxoselenate(IV)).....	85
3.9.1	<i>Präparation</i> .....	85
3.9.2	<i>Thermoanalytische Untersuchungen</i> .....	86
3.9.2.1	DSC-Untersuchung.....	86
3.9.2.2	TG/-DTA-Untersuchung.....	86
3.9.3	<i>Schwingungsspektroskopische Untersuchungen</i> .....	89
3.9.3.1	Schwingungsabzählung.....	89
3.9.3.2	IR-Absorptionsspektren.....	89
3.9.3.3	FT-Ramanspektren.....	94
3.9.4	<i>Pulverröntgenographische Untersuchungen</i> .....	95

3.9.5	<i>Röntgeneinkristallstrukturanalyse</i> .....	97
3.9.6	<i>Kristallstruktur</i> .....	100
<b>4</b>	<b>Neutrale quasi-binäre Oxoselenate(IV)</b> .....	<b>103</b>
4.1	Tetra-(Lithium-oxoselenat(IV))-trihydrat.....	103
4.1.1	<i>Präparation</i> .....	103
4.1.2	<i>Thermoanalytische Untersuchungen</i> .....	104
4.1.2.1	DSC-Untersuchungen.....	104
4.1.2.2	TG/DTA-Untersuchungen.....	104
4.1.3	<i>Schwingungsspektroskopische Untersuchungen</i> .....	106
4.1.3.1	Schwingungsabzählung.....	106
4.1.3.2	IR-Absorptionsspektren.....	106
4.1.3.3	FT-Raman-Spektrum.....	108
4.1.4	<i>Röntgeneinkristallstrukturanalyse</i> .....	109
4.1.5	<i>Kristallstruktur</i> .....	111
4.1.5.1	Wasserstoffbrückensystem und Anionenteilstruktur.....	113
4.2	Tetramanganoxoselenat(IV)-trihydrat.....	115
4.2.1	<i>Präparation</i> .....	115
4.2.2	<i>Thermoanalytische Untersuchungen</i> .....	116
4.2.2.1	DSC-Untersuchung.....	116
4.2.2.2	TG/-DTA-Untersuchung.....	116
4.2.3	<i>Schwingungsspektroskopische Untersuchungen</i> .....	117
4.2.3.1	Schwingungsabzählung.....	117
4.2.3.2	IR-Absorptionsspektren.....	118
4.2.3.3	FT-Raman-Spektren.....	120
4.2.4	<i>Röntgeneinkristallstrukturanalyse</i> .....	121
4.2.5	<i>Kristallstruktur</i> .....	125
4.2.5.1	Wasserstoffbrücken und Anionenteilstruktur.....	128
4.2.6	<i>Magnetische Messungen und Remissionsspektren</i> .....	130
4.2.6.1	Magnetische Untersuchungen an $4\text{MnSeO}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ und $\text{MnSeO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ .....	131
4.2.6.2	Remissionsspektren.....	132
4.3	$\alpha$ -Mangan-oxoselenat(IV)-dihydrat.....	134
4.3.1	<i>Präparation</i> .....	134
4.3.2	<i>Thermoanalytische Untersuchungen</i> .....	134
4.3.2.1	DSC-Untersuchung.....	134
4.3.2.2	TG/-DTA-Untersuchung.....	135
4.3.3	<i>Schwingungsspektroskopische Untersuchungen</i> .....	137
4.3.3.1	Schwingungsabzählung.....	137
4.3.3.2	IR-Absorptionsspektren.....	137
4.3.4	<i>Impedanzspektroskopische Untersuchungen</i> .....	140
4.3.5	<i>Röntgeneinkristallstrukturanalyse</i> .....	140
4.3.6	<i>Kristallstruktur</i> .....	142
4.3.6.1	Wasserstoffbrücken und Anionenteilstruktur.....	143
4.4	$\beta$ -Mangan-oxoselenat(IV)-dihydrat.....	145
4.4.1	<i>Präparation</i> .....	145
4.4.2	<i>Röntgeneinkristallstrukturanalyse</i> .....	145
4.4.3	<i>Kristallstruktur</i> .....	147
4.4.3.1	Wasserstoffbrücken und Anionenteilstruktur.....	149

4.4.4	Vergleich von $\alpha$ - und $\beta$ - $MnSeO_3 \cdot 2H_2O$ .....	151
4.5	Strontiumoxoselenat(IV)-monohydrat.....	154
4.5.1	Präparation.....	155
4.5.2	Thermoanalytische Untersuchungen.....	155
4.5.2.1	DSC-Untersuchung.....	155
4.5.2.2	TG/-DTA-Untersuchung.....	155
4.5.3	Schwingungsspektroskopische Untersuchungen.....	157
4.5.3.1	Schwingungsabzählung.....	157
4.5.3.2	IR-Absorptionsspektren.....	157
4.5.3.3	FT-Raman-Spektrum.....	158
4.5.4	Röntgeneinkristalluntersuchungen.....	159
4.5.5	Kristallstruktur.....	161
4.5.5.1	Wasserstoff-Brückensystem und Anionenteilstruktur.....	162
4.5.5.2	Kationenteilstruktur.....	163
<b>5</b>	<b>Neutrale und saure Oxoselenat(IV)-chloride.....</b>	<b>164</b>
5.1	Kalium-dicadmium-bis(oxoselenat(IV))-chlorid-dihydrat.....	164
5.1.1	Präparation.....	164
5.1.2	Schwingungsspektroskopische Untersuchungen.....	165
5.1.2.1	Schwingungsabzählung.....	165
5.1.2.2	IR-Absorptionsspektren.....	165
5.1.2.3	FT-Ramanspektrum.....	167
5.1.3	Pulverröntgenographische Untersuchungen.....	168
5.1.4	Röntgeneinkristallstrukturanalyse.....	169
5.1.5	Kristallstruktur.....	172
5.1.5.1	Wasserstoffbrücken und Anionenteilstruktur.....	174
5.2	Trikalium-tricalcium-tris(carbonato)-oxoselenat(IV)-chlorid.....	176
5.2.1	Präparation.....	176
5.2.2	Thermoanalytische Untersuchungen.....	178
5.2.3	Schwingungsspektroskopische Untersuchungen.....	178
5.2.3.1	Schwingungsabzählung.....	178
5.2.3.2	IR-Absorptionsspektren.....	178
5.2.3.3	FT-Raman-Spektrum.....	180
5.2.4	Röntgeneinkristallstrukturanalyse.....	181
5.2.5	Kristallstruktur.....	183
5.3	Dikalium-cobalt-bis(hydrogenoxoselenat(IV))-dichlorid-dihydrat.....	187
5.3.1	Präparation.....	187
5.3.2	Thermoanalytische Untersuchungen.....	187
5.3.2.1	TT-DSC-Untersuchung.....	187
5.3.2.2	TG/-DTA-Untersuchung.....	187
5.3.3	Schwingungsspektroskopische Untersuchungen.....	189
5.3.3.1	Schwingungsabzählung.....	189
5.3.3.2	IR-Absorptionsspektren.....	189
5.3.3.3	FT-Raman-Spektren.....	191
5.3.4	Röntgeneinkristallstrukturanalyse.....	192
5.3.5	Kristallstruktur.....	194
5.3.5.1	Wasserstoffbrücken und Anionenteilstruktur.....	196

5.4	Lithium-cobalt(II)-cobalt(III)-trichloro-tetrakis(hydrogensoxoselenat(IV))- dekahydrat.....	198
5.4.1	Präparation.....	198
5.4.2	Schwingungsspektroskopische Untersuchungen.....	199
5.4.2.1	Schwingungsabzählung.....	199
5.4.2.2	IR-Absorptionsspektrum.....	200
5.4.3	Röntgeneinkristallstrukturanalyse.....	202
5.4.4	Kristallstruktur.....	206
<b>6</b>	<b>Acetathydrate zweiwertiger Metalle .....</b>	<b>211</b>
6.1	Hexaacetato-tetraaqua-trimangan(II)-dihydrat, Mangan(II)acetat-dihydrat.....	212
6.1.1	Rasterelektronenmikroskopische Untersuchungen.....	212
6.1.2	Thermoanalytische Untersuchungen.....	212
6.1.2.1	DSC-Untersuchung.....	212
6.1.2.2	TG/-DTA-Untersuchung.....	213
6.1.3	Schwingungsspektroskopische Untersuchungen.....	214
6.1.3.1	Schwingungsabzählung.....	214
6.1.3.2	IR-Absorptionsspektren.....	214
6.1.4	Pulverröntgenographische Untersuchungen.....	218
6.1.5	Röntgeneinkristallstrukturanalyse.....	218
6.1.6	Kristallstruktur.....	221
6.1.6.1	Wasserstoffbrücken und Anionenteilstruktur.....	223
6.2	Mangan-Zink-tetraacetat-dihydrat.....	225
<b>7</b>	<b>H-verbrückte Anionenteilstrukturen in neutralen und basischen Oxochalkogenat(IV)-hydraten.....</b>	<b>226</b>
7.1	Vorgehen.....	226
7.2	Ergebnis.....	226
7.2.1	0D Anionenteilstrukturen.....	228
7.2.2	1D Anionenteilstrukturen.....	231
7.2.3	2D und 3D Anionenteilstrukturen.....	234
7.2.4	Zentrosymmetrie und Abschlussbetrachtung.....	235
<b>8</b>	<b>Service-Kristallstrukturanalysen .....</b>	<b>237</b>
8.1	3,5-Dimethyl-2,4,6-Trimethyltetrahydropyran-2,4-diol (AP1).....	237
8.1.1	Kristallstrukturanalyse.....	237
8.1.2	Diskussion.....	239
8.2	Arsen(III)-tris-dithiocarbamate.....	241
8.2.1	Kristallstrukturanalyse.....	242
8.2.2	Diskussion.....	245
<b>9</b>	<b>Zusammenfassung .....</b>	<b>250</b>
<b>10</b>	<b>Literaturverzeichnis .....</b>	<b>255</b>
<b>11</b>	<b>Anhang.....</b>	<b>269</b>
11.1	Abkürzungen.....	269
11.2	Definitionen.....	270
11.3	Abbildungen.....	271
11.4	Tabellen.....	274

11.5 Publikationen, Tagungsbeiträge.....306

## 1 Einleitung und Problemstellung

Saure und neutrale Oxosalze und Oxosalzhydrate der vierwertigen Chalkogene sind aufgrund der großen Dipolmomente der in diesen Verbindungen auftretenden trigonal-pyramidalen Oxo- und Hydrogenoxochalkogenat(IV)-Anionen als ferroische Funktionsmaterialien von ausgesprochen hohem materialwissenschaftlichem Interesse [1 - 5].

Die Eignung saurer Salze wie z.B.  $\text{KH}_2\text{PO}_4$  (KDP, [4, 6, 7]),  $\text{M}^{\text{I}}\text{HSeO}_3 \cdot \text{H}_2\text{SeO}_3$  [8 - 10] oder Triglycinsulfat (TGS, [11]) als Frequenzverdoppler, IR-Detektoren oder elektrooptische Bauelemente einerseits und die ungewöhnliche große Zahl azentrisch kristallisierender Verbindungen des Typs  $\text{MXO}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$  ( $X = \text{S, Se, Te}$ ) andererseits gaben Anlass zu umfassenden, systematischen Untersuchungen zur Darstellung und strukturanalytischen, schwingungsspektroskopischen und thermoanalytischen Charakterisierung der in den Systemen  $\text{MO-XO}_2\text{-H}_2\text{O}$  ( $X = \text{S, Se, Te}$ ) und  $\text{MO-P}_2\text{O}_3\text{-H}_2\text{O}$  kristallisierenden Verbindungen [10, 12 - 31]. Das Auftreten und die Transformation von AB- und ABC-Bandensystemen im Bereich der OH-Streckschwingungen der Hydroxylgruppen dieser Verbindungen und ihre determinierenden Beziehungen zu den o.g. funktionalen Eigenschaften waren dabei von besonderem Interesse [15, 21 - 26]. Die Polarität der trigonal-pyramidalen Oxoanionen und die Minimierung repulsiver Dipol-Dipol-Wechselwirkungen zwischen den H-verbrückten polaren Baugruppen konnten dabei als Ursache der in diesen kristallinen Festkörpern auftretenden Pseudosymmetrie- und Fehlordnungsphänomene identifiziert werden [12, 16, 17, 28 - 31] und ermöglichten die Ableitung allgemeiner Bildungsprinzipien [16, 17].

Darüber hinaus wurden in jüngster Zeit im System  $\text{M}_2^{\text{I}}\text{SeO}_3\text{-M}^{\text{II}}\text{SeO}_3\text{-H}_2\text{O}$  Funktionsmaterialien mit mikroporösen, tubularen und/oder eindimensional kettenförmigen Strukturelementen beschrieben [10, 32 - 37]. Wegen der damit verbundenen, z.T. anisotropen funktionalen Eigenschaften, wie Ionenaustausch und/oder Ionen- bzw. Protonenleitung und der magnetischen Eigenschaften gemischtvalenter Spezies, sind auch diese Verbindungen materialwissenschaftlich interessant [10, 32 - 37 und dort zitierte Literatur].

Durch ein modifiziertes Gradientenverfahren [18, 38, 39] anstelle der üblicherweise eingesetzten Hydrothermalsynthese [10] konnte in eigenen Vorarbeiten [18] ein neuer präparativer Zugang zu den Verbindungen dieses Systems eröffnet werden.

Ein wesentlicher Schwerpunkt dieser Arbeit sollte der Einsatz dieses Verfahrens zur Darstellung gemischt-kationischer und/oder -anionischer Oxoselenate(IV) sein, ggf. durch Varia-

tion der Syntheseparameter im Allgemeinen und des Chemismus und der Ionenstärke der Trennschichtmaterialien im Besonderen.

Die so erhaltenen neuen Verbindungen sollten thermoanalytisch (DSC, TG/DTA), schwingungsspektroskopisch (IR, Raman) und strukturanalytisch (XPD, XSD) charakterisiert werden. Die resultierenden Strukturdaten sollten gemeinsam mit den Strukturdaten bereits beschriebener Oxochalkogenate(IV) und Oxochalkogenat(IV)-hydrate Grundlage einer systematischen Analyse sowohl der Kationen- als auch der H-verbrückten Anionenteilstrukturen hinsichtlich wiederkehrender Strukturelemente und der Ableitung eines allgemeinen Bildungsprinzips sein.

Des Weiteren sollte das auch im Rahmen eigener Vorarbeiten beobachtete Auftreten struktureller Instabilitäten trigonal-planar bzw. *quasi*-linear konfigurierter Kristallwassermoleküle mit ein- bzw. zweidimensionalen Auslenkungsanomalien der Wahrscheinlichkeitsdichtefunktion der entsprechenden Kristallwasser-Sauerstoffatome [18] mittels strukturanalytischer Methoden untersucht und diskutiert werden.

In Kooperation mit anderen Arbeitsgruppen sollten außerdem bisher unbekannte Kristallstrukturen aufgeklärt und kristallchemische Probleme gelöst werden.

## 2 Apparatives und Experimentelles

### 2.1 Darstellung und Reagenzien

*Quasi*-ternäre neutrale Chalkogenate(IV) werden zumeist durch Hydrothermalsynthese dargestellt (siehe z. B. [39]). Neben der Mehrlingsbildung sind bei diesem Verfahren das Auftreten multipler Randphasen sowie die langen Kristallisationszeiten nachteilig. Deshalb wurde das bisher vorwiegend zur Rekristallisation eingesetzte  $\Delta T$ -Verfahren [38, 39] dahingehend modifiziert und z.T. mit Überschichtungsexperimenten gekoppelt, dass es auch für die direkte Synthese neuer, einkristalliner Verbindungen aus Lösung einsetzbar ist [18]. Die besonderen Vorteile dieses Gradientenverfahrens (vgl. Abbildung 2.1) ist der für Lösungen vergleichsweise große Temperaturgradient in der Kristallisationszone von bis zu 20 K mit einer räumlich aufgelösten Verteilung der temperaturabhängigen Löslichkeit, sowie der durch den Temperaturgradienten hervorgerufene Konvektionsstrom, der durch kontinuierlichen Stofftransport zu hoher Kristallinität der Probe(n) bei vergleichsweise geringer Kristallisationszeit und nahezu vollständigem Stoffumsatz führt. Die große Variabilität der Syntheseparameter (pH, T, c,  $\eta$ , Trennschichtmaterial, etc.) sowie die gute Beobachtbarkeit während der Kristallisation erlauben z. B. störende amorphe Niederschläge unmittelbar nach ihrer Entstehung abzutrennen. Darüber hinaus zeigte sich, dass die Zusammensetzung der Produkte innerhalb bestimmter Grenzen über das  $M^I/M^{II}$ -Eduktverhältnis steuerbar ist [18].

Verwendet man statt einer gleichionischen Trennschicht (z.B. Natriumoxoselenat(IV) sowie Natriumchlorid als Trennschicht) ein anderes Alkalisalz (z.B. Kaliumsulfat), so lassen sich auch gemischt-kationische Alkalimetalloxochalkogenate(IV) darstellen. Ebenso erhöht die Verwendung unpolare Trennschichtmaterialien deutlich die Kristallinität der Proben. Wird die Konzentration der Alkalimetallhalogenidlösungen jedoch bis zur Sättigungsgrenze erhöht und arbeitet man mit deutlichem Alkaliüberschuss insgesamt, so resultieren i.a. polynäre, d.h. *quasi*-quaternäre bzw. *quasi*-quintäre Oxochalkogenate(IV) bzw. -hydrate, d.h. es kommt zum direkten Einbau von Alkalimetallhalogenid bzw. Halogenidionen in die Struktur. Ebenso führt die Gegenwart weiterer anionischer Spezies (z.B. Carbonat) zum Einbau unter Bildung gemischt-anionischer Oxoselenate(IV).

Auch zur Darstellung neuer bzw. isotyper/polymorpher phasenreiner *quasi*-binärer Chalkogenate(IV) eignet sich das Gradientenverfahren, wie systematische Untersuchungen von

M. Wagener belegen [19]. Die Vielseitigkeit dieses neuen Verfahrens, zeigt die Übersicht in Abbildung 2.2.

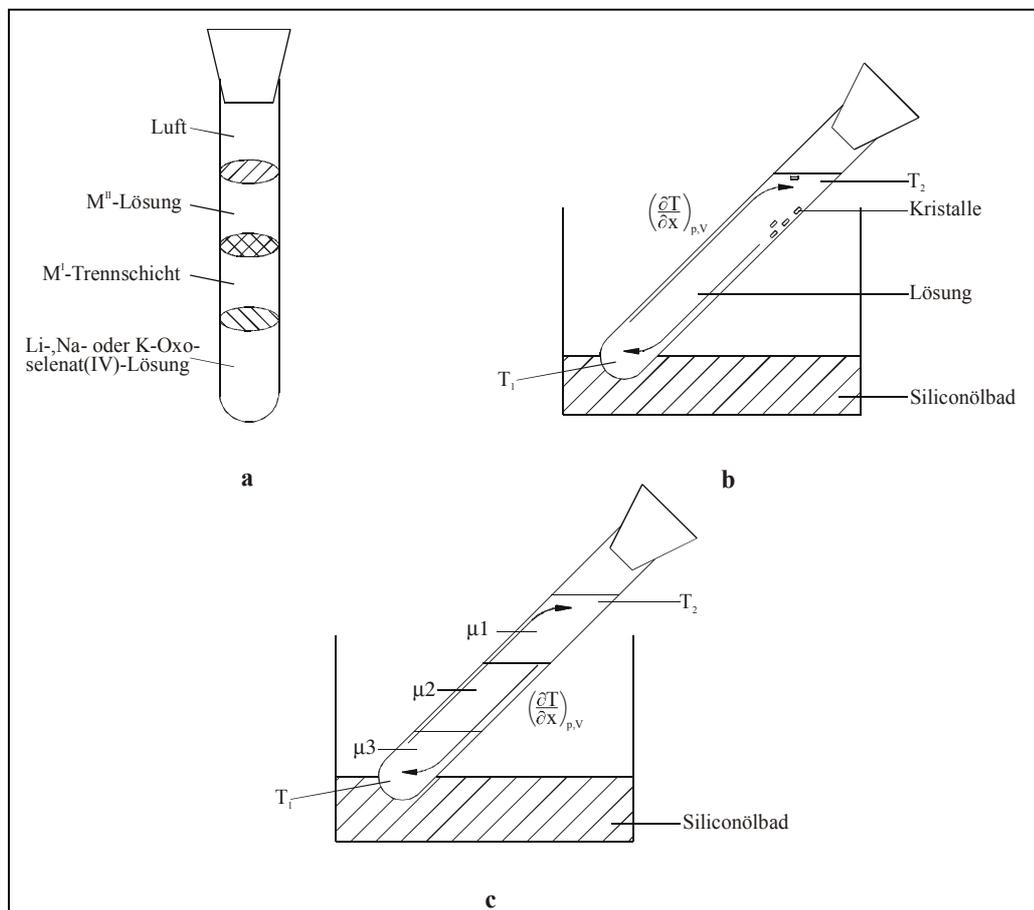


Abbildung 2.1: Kristallisationsverfahren zur Darstellung von Oxoselenaten(IV). Über-schichtungsverfahren (Reagenzglasdiffusion) (a), Gradientenverfahren (b), kombiniertes Gradientenverfahren (c) [19].

Saure *quasi*-ternäre Oxochalkogenate(IV) bzw. Oxochalkogenat(IV)-hydrate lassen sich mit den o.g. Verfahren nach den bisherigen Untersuchungen nur bedingt darstellen. Bei Arbeiten in stark sauren Lösungen ( $\text{pH} < 1$ ) und mit Kaliumsulfat im Überschuss stehen diese Verbindungen mit neutralen Oxoselenaten(IV) und Sulfaten (Tutton'sche Salze wie z.B.  $\text{K}_2\text{M}^{II}(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  mit  $\text{M}^{II} = \text{Co}, \text{Ni}$ ) in Konkurrenz.

Die in dieser Arbeit beschriebenen sauren Verbindungen wurden daher (z. T.) durch langsames Einengen (Abdampfen von  $\text{H}_2\text{O}$ ) bei Raumtemperatur dargestellt. Hierzu wurden gleiche Volumina frisch dargestellter Alkalimetalloxoselenat(IV)-Lösungen (Umsetzung von  $\text{M}^{II}$ -Carbonat mit Seleniger Säure und Austreiben des Kohlendioxids), konzentrierte Alkali-metallhalogenidlösungen und  $\text{M}^{II}$ -Salzlösungen vereint und der sich bildende Niederschlag

abgetrennt. Das Filtrat wurde dann eine Stunde unter Rühren erhitzt und langsam auf Raumtemperatur abgekühlt. Das Reaktionsgefäß wurde anschließend mit einem Papierfilter abgedeckt und im Laborabzug zwischen vier und acht Wochen bei Raumtemperatur eingengt.

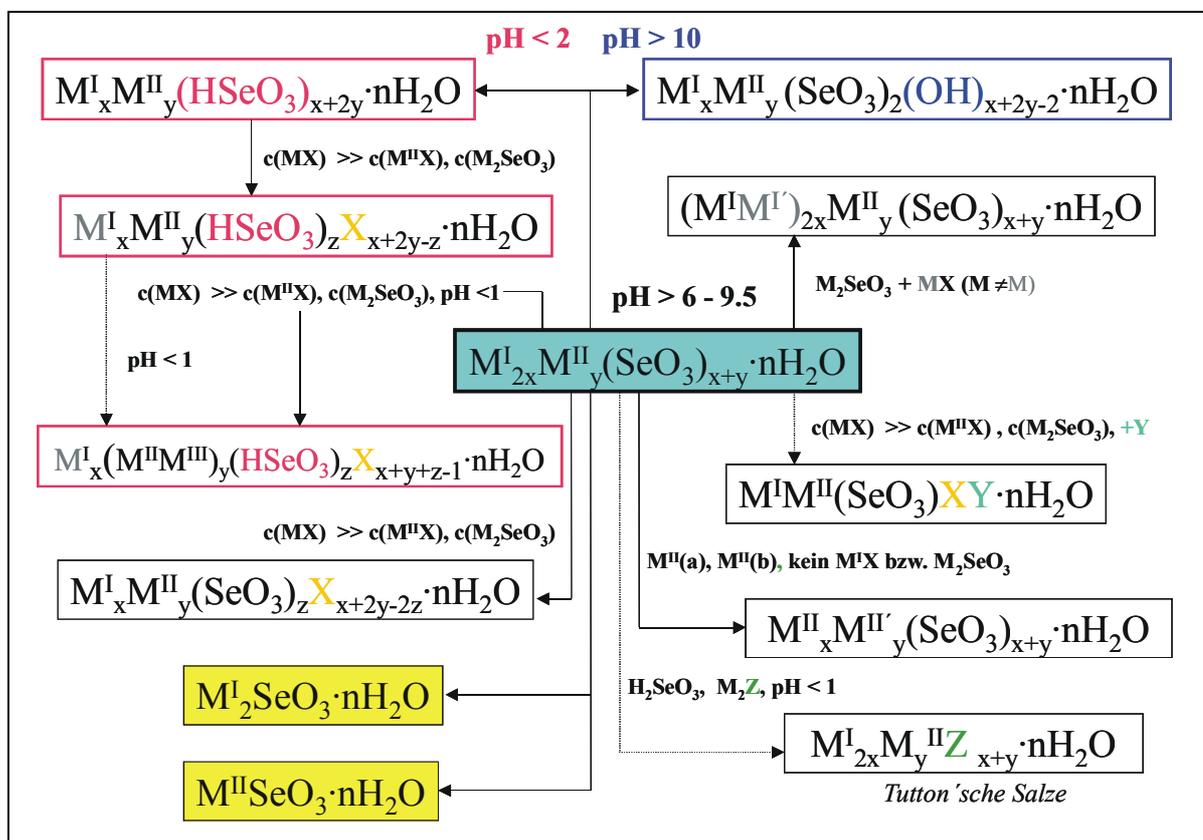


Abbildung 2.2: Schematische Darstellung der im Rahmen dieser Arbeit dargestellten sauren, neutralen und basischen Verbindungen ( $X = Cl^-$ ,  $Y = CO_3^{2-}$ ,  $Z = SO_4^{2-}$ ; siehe Text).

Die detaillierte Beschreibung der Darstellungen und Kristallisationen der einzelnen Verbindungen ist in den jeweiligen Kapiteln wiedergegeben. Die Edukte sowie deren Herkunft und Reinheit sind in Tabelle 2.1 aufgeführt.

Tabelle 2.1: Verwendete Chemikalien nach Herkunft und Reinheit

Chemikalien	Hersteller	Reinheit
$Na_2SeO_3$	Fluka	> 95%
KCl	Riedel de Haen	> 99%
$MgCl_2 \cdot 6H_2O$	Riedel de Haen	> 99%
$Cd(CH_3COO)_2 \cdot 2H_2O$	Acros	> 98%

Fortsetzung Tabelle 2.1:

MnCl <sub>2</sub> ·4H <sub>2</sub> O	Riedel de Haen	> 98%
K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	Riedel de Haen	> 99%
SeO <sub>2</sub>	Merck-Schuchardt	> 99%
NiSO <sub>4</sub> ·7H <sub>2</sub> O	Merck-Schuchardt	> 97%
Co(CH <sub>3</sub> COO) <sub>2</sub> ·4H <sub>2</sub> O	Ega	> 97%
Cu(CH <sub>3</sub> COO) <sub>2</sub> ·H <sub>2</sub> O	Riedel de Haen	> 99%
LiCl	Riedel de Haen	> 98%
NaCl	Acros	> 99%
Li <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	Riedel de Haen	> 99%
CaCl <sub>2</sub> ·6H <sub>2</sub> O	Riedel de Haen	> 99%
ZnSO <sub>4</sub> ·7H <sub>2</sub> O	Acros	> 99%
NaSO <sub>4</sub> ·10H <sub>2</sub> O	Riedel de Haen	> 99%
Na <sub>2</sub> SO <sub>3</sub>	Riedel de Haen	> 96%
MnSO <sub>4</sub> ·H <sub>2</sub> O	Riedel de Haen	> 99%
18-Krone[6]-Ether	Fluka	> 98%
Mn(CH <sub>3</sub> COO) <sub>2</sub> ·4H <sub>2</sub> O	Aldrich	> 99%
(C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>4</sub> NBr	Merck-Schuchardt	> 99%
EDTA [C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> N <sub>2</sub> (C <sub>2</sub> H <sub>3</sub> O <sub>2</sub> ) <sub>4</sub> ]	Sigma	> 99%
D <sub>2</sub> O	Fluka	> 99 %
C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> OH	Acros	> 95%
Aceton [(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> CO]	Acros	> 99%
Zn(CH <sub>3</sub> COO) <sub>2</sub> ·2H <sub>2</sub> O	Janssen Chimica	> 98%

## 2.2 Analytische, physikochemische und strukturelle Charakterisierung

### 2.2.1 Rasterelektronenmikroskopie

Für hochauflösende, mikroskopische Untersuchungen und zur Bestimmung der Morphologie mikrokristalliner Proben wurde ein CS 44 SEM-Rasterelektronenmikroskop der Firma CamScan (Cambridge) mit einem Robinson BEI (**B**ack **S**cattering **E**lectron **I**mage)- bzw. einem SEI (**S**ecundary **E**lectron **I**mage)-Detektor verwendet. Qualitative und (halb-)quantitative Elementanalysen erfolgten mit einem EDX-System des Typs DS-701 144-10, Firma EDAX (Cambridge), und einem WDX-3PC-System der Firma Microspec (Freemont). Dort

wird entweder energiedispersiv (EDX: **E**nergy **D**ispersive **X**-ray Spectroscopy) oder aber wellenlängendispersiv (WDX: **W**avelength **D**ispersive **X**-ray Spectroscopy) nach dem Messprinzip einer Mikrosonde die charakteristische Strahlung der Atome angeregt und detektiert. Während im EDX-Experiment alle Wellenlängen des Messbereichs simultan erfasst werden, wird beim WDX-Experiment die Intensität einzelner Wellenlängen erfasst. Trotz der geringeren Auflösung und Genauigkeit des EDX-Verfahrens, insbesondere bei der Detektion leichter Elemente (H-Na), liegen die Vorteile dort bei der wesentlich geringeren Probenbelastung, insbesondere bei elektrisch und thermisch schlecht leitenden Verbindungen. Die wesentlichen Unterscheidungsmerkmale des EDX- bzw. WDX-Systems sind in Tabelle 2.2 aufgeführt.

Da die Messbedingungen bei den untersuchten nichtleitenden Proben häufig zu Aufladungseffekten führt, wurden diese in der Regel zuvor durch einen Sputterprozess mit einer dünnen Goldschicht bedeckt.

Tabelle 2.2: Vergleich der Module EDX und WDX zur halbquantitativen Analyse

<b>Methode</b>	<b>EDX</b>	<b>WDX</b>
Nachweisgrenze [at %]	0.1 - 10 %	0.001 - 0.1 %
Genauigkeit [at %]	2 - 10 %	1-3 %
Messzeit	ca. 150 s	ca. 10 min.
Nachweisbare Elemente <sup>1</sup>	Na - U	C - U

<sup>1</sup>: Bei Verwendung eines Be-Fenster

### 2.2.2 Thermoanalytische Untersuchungen

Die thermogravimetrische Charakterisierung (TG/DTG) der Proben erfolgte mit einer L81 Thermowaage der Firma Linseis (Selb). Es wurden jeweils 25-40 mg der zu untersuchenden Substanz eingewogen und im Temperaturbereich von 300-600 K bei einer Aufheizrate von 10 K/min im Stickstoffstrom gegen  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> als Referenz vermessen. Die Temperaturkalibrierung der Thermoelemente basierte auf den Dehydratationstemperaturen von CuSO<sub>4</sub> · 5H<sub>2</sub>O. Differenzthermoanalytische Untersuchungen (DTA) wurden simultan mit einem Thermoanalyser DTA L62 der Firma Linseis (Selb) durchgeführt.

Fest-fest-Phasenumwandlungen, im folgenden kurz Phasenumwandlung genannt, wurden im Temperaturbereich von 170-300 K mit einem leistungskompensierenden Differential-Scanning-Kalorimeter DSC-7 der Firma Perkin-Elmer (Überlingen) erfasst. Dazu wurden jeweils 20-30 mg der entsprechenden Probe in einem 50 µl Aluminiumtiegel eingewogen,

dieser durch „Kaltverschweißen“ verschlossen und im Stickstoffstrom gegen eine Leerprobe bzw.  $\text{Al}_2\text{O}_3$  als Referenz bei einer Aufheizrate von 10 K/min vermessen. Die Temperaturkalibrierung basierte auf den Temperaturen der fest-flüssig-Phasenübergänge der Elemente Quecksilber und Indium.

Die Rohdatenverarbeitung erfolgte mit dem Programmpaket TA-Linseis [40], die Darstellung der Thermogramme mit dem Programm Gnuplot [41]. Dabei wurde eine einheitliche Darstellung gewählt, in der endotherme Effekte in Richtung positiver Ordinatenwerte aufgetragen sind.

### 2.2.3 Schwingungsspektroskopische Untersuchungen

#### 2.2.3.1 Infrarotspektroskopie (MIR; RT und TT)

IR-Absorptionsspektren wurden mit den Fourier-Transform-Spektrometern IFS 25 und IFS 113v der Firma Bruker (Karlsruhe) im Bereich von  $4000 - 380 \text{ cm}^{-1}$  mit einer spektralen Auflösung von  $\pm 2 \text{ cm}^{-1}$  unter vermindertem Druck ( $p \approx 10^3 \text{ Pa}$ ) aufgezeichnet. Alle Messungen erfolgten an Presslingen mit KBr bzw. CsI als Einbettungsmittel bzw. an Nujol-Anreibungen. Dabei wurden vor der Präparation Presswerkzeug, Achat-Mörser, Einbettungsmittel und Fenstermaterial unter Feuchtigkeitsausschluss auf Raumtemperatur abgekühlt. Zur Anfertigung von Tieftemperaturspektren diente ein Kryostat P/N 21.500 der Firma Specac-Graseby (Orpington) mit flüssigen Stickstoff als Kühlmittel. Bauartbedingt tritt, insbesondere bei Temperaturen deutlich oberhalb des Siedepunkts des Kühlmittels, ein Temperaturgradient zwischen dem Heizelement (unterer Teil) und dem Kühlmittelreservoir (oberer Teil) auf. Daher wurde der Badkryostat vor dem Abkühlen mit einem PU-Stempel versehen, der aufgrund der im Vergleich zu der aus Stahl gefertigten Messzelle um Größenordnungen geringeren Wärmeleitfähigkeit den Temperaturgradienten entlang der Probe beträchtlich erniedrigt. Der Temperaturfehler der Zelle beträgt  $\Delta T \approx 5 \text{ K}$  bei Temperaturschwankungen geringer als 2 K. Auswertung und Visualisierung erfolgten mit dem Programmpaket Opus 2.2 [42].

#### 2.2.3.2 Ramanspektroskopie (MIR; RT, TT)

FT-Raman-Spektren wurden im Bereich von  $4000 - 50 \text{ cm}^{-1}$  bei Raumtemperatur sowie bei der Temperatur des flüssigen Stickstoffs mit einem Fourier-Transform-Raman-Spektrometer RFS 100 der Firma Bruker (Karlsruhe) in  $180^\circ$ -Anordnung gemessen.

Zur Anregung diente die 1064 nm-Linie eines Nd-YAG-Lasers, die Streuintensitäten wurden mit einer Germanium-Photodiode bei einer spektralen Auflösung von  $\pm 2 \text{ cm}^{-1}$  gemessen. Auswertung und Visualisierung erfolgten mit dem Programmpaket Opus 2.2 [42].

#### 2.2.4 Leitfähigkeitsmessungen

Die Bestimmung von Leitfähigkeiten erfolgte impedanzspektroskopisch mit einem computergesteuerten Impedanzmeßsystem IM6 (Zahner) im Frequenzbereich von 0.1 Hz - 4 MHz unter Verwendung der Steuer- und Auswertungssoftware THALES [43]. Zur Bestimmung der Leitfähigkeit oberhalb Raumtemperatur wurde die mit Stickstoff durchspülte Messzelle in einen Röhrenofen eingebracht, dessen Temperatur mit einem Mikroprozessor gesteuerten PID-Regler 902 der Firma Eurotherm geregelt wurde.

Die Proben wurden zuvor fein gemörsert und bei einem Druck von etwa 0.6 GPa zu einer etwa 0.25 mm dicken Tablette ( $\varnothing \approx 7 \text{ mm}$ ) verpresst. Die Kontaktierung der Tabletten erfolgte mit zwei polierten Goldscheiben.

#### 2.2.5 Röntgenographische Untersuchungen

##### 2.2.5.1 Röntgenbeugung an polykristallinen Proben

Zur Phasenanalyse und Charakterisierung polykristalliner Proben wurden Pulverdiffraktogramme auf einem D5000-Diffraktometer der Firma Siemens (Karlsruhe) auf Flachbettprobenträgern in Transmissionsstellung mit  $\text{CuK}\alpha_1$ -Strahlung ( $\lambda = 1.54051 \text{ \AA}$ , Germanium-Primärmonochromator) und einem ortsempfindlichen Detektor PSD-50M der Firma Braun (München) gemessen. Dazu wurden jeweils 50-100 mg der zu untersuchenden Probe in einer Achat-Reibschale gemörsert und mit Silikonfett auf Mylar-Folie fixiert. Schrittweiten und Messdauer wurden in Abhängigkeit von der Kristallinität der Proben auf Messzeiten zwischen 90 Minuten und 12 Stunden variiert. Die Bestimmung der Reflexlagen, -halbwertsbreiten und -intensitäten erfolgte durch Profilanpassung mittels Pseudo-Voigt-Funktionen in einem nicht-linearen Regressionsverfahren (Modul: Fit, WinXPOW [44]). Die Reflexlagen wurden mit dem Modul Index (WinXPOW [45]) mit Hilfe des Visser-, Werner- oder Louer-Algorithmus indiziert und die Metrik der Elementarzelle anschließend nach dem Least-Squares-Verfahren verfeinert (Modul: Refine, WinXPOW [46]).

### 2.2.5.2 *Kristallstrukturanalyse mittels Rietveld-Verfahren*

Eine Kurvenanpassungsmethode (Profile-Fitting) zur Kristallstrukturanalyse, ausgehend von Röntgen- oder Neutronenpulverdaten, wurde 1967 von Rietveld eingeführt [47, 48]. Dabei wird die Differenz zwischen einem gemessenen Pulverdiffraktogramm und dem anhand eines Strukturmodells berechneten Diffraktogramm nach einem Least-Squares-Verfahren minimiert und somit die problembehaftete Bestimmung integraler Intensitäten der zumeist koinzidenten Reflexe umgangen. Voraussetzung für eine erfolgreiche Rietveld-Verfeinerung ist daher das Vorliegen eines Strukturmodells, d.h. Raumgruppe und Lagekoordinaten z.B. einer isotypen Verbindung.

In der vorliegenden Arbeit erfolgten Rietveld-Verfeinerungen ausgehend von Pulverdiffraktogrammen, die auf einem Seifert MZ4 Diffraktometer unter Verwendung monochromatisierter  $\text{CuK}\alpha_1$ -Strahlung in Bragg-Brentano-Geometrie gemessen wurden und durch anschließende Anpassung der Lagekoordinaten des Strukturmodells einer isotypen oder *quasi*-isotypen Verbindung mit dem Programm FULLPROF98 [49]. Die Einzelheiten des Gangs einer Rietveld-Verfeinerung wurden bereits an anderer Stelle ausführlich diskutiert [50].

### 2.2.5.3 *Röntgenbeugung an einkristallinen Proben*

#### 2.2.5.3.1 *Vierkreisdiffraktometer-Messungen (Szintillationszähler)*

Die Intensitätsdaten zur Kristallstrukturbestimmung wurden auf einem CAD4-Einkristalldiffraktometer der Firma Nonius (früher: Enraf-Nonius, Delft), von einer Microvax 3100 der Firma DEC gesteuert, gesammelt. Als Strahlungsquelle diente graphit-monochromatisierte  $\text{MoK}\alpha$ -Strahlung ( $\lambda = 71.069$  pm). Die Bestimmung der Kristallmetrik erfolgte anhand 25 hinreichend genau zentrierter Reflexe. Zur Vermeidung von Verfälschungen der Intensitätsdaten durch Zersetzung bzw. Dejustage wurden in Abständen von i.d.R. 300 Reflexen drei zuvor ausgewählte Orientierungskontrollreflexe und in Abständen von i.d.R. drei Stunden drei Intensitätskontrollreflexe gemessen. Die gesammelten Reflexintensitätsdaten wurden für Lorentz- und Polarisierungseffekte korrigiert. Für Absorptionseffekte wurden empirische Absorptionskorrekturen mittels  $\Psi$ -Scans durchgeführt [51]. Die Strukturlösung erfolgte mit Patterson- bzw. direkten Methoden und sukzessiven Fourier-Synthesen [52]. Zur Berechnung der Strukturformfaktoren wurden Atomformfaktoren für neutrale Atome

verwendet [53]. Die sukzessive Lösung sowie Verfeinerung des Strukturmodells erfolgte mit Fouriersynthesen und Least-Squares-Verfahren (volle Matrix) [54, 55].

Die graphische Darstellung der Strukturmodelle, die Darstellung der Fourier-Transformierten der über das Strukturmodell phasierten Strukturfaktoren ( $F_o(hkl)$ ), die Visualisierung der anisotropen, „thermischen“ Auslenkungsparameter (PDF), sowie die Darstellung der Differenz-Fourier-Synthesen ( $\Delta F = FT [F_o(hkl) - F_c(hkl)]$ ) erfolgten mit den Programmen Jana2000 [55] sowie Diamond 2.10 d [56].

#### 2.2.5.3.2 *STOE-IPDS-Einkreisdiffraktometer-Messungen (Flächendetektor)*

Die Messung der Reflexintensitäten mit dem **Image Plate Diffraction System** der Firma STOE (Darmstadt) ist eine gute Methode zur Messung überbestimmter Datensätze (volle Ewaldkugel) und gestattet darüber hinaus oftmals die Analyse nicht-merohedrischer Mehrlinge oder Aufwachsungen, wobei die einzelnen Individuen mit Hilfe der integrierten Software getrennt werden können [57]. Als Strahlungsquelle diente graphit-monochromatisierte  $MoK\alpha$ -Strahlung ( $\lambda = 71.073$  pm), als Detektor eine Bildplatte ( $Eu^{2+}$  dotiertes BaCIF). Die Auflösung des Flächendetektors beträgt  $0.0225\text{mm}^2$ . Nach einer ersten Indizierung wurden die Messparameter (Plattenabstand,  $\phi$ -Inkrement und Belichtungsdauer) passend gewählt. Die Kristallmetrik wurde anhand der Lage 8000 zufällig über den gesamten Messbereich ausgewählter [58], signifikant bestimmter Reflexe mittels eines Least-Squares-Verfahrens verfeinert [59]. Die Datenreduktion sowie Absorptionskorrektur erfolgte mit dem Programm X-RED der Fa. STOE [60], die Flächenindizierung und Optimierung für die numerische Absorptionskorrektur auf Basis symmetrieäquivalenter Reflexe und geeigneter Kristallflächenbeschreibung erfolgte mit dem Programm X-SHAPE, ebenfalls Fa. STOE [61].

#### 2.2.6 **Magnetische Messungen**

Magnetische Messungen sowie Remissionsspektren wurden in Kooperation mit Prof. Dr. R. Glaum, Universität Gießen (jetzt Universität Bonn) durchgeführt. Die magnetischen Messungen erfolgten mittels einer Faraday-Waage. Die Substanz wird dazu in ein Markröhrchen aus Quarzglas eingefüllt und an dem horizontal hängenden Wägebalken befestigt, dessen anderes Ende durch ein Gegengewicht kompensiert wird. Durch das Anlegen eines Magnetfeldes wird die Probe "leichter" oder "schwerer". Bei jeder Substanz wird eine diamagnetische Suszeptibilität induziert, die einem äußeren Magnetfeld entgegenwirkt, was bei der Konstruktion der Waage eine Verringerung des Gegengewichts zur Folge hätte. Besitzt die

Probe zusätzlich paramagnetische Zentren, so kommt es zu einer Ausrichtung der magnetischen Momente im Magnetfeld. Die resultierende Kraft wirkt additiv zur Gewichtskraft der Probe, so dass diese scheinbar schwerer wird.

Aus der Differenz des Gewichts der Probe im Magnetfeld und ohne Magnetfeld erhält man eine resultierende Kraft  $F$ :

$$F = m_p \cdot \chi_g \cdot H_0 \cdot \left( \frac{\partial H}{\partial x} \right) \quad (1)$$

$F$	resultierende Kraft [N]
$m_p$	Masse der Probe [g]
$\chi_g$	Grammsuszeptibilität [ $\text{cm}^3/\text{g}$ ]
$H_0$	Feldstärke
$x$	Ortkoordinate

Zur Bestimmung des paramagnetischen Anteils der Suszeptibilität müssen zunächst eine Korrektur um die diamagnetische Suszeptibilität der Probe und des Probenträgers durchgeführt werden. Die Messung wird außerdem bei verschiedenen Temperaturen durchgeführt. Trägt man die Messergebnisse entsprechend dem Curie-Weiss'schen Gesetz,  $1/\chi_{\text{mol}}$  gegen  $T$ , auf, so erhält man aus der Steigung der resultierenden Geraden das magnetische Moment  $\mu_{\text{exp}}$  und aus dem x-Achsenabschnitt die paramagnetische Curie-Temperatur  $\Theta_p$ :

$$\frac{1}{\chi_{\text{mol}}} = \frac{(T - \Theta)}{C} = \frac{1}{C} \cdot T - \frac{1}{C} \cdot \Theta = m \cdot T + b \quad (2)$$

$\chi_{\text{mol}}$	Molsuszeptibilität [ $\text{cm}^3/\text{mol}$ ]
$T$	absolute Temperatur [K]
$\Theta$	Curie-Temperatur [K]
$C$	Curie-Konstante [ $\text{K} \cdot \text{mol}/\text{cm}^3$ ]
$m$	Steigung der Ausgleichsgeraden
$b$	y-Achsenabschnitt der Ausgleichsgeraden

$$\mu_{\text{exp}} = \sqrt{\frac{3 \cdot R}{n \cdot m \cdot N_A^2}} \cdot \mu_B \quad (3)$$

$\mu_{\text{exp}}$	Experimentelles magnetisches Moment [erg/Oe]
$\mu_B$	Bohr'sches Magneton ( $9.27 \cdot 10^7$ erg/Oe)
$R$	Allgemeine Gaskonstante ( $8.31441 \cdot 10^7$ erg/K·mol)
$n$	Anzahl der ungepaarten Elektronen je paramagnetischem Atom
$m$	Steigung der Ausgleichsgeraden
$N_A$	Avogadro-Konstante ( $6.022 \cdot 10^{23}$ mol <sup>-1</sup> )

Wenn unterschiedliche magnetische Zentren vorhanden sind, kann nur ein Durchschnittswert für das magnetische Moment angegeben werden. Sind die Beiträge des Bahndrehmoments zu vernachlässigen („spin-only“-Verhalten), so gilt für das magnetische Moment jeder paramagnetischen Spezies:

$$\mu_{\text{th}} = \sqrt{S \cdot (S + 1)} \cdot \mu_{\text{B}} \quad (4)$$

mit:

$\mu_{\text{th}}$	Theoretisches magnetisches Moment bei spin-only-Verhalten [erg/Oe]
$\mu_{\text{exp}}$	Experimentelles magnetisches Moment [erg/Oe]
S	Gesamtspinquantenzahl des Zentrums

### 2.2.7 Remissionsspektren

Die für diese Arbeit gemessenen Remissionsspektren wurden mit einem Spektralphotometer PMQ II mit einem Remissionsansatz RA2 im Bereich von  $325 \leq \lambda/\text{nm} \leq 2500$  ( $4000 \leq \nu/\text{cm}^{-1} \leq 30769$ ) gemessen. Als Lichtquellen dienen im UV-Bereich eine Wasserstofflampe und im sichtbaren und IR-Bereich eine Wolfram-Glühlampe. Als Monochromator dient ein Quarzprisma. Das dort austretende Licht trifft im Remissionsansatz in einem Winkel von  $45^\circ$  auf die zu untersuchende pulverförmige Probe. Für jedes zu messende Spektrum mussten ca. 2-3g phasenreine Substanz hergestellt werden. Die Detektion der reflektierten Strahlung erfolgt durch einen Photomultiplier IP28 ( $200 \leq \lambda/\text{nm} \leq 620$ ) bzw. einen Photowiderstand ( $620 \leq \lambda/\text{nm} \leq 2500$ ). Als Standard zur Einstellung von 100%-Reflektion (mittels einer 100-Punkt-Automatik für jede Wellenlänge) diente in allen Fällen Bariumsulfat ( $\text{BaSO}_4$  für Weißstandard, DIN 5033, Fa. Merck, Darmstadt).

### 3 Neutrale und saure *quasi*-ternäre Oxoselenate(IV)

#### 3.1 Strukturchemisches Umfeld *quasi*-ternärer Oxoselenate(IV)

Die im System  $M_2^I\text{SeO}_3$ - $M^{II}\text{SeO}_3$ - $\text{H}_2\text{O}$  in eigenen Vorarbeiten [18] mit dem weiterentwickelten Gradientenverfahren erhaltenen, neutralen Oxoselenate(IV) (siehe Abbildung 3.1, rot hervorgehoben) sowie die bisher in der Literatur beschriebenen Verbindungen [14–16, 18, 32, 62–65] sind in Abbildung 3.1 in Form eines *quasi*-ternären Phasendiagramms zusammengefasst.

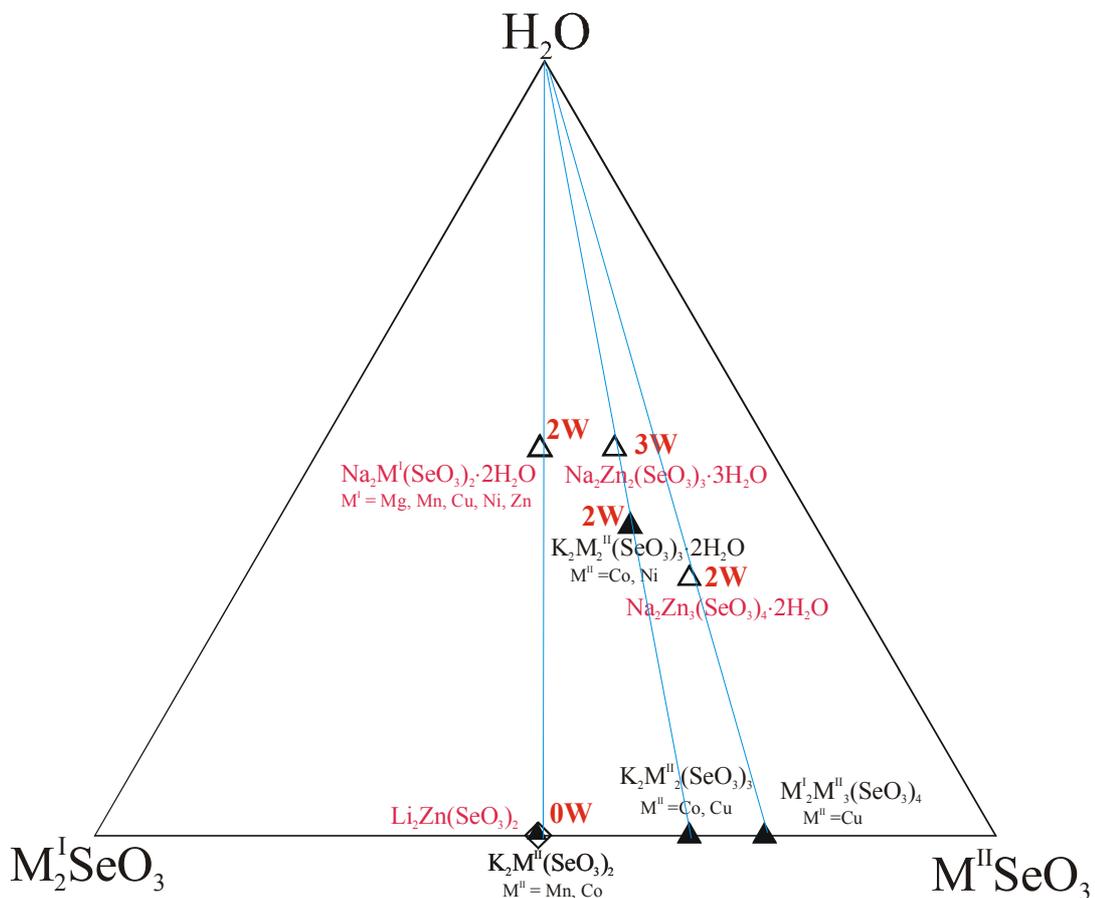


Abbildung 3.1: Kristallchemisch charakterisierte, neutrale Verbindungen im *quasi*-ternären System  $M_2^I\text{SeO}_3$ - $M^{II}\text{SeO}_3$ - $\text{H}_2\text{O}$  (xW = Anzahl der Kristallwassermoleküle, Δ: eigene Vorarbeiten [18]).

Saure *quasi*-ternäre Oxoselenate(IV) des Typs  $M_x^I M_y^{II}(\text{SeO}_2\text{OH})_{x+2y} \cdot n\text{H}_2\text{O}$  sind bisher nicht beschrieben worden.

### 3.1.1 Eigenschaftsrelevante strukturelle Besonderheiten saurer, neutraler und basischer Oxoselenate(IV)

Nach der Entdeckung des zur Klasse der Zeolithe gehörenden Minerals *Zemannit*  $[\text{Na}_x\text{H}_{2x}](\text{Zn,Fe})_2(\text{TeO}_3)_3 \cdot y\text{H}_2\text{O}$  (Matzat, 1967, [33]), hat die Laborsynthese der entsprechenden isostrukturellen Oxoselenate(IV) (Wildner, 1995 [32]) den präparativen Zugang zu einer Verbindungsklasse eröffnet, die u.a. durch eine mikroporöse, tubulare Struktur mit fehlgeordneten Alkalimetall- und  $\text{H}_3\text{O}^+$ - bzw.  $\text{H}_5\text{O}_2^+$ -Ionen gekennzeichnet ist (siehe Abbildung 3.2).

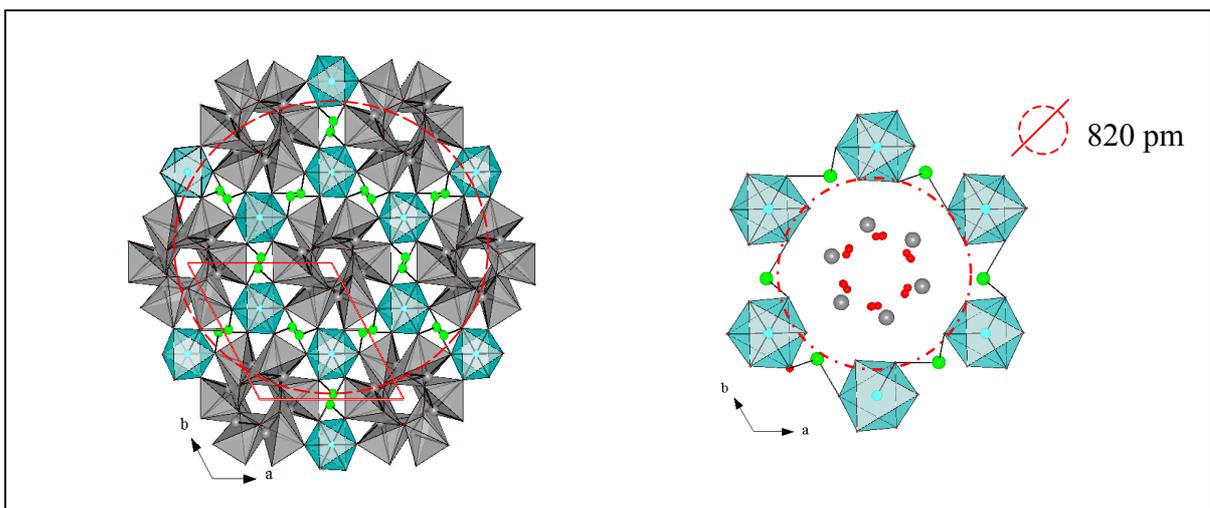


Abbildung 3.2: Kristallstruktur von Zemannit [33] (links) sowie die in den Kanälen entlang [001] fehlgeordneten Natrium- (rechts, grau) und Kristallwasser-Sauerstoffatome der  $\text{H}_3\text{O}^+$ - bzw.  $\text{H}_5\text{O}_2^+$ -Ionen (rechts, rot).

Die Kanaldurchmesser sind mit denen von Alumosilikat-Zeolithen vergleichbar. Anwendungsrelevante Ionenaustauschraten werden ausschließlich für den  $\text{Na}^+/\text{Li}^+$ -Austausch beobachtet [34]. Die Ionenaustauschfähigkeit und die Rehydratisierbarkeit bleiben jedoch aufgrund der Stabilität des  $\text{M}^{\text{II}}\text{O}_n$ -Chalkogenat(IV)-gerüsts bis zu Temperaturen von  $T = 500$  K bzw.  $450$  K erhalten [34], so dass diese Verbindungsklasse aufgrund des Mangels an derartigen Materialien von erheblichem funktionsmaterialwissenschaftlichem Interesse ist. Die nach den Strukturdaten zu erwartende Ionen- bzw. Protonenleitung wurde bisher nicht untersucht [34].

Basische Oxoselenate(IV)  $M^{II}_{12}X_2(SeO_3)_8(OH)_6$  mit  $M^{II} = Ni^{2+}, Co^{2+}$  und  $X = OH^-, F^-$  bilden ebenfalls tubulare Strukturen (Amorós et al., 1996 [35]) mit fehlgeordneten  $OH^-$ - bzw.  $F^-$ -Ionen in den Kanälen (vgl. Abbildung 3.3).

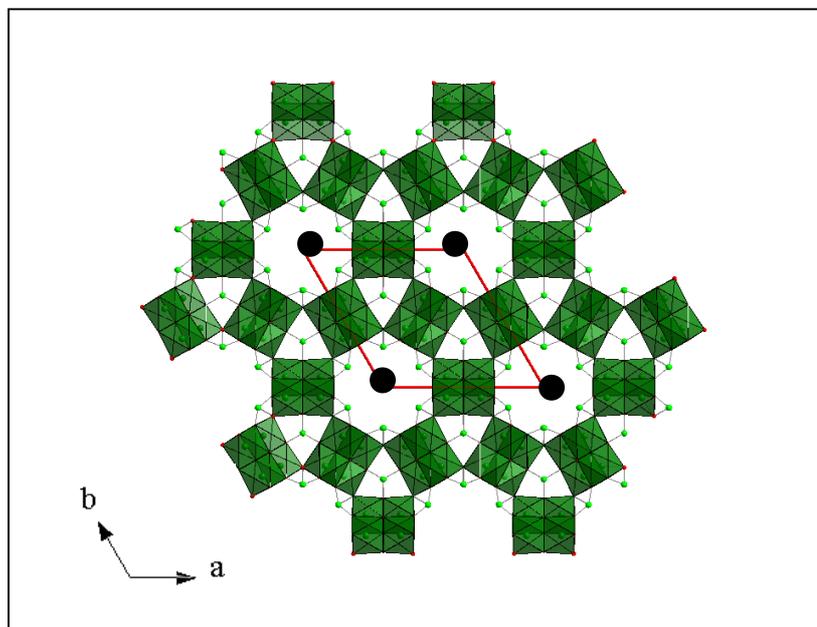


Abbildung 3.3: Kristallstruktur der basischen, tubularen Oxoselenate(IV)  $M^{II}_{12}(OH,F)_2(SeO_3)_8(OH)_6$  (s. [35], schwarz: fehlgeordnete  $OH^-$  bzw.  $OH^-/F^-$ -Ionen).

Im Gegensatz dazu ist das saure Salz  $K(VO)(HSeO_3)_2$  (Kim et al., 1996 [36]) aus 1D Ketten aufgebaut, die durch sehr starke Wasserstoffbrücken ( $d(O\cdots O) = 245$  pm) verbunden sind. Dort konnte unterhalb  $T = 19$  K eine antiferromagnetische Kopplung nachgewiesen werden. Die gemischt-anionischen, azentrisch kristallisierenden *quasi*-ternären Verbindungen  $M^I HSeO_3 \cdot H_2SeO_3$  ( $M^I = Li, Na, K, Cs$ ) sind wegen ihrer starken bis sehr starken H-Brücken schon lange Gegenstand intensiver Untersuchungen und werden u.a. als Ferroelektrika diskutiert [8, 9, 66, 67, 73].

Weiterführende Untersuchungen stehen aufgrund interessanter magnetischer Eigenschaften auch für die gemischt-valenten, gemischt-kationischen Verbindungen  $KMn^{II}_4Mn^{III}(SeO_3)_6$  (*mC120*, *C2/c*, [37]) und  $Li_5Mn^{II}_4Mn^{III}(SeO_3)_8$  (*aP42*,  $P\bar{1}$ , [37]) aus.

Jüngste Untersuchungen beschäftigen sich mit den gemischt-anionischen Verbindungen der Lanthanoiden  $Ln(HSeO_3)(SeO_3) \cdot 2H_2O$  ( $Ln = La, Y, Pr, Yb$ ) [10 und dort zitierte Literatur] die in polaren Schichtstrukturen (*Pc2<sub>1</sub>b* bzw. *Pbc2<sub>1</sub>*) kristallisieren und in Kombination mit den aciden Protonen der Hydrogenoxoselenat(IV)-Anionen interessante funktionsmaterialwissenschaftliche Eigenschaften wie Ionenaustausch bzw. Interkalation erwarten lassen, die

derzeit Gegenstand intensiver Untersuchungen sind [10]. Auch sollte die hohe, zumeist irreguläre Koordination der Lanthanoidenkationen in Kombination mit den stereochemisch aktiven lone-pairs der Oxoselenat(IV)-Anionen begünstigend auf die Bildung azentrischer Strukturen mit nicht-linear dielektrischen und optischen Eigenschaften hinwirken, die in elektrooptischen Geräten Anwendung finden könnten [10]. Technisch interessante magnetische Eigenschaften wie z.B. eine nach den Strukturdaten zu erwartende, antiferromagnetische Kopplung der  $\text{Pr}^{3+}$ -Ionen ( $d(\text{Pr}^{3+}-\text{Pr}^{3+}) = 399.9(2) \text{ pm}$ ) in  $\text{Pr}_2(\text{HSeO}_3)_2(\text{SeO}_3)_2$  (*oP80*, *Pbc21*), in der fünf Metallzentren durch die Hydrogenoxoselenat(IV)-Anionen verknüpft werden, sind z.Zt. ebenfalls Gegenstand intensiver Untersuchungen [10].

Eine tabellarische Übersicht aller z.Zt. in der Anorganischen Strukturdatenbank (ICDS) [74] eingetragenen neutralen Oxoselenate(IV), die im wesentlichen Gegenstand dieser Arbeit waren sowie die in eigenen Vorarbeiten [18] beschriebenen Oxoselenate(IV) ist im Anhang, Tabelle 11.1 wiedergegeben.

### 3.2 Dinatrium-dizink-tris(oxoselenat(IV))-trihydrat

Im Rahmen systematischer Voruntersuchungen zu dieser Arbeit, mit dem Ziel der Darstellung und Charakterisierung zeotyper, zemmanitanaloger Verbindungen der allgemeinen Zusammensetzung  $M_2^I M_x^{II}(\text{SeO}_3)_{2+x-1} \cdot n\text{H}_2\text{O}$  ( $n \geq 2$ ), konnten die in neuen Strukturtypen kristallisierenden *quasi*-ternären Natrium-Zink-Oxoselenat(IV)-hydrate  $\text{Na}_2\text{Zn}_3(\text{SeO}_3)_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  und  $\text{Na}_2\text{Zn}_2(\text{SeO}_3)_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  erstmals synthetisiert und strukturchemisch charakterisiert werden (siehe Abbildung 3.4) [18].

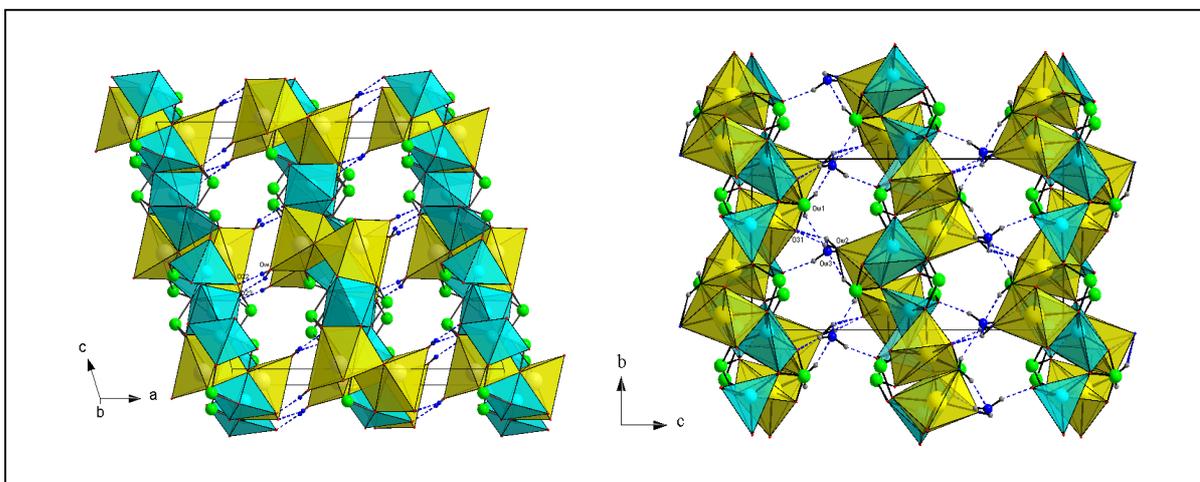


Abbildung 3.4: Kristallstruktur von  $\text{Na}_2\text{Zn}_3(\text{SeO}_3)_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  mit Blick in  $[0\bar{1}0]$  (links) und von  $\text{Na}_2\text{Zn}_2(\text{SeO}_3)_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  mit Blick in  $[100]$  (rechts).

Das besondere Merkmal dieser neuen Schichtverbindungen sind die dort auftretenden Anomalien *strukturell instabiler Kristallwassermoleküle* mit einer konfigurativ bedingten ein- bzw. erstmalig beobachteten zweidimensional deformierten PDF. Solche Anomalien mit eindimensional deformierter PDF sind bekannt (vgl. z.B. [75 - 79]). Sie werden als Folge einer *dynamischen Reorientierungsfehlordnung* interpretiert und bisher nur bei  $M^{\geq II}$ -gebundenen, trigonal-planar konfigurierten Kristallwassermolekülen beobachtet [75 - 79]. Sie konnten hier erstmals auch für  $M^I$ -gebundene Kristallwassermoleküle nachgewiesen werden (siehe Abbildung 3.5 links oder Kapitel 3.3) [18].

Das aus Raumtemperatur-Vierkreisdiffraktometerdaten bestimmte Strukturmodell von  $\text{Na}_2\text{Zn}_2(\text{SeO}_3)_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  [18] ergab darüber hinaus für eines der drei kristallographisch unterschiedlichen Kristallwassermoleküle (Ow2) eine *quasi*-lineare, chelatförmig-vicinale Konfiguration, in der O31 als Akzeptor für beide Wasserstoffatome von Ow2 zu agieren scheint (vgl. Abbildung 3.5 rechts).

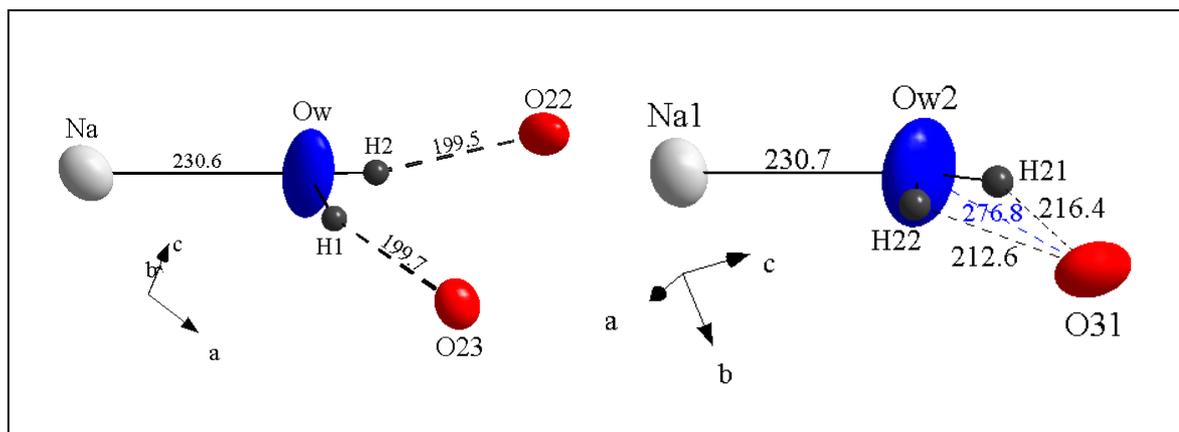


Abbildung 3.5: Trigonal-planar konfiguriertes Kristallwassermolekül (KWM) Ow in  $\text{Na}_2\text{Zn}_3(\text{SeO}_3)_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  mit „zigarrenförmiger“ PDF (links) und *quasi*-linear konfiguriertes KWM Ow2 in  $\text{Na}_2\text{Zn}_2(\text{SeO}_3)_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  mit „linsenförmiger“ PDF (nach [18], rechts, PDF  $\hat{=}$  50%, Abstände in pm).

Die Koordination von Ow2 durch nur zwei Atome (Na1, O31) ermöglicht neben der Auslenkung aus der besten Ebene durch die Atome Na1, Ow2, H21, H22 und O31, wie sie bei trigonal-planar konfigurierten Kristallwassermoleküle auftritt, zusätzlich eine Auslenkung innerhalb dieser Ebene. Die Superposition zweier orthogonal orientierter, jeweils zigarrenförmiger PDF führt im Rahmen einer harmonischen Beschreibung zu der hier erstmals beobachteten linsenförmigen PDF. Die aus Differenz-Fourierkarten lokalisierten H-Atome ergeben für das Kristallwassermolekül einen ungewöhnlich kleinen H-O-H-Winkel von etwa  $78^\circ$ , was auf eine Mittellage, also auf eine statische bzw. dynamische Fehlordnung hindeutet.

Zur endgültigen Klärung dieses Phänomens sollten sowohl schwingungsspektroskopische Untersuchungen, auch an teildeutierten Proben, als auch Tieftemperatur-Röntgenstreuungsexperimente durchgeführt werden. Weiterhin sollten messtechnische bzw. kristallographische Fehlerquellen ausgeschlossen und anhand eines physikalisch-chemischen Modells die Ursachen dieses außergewöhnlichen Phänomens geklärt werden.

### 3.2.1 Schwingungsspektroskopische Untersuchungen

Die IR-Absorptionsspektren von  $\text{Na}_2\text{Zn}_2(\text{SeO}_3)_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  bei 100 und 293 K (vgl. Abbildung 3.6) zeigen bei Tieftemperatur die charakteristischen Absorptionsbanden folgender innerer Schwingungen:

- $\nu(\text{OH})$  der Kristallwassermoleküle zwischen  $3650$  und  $2800\text{ cm}^{-1}$
- $\delta(\text{H}_2\text{O})$  der Kristallwassermoleküle im Bereich von  $1750$  bis  $1600\text{ cm}^{-1}$
- Kombinationsbanden und/oder Obertöne bei  $2400$  bis  $2100\text{ cm}^{-1}$
- $\nu_{\text{s/as}}(\text{SeO})$  von Oxoselenat(IV)-Anionen zwischen  $1000$  und  $600\text{ cm}^{-1}$
- $\delta_{\text{s/as}}(\text{SeO}_2)$  von Oxoselenat(IV)-Anionen im Bereich von  $550$  bis  $400\text{ cm}^{-1}$

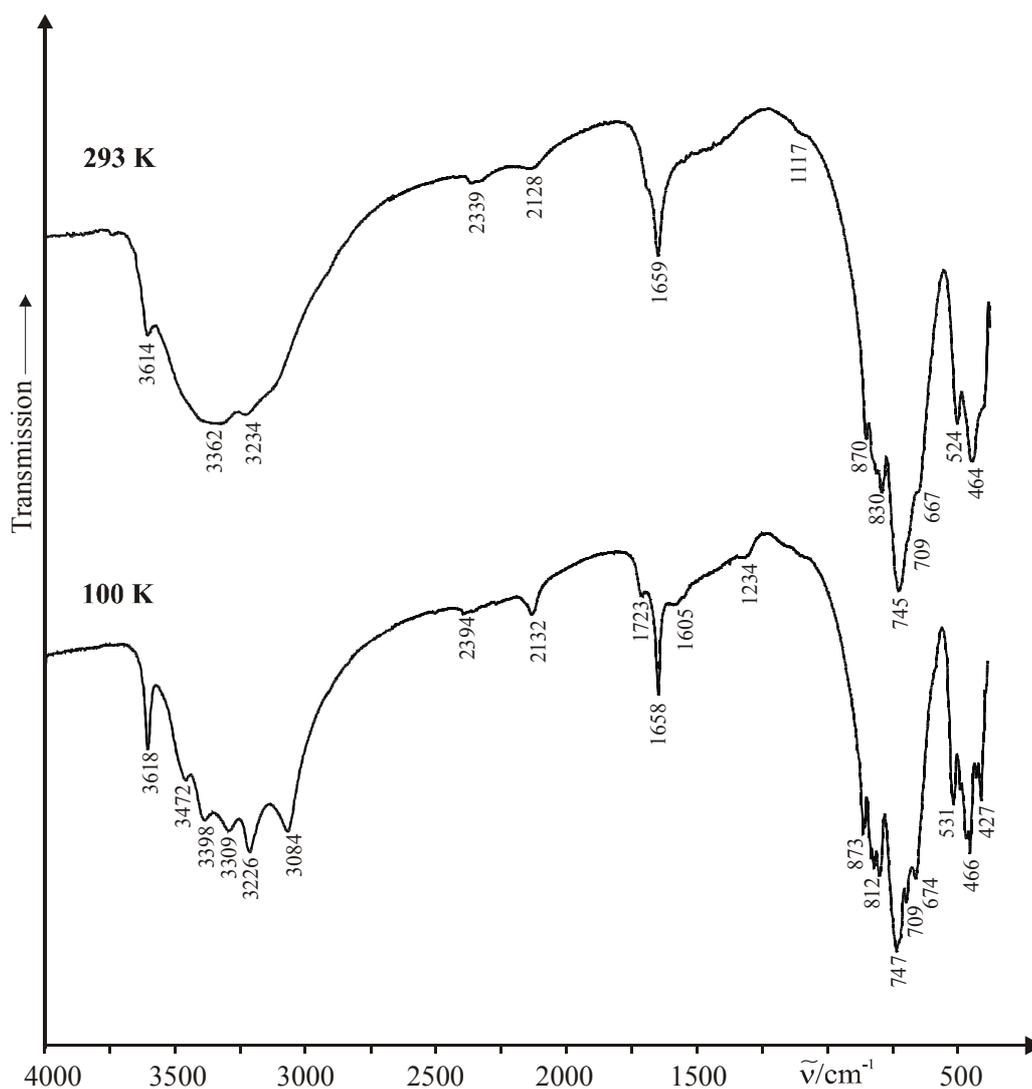


Abbildung 3.6: IR-Absorptionsspektren von  $\text{Na}_2\text{Zn}_2(\text{SeO}_3)_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  bei  $293$  und  $100\text{ K}$ .

Im Bereich der OH-Streckschwingungsbanden sind im TT-IR-Absorptionsspektrum sechs, deutlich voneinander separierte Banden zu erkennen (Maxima bei  $3618$ ,  $3472$ ,  $3398$ ,  $3309$ ,  $3226$  und  $3084\text{ cm}^{-1}$ ). Sie bilden zwei Gruppen: eine scharfe, separierte Bande bei  $3618\text{ cm}^{-1}$ , sowie ein Multiplett aus fünf Banden. Die scharfe Bande bei  $3618\text{ cm}^{-1}$  ist den konventionellen  $\nu(\text{OH})/d(\text{O}\cdots\text{O})$ -Korrelationen für Kristallwassermoleküle zufolge  $\text{O}\cdots\text{O}$ -Abständen

von mehr als 320 pm zuzuordnen [80 - 83]. Die schwächsten bisher gefundenen Wasserstoffbrücken von Kristallwassermolekülen in Salzhydraten mit O $\cdots$ O-Abständen von 314.8 pm, entsprechend 3584 cm $^{-1}$  [83], deuten auf eine extrem schwache H-Brücke bzw. auf ein unverbrücktes Wasserstoffatom. Derartig hohe OH-Streckschwingungsfrequenzen bei gleichzeitig geringer Halbwertsbreite finden sich lediglich in Hydroxiden wie bspw. in den Hydroxidhydraten M $^{II}$ (OH) $_2$ ·H $_2$ O (M $^{II}$ = Sr, Ba [83]), in denen extrem schwache Wasserstoffbrücken der Hydroxidionen mit d(O3-H3 $\cdots$ O2) = 331.3(6) pm entsprechend 3570 cm $^{-1}$  (3610 cm $^{-1}$  für Sr) beobachtet werden konnten. Die entsprechenden H $\cdots$ O-Akzeptorabstände betragen 238 bzw. 249 pm (Summe van der Waals-Radien H, O = 240 pm [84]), H-Brücken werden nur für das Bariumsalz diskutiert. Die im TT-Strukturmodell (vgl. Kapitel 3.2.3.2.2) gefundenen Abstände (d(Ow2 $\cdots$ Ow3) = 321.4 pm, d(H22 $\cdots$ Ow3) = 243 pm) und die beobachtete hochfrequente Lage der Bande bei 3618 cm $^{-1}$  deuten in diesem Kontext daher auf einen kristallchemischen Grenzfall zwischen unverbrücktem und extrem schwach gebundenem Kristallwasser-Wasserstoff (H22). Die Banden bei 2349 und 2132 cm $^{-1}$  sind Kombinationsbanden ( $\delta$ (H $_2$ O) + R(H $_2$ O)) zuzuordnen.

Die im TT-IR-Absorptionsspektrum aufgelösten drei  $\delta$ (H $_2$ O)-Moden bei 1723, 1658 und 1605 cm $^{-1}$  deuten auf mindestens drei kristallographisch unterschiedliche Kristallwassermoleküle hin. Dies steht im Einklang mit den Einkristallstrukturanalysen bei Raum- und Tieftemperatur (vgl. Kapitel 3.2.3).

Die Darstellung teil- bzw. volldeuterierter Proben war, trotz wiederholter Versuche, nicht erfolgreich. Es entstand stets teildeutertes Na $_2$ Zn $_3$ (SeO $_3$ ) $_4$ ·2H $_2$ O welches bereits röntgenographisch und schwingungsspektroskopisch charakterisiert wurde [18].

## 3.2.2 Geometrische Vorüberlegungen und H-verbrückte Anionenteilstruktur

### 3.2.2.1 Geometrische Vorüberlegungen

Zur Analyse der Bindungsverhältnisse an Ow2 wurde, ausgehend vom Raumtemperatur-Strukturmodell und unter Annahme eines empirisch gemittelten H-O-H-Winkels (104.5°) sowie einer sp $^3$ -Hybridisierung dieses O-Atoms, eine geometrische Analyse (CAD-Simulation) der Umgebung von Ow2 durchgeführt. Werden alle infolge der Verkippung  $\omega$  aus der Achse Na1-Ow2 möglichen Orientierungen der Ow2-H21/H22-Bindungsrichtungen berücksichtigt, so resultiert aus dieser CAD-Simulation ein stark asymmetrisches H-Brückensystem, in dem Ow2 nur über eines der zwei Wasserstoffatome als H-Brücken-Donor agieren kann (siehe Abbildung 3.7).

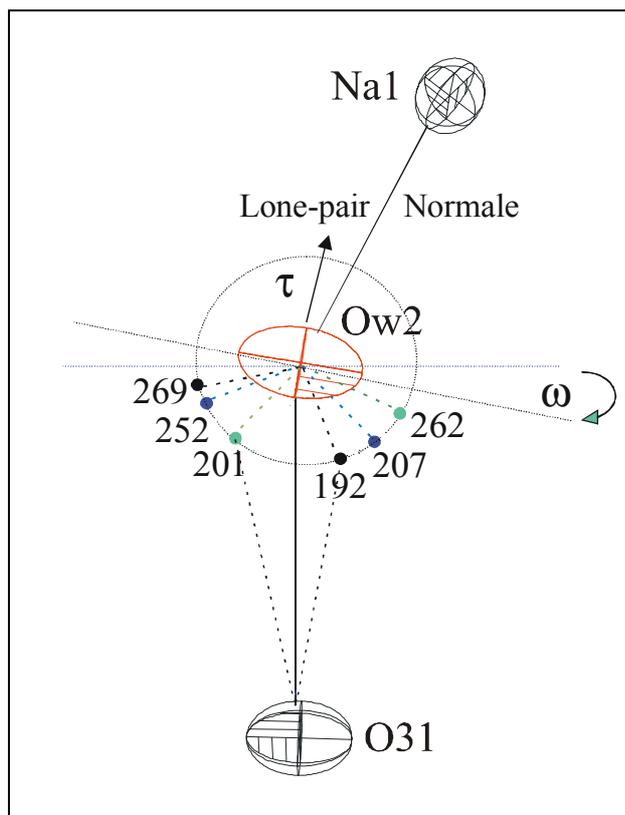


Abbildung 3.7: Mögliche geometrische Konfigurationen des Kristallwassermoleküls Ow2 (rot) in  $\text{Na}_2\text{Zn}_2(\text{SeO}_3)_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  unter Annahme einer  $\text{sp}^3$ -Hybridisierung und empirisch gemittelten H-O-H-Winkel ( $104.5^\circ$ ,  $\text{PDF} \hat{=} 50\%$ ,  $\text{H}\cdots\text{O}$ -Abstände in pm).

### 3.2.2.2 Anionenteilstruktur und H-Brückensystem

Nach den Ergebnissen der Raumtemperatur-Strukturanalyse [18] enthält die Kristallstruktur von  $\text{Na}_2\text{Zn}_2(\text{SeO}_3)_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  ein 1D H-Brückensystem in Form verzweigter zick-zackförmiger Ketten  $^1_\infty[(\text{SeO}_3)_2(\text{H}_2\text{O})_2]$  in  $[010]$ , in denen sowohl Oxoselenat(IV)- als auch Kristallwasser-Sauerstoffatome als Akzeptoren agieren (vgl. Abbildung 3.8).

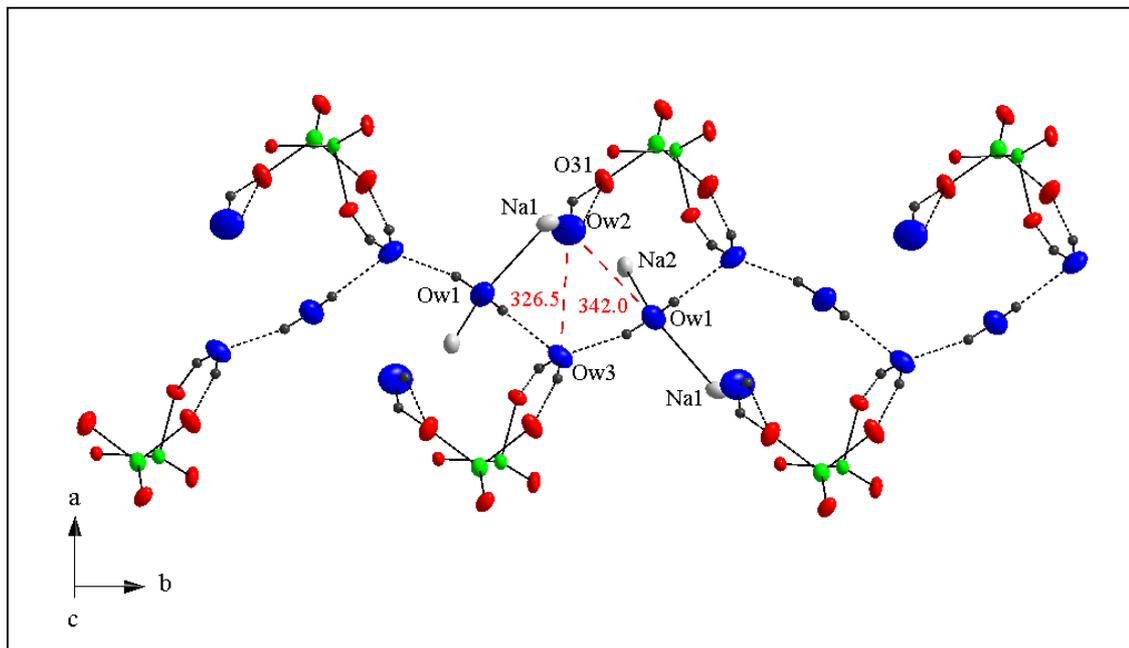


Abbildung 3.8: 1D H-Brückensystem von  $\text{Na}_2\text{Zn}_2(\text{SeO}_3)_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  mit verzweigten, zick-zackförmigen Ketten  $^1_\infty[(\text{SeO}_3)_2(\text{H}_2\text{O})_2]$  entlang  $[010]$  und tetraedrischer Kristallwasserumgebung von Ow1 (Na1 und Na2 grau dargestellt) und Ow3.  $\text{O} \cdots \text{O}$ -Abstände zu nächsten Nachbaratomen von Ow2 sind rot gestrichelt dargestellt (PDF  $\hat{=}$  50%, Abstände in pm).

Ow2 ist bis zu 400 pm (außer von Na1 und O31) nur von den bereits tetraedrisch koordinierten und somit konfiguratив abgesättigten Kristallwassermolekülen Ow1 und Ow3 umgeben, so dass (bei RT) insbesondere wegen der resultierenden langen Donor-Akzeptor-Abstände von  $326.5(9) \leq d(\text{O} \cdots \text{O})/\text{pm} \leq 342.0(2)$  Wasserstoffbrücken  $\text{Ow2-H22} \cdots \text{Ow1/Ow3}$  chemisch nicht sinnvoll erscheinen und daher auszuschließen sind.

### 3.2.3 Kristallstrukturanalyse

#### 3.2.3.1 Untersuchungen von Kristallbau-/Mehrlingsfehlern

Im Rahmen der Kristallstrukturaufklärung in [18] konnten Kristallbau- und/oder Symmetriefehler nicht abschließend als Ursache für die Auslenkungsanomalie von Ow2 ausgeschlossen werden. Daher wurde sowohl der für die Kristallstrukturanalyse [18] verwendete, als auch drei weitere, nach polarisationsmikroskopischen Voruntersuchungen als geeignet erkannte Einkristalle von  $\text{Na}_2\text{Zn}_2(\text{SeO}_3)_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ , nochmals mit einem Einkreis-Einkristalldiffraktometer (STOE-IPDS) vermessen. Dabei ergaben sich keine Hinweise auf

nicht-meroedrische Verzwillingung, Überstrukturbildung oder (inkommensurable) Modulation. Andere Fehlerquellen wie z.B. thermisch diffuse Streuung oder fehlerhafte Absorptionskorrektur (bei stark anisotroper Kristallform) konnten durch geeignete Wahl der Einkristalle ausgeschlossen werden.

In allen Fällen wurde eine stark anisotrope PDF ausschließlich für  $Ow2$  beobachtet. Das Verhältnis der Eigenwerte der  $\underline{U}$ -Tensoren beträgt bei Raumtemperatur jeweils 4:3:1. Weiterhin wurden alle Datensätze hinsichtlich eventuell falsch bestimmter Raumgruppen (Symmetriefehler) untersucht. In allen Fällen wies die Reflexstatistik (N(Z)-Test) signifikant auf das Vorliegen einer zentrosymmetrischen Raumgruppe. Zonale und serielle Nichtauslöschungen der Art  $h0l$  mit  $h + l = 2n$  und  $0k0$  mit  $k = 2n$  sowie simulierte Präzessionsbilder deuteten eindeutig auf die Raumgruppe  $P2_1/n$ .

Strukturlösungen und -verfeinerungen in Untergruppen von  $P2_1/n$  ergaben keine signifikanten Verbesserungen des Strukturmodells. Das Vorliegen von Pseudosymmetrien konnte ebenfalls ausgeschlossen werden. Britton- bzw. Yeates-Statistik (TWIN 3.0, [85]) ergaben keine Hinweise auf die in den monoklinen Kristallklassen möglichen Zwillingstypen.

### 3.2.3.2 *Raum- und Tieftemperaturmessungen, nichtharmonische Verfeinerung*

Der nach polarisationsmikroskopischen Voruntersuchungen und Röntgeneinkristallstrukturuntersuchungen als geeignetster der vier zuvor untersuchten Kristalle erkannte Einkristall wurde sowohl bei Raumtemperatur (106 Bilder,  $\Delta\phi=1.5^\circ$ ) als auch bei 100 K (301 Bilder,  $\Delta\phi=1.2^\circ$ ) nochmals mit dem Flächendetektor-Einkreisdiffraktometer STOE-IPDS mittels  $\phi$ -Scans unter Verwendung von monochromatisierter  $MoK\alpha$ -Strahlung bis  $2\Theta = 58.08^\circ$  (298 K)/ $63.76^\circ$  (100 K) vermessen. Die Intensitäten wurden für Lorentz- und Polarisationseffekte und numerisch, anhand einer optimierten Flächenbeschreibung, für Absorptionseffekte korrigiert. Das Vorliegen einer zentrosymmetrischen Raumgruppe konnte anhand der Reflexstatistik belegt werden. Zonale und serielle Nichtauslöschungen der Art  $h0l$  mit  $h + l = 2n$  und  $0k0$  mit  $k = 2n$  deuten auf die Raumgruppe  $P2_1/n$ .

Das in  $P2_1/n$  unter Anwendung direkter Methoden gefundene Strukturmodell wurde mittels sukzessiver Fourier-Synthesen und Least-Squares-Verfahren (volle Matrix) unter Verwendung von Atomformfaktoren für neutrale Atome verfeinert. Nach Einführung anisotroper Auslenkungsparameter für die Schweratome konnten die Lagen der Wasserstoffatome H11-H22 aus Differenz-Fourier-Karten ermittelt werden. Die isotropen Auslenkungsparameter der Wasserstoffatome wurden an das 1.5-fache der äquivalent isotropen Auslenkungsparameter

der Kristallwassersauerstoffatome gekoppelt und die O-H-Abstände mittels des DFIX-Restraint [54] auf den Zielwert 92 pm fixiert.

Die Mess- und Verfeinerungsparameter der Raumtemperatur- und der Tieftemperaturmessung sind in Tabelle 3.1 wiedergegeben. Lage- und äquivalent isotrope Auslenkungsparameter sowie die anisotropen Auslenkungsparameter sind im Anhang Tabellen 11.2 und 11.3 wiedergegeben (293 und 100 K). Die wesentlichen Bindungslängen und -abstände sind in Tabelle 3.2 aufgeführt (293 K, Tabelle 11.4 im Anhang für T = 100 K).

Tabelle 3.1: Mess- und Verfeinerungsparameter für  $\text{Na}_2\text{Zn}_3(\text{SeO}_3)_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  (293 und 100 K)

Name	Dinatrium-dizink-tris(oxoselenat(IV))-trihydrat	
Summenformel	$\text{Na}_2\text{Zn}_3(\text{SeO}_3)_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$	
Molmasse / $\text{g} \cdot \text{mol}^{-1}$	611.65	
Temperatur /K	293(2)	100(2)
Wellenlänge /pm	71.073	
Kristallsystem, Raumgruppe, PS	monoklin, $P2_1/n$ , $mP100$	
Gitterkonstanten /pm, /°	a = 914.2(5) b = 866.2(1) $\beta$ = 92.43(0) c = 1667.3(9)	a = 917.3(2) b = 864.5(2) $\beta$ = 92.42(3) c = 1665.2(3)
Zellvolumen / $\text{nm}^3$	1.3193(2)	1.3193(5)
Z, röntgen. Dichte / $\text{Mg} \cdot \text{m}^{-3}$	4, 3.079	
Absorptionskoeffizient / $\text{mm}^{-1}$	12.029	
F(000)	1144	
Kristallgröße / $\text{mm}^3$	0.25 · 0.22 · 0.20	
Gerät	STOE-IPDS-Einkreis-Einkristalldiffraktometer	
Zahl der Aufnahmen	107	301
$\phi$ -Inkrement /°	1.5	1.2
Messbereich ( $\Theta$ ) /°	3.24 - 31.68	2.58 - 29.04
Messbereich (H)	-13 $\leq$ h $\leq$ 13, -12 $\leq$ k $\leq$ 12, -24 $\leq$ l $\leq$ 20	-12 $\leq$ h $\leq$ 12, -11 $\leq$ k $\leq$ 11, -22 $\leq$ l $\leq$ 22
Reflexe gemessen / unique / signifikant	13372 / 4421 / 2981	23565 / 3490 / 3047
$R_{\text{int.}}$ , $R_{\sigma}$	0.0639, 0.0633	0.0662, 0.0330
Vollständigkeit bis	$\Theta = 31.68^\circ$ : 98.9 %	$\Theta = 29.04^\circ$ : 98.9 %
Absorptionskorrektur	numerisch	
$T_{\text{Min.}}$ , $T_{\text{Max.}}$	0.1313, 0.4700	
Verfeinerungsmethode	Least-squares (volle Matrix) gegen $F^2$	
Daten / Restraints / Parameter	4421 / 6 / 173	3490 / 6 / 191
$S(F^2)$	0.910	1.038
Gütefaktoren (beob.)	$R1 = 0.0419$ , $wR2 = 0.1127$	$R1 = 0.0295$ , $wR2 = 0.0688$
Gütefaktoren (gem.)	$R1 = 0.0703$ , $wR2 = 0.1244$	$R1 = 0.0359$ , $wR2 = 0.0713$
Extinktionskoeffizient	0.0044(5)	0.0010(2)
$\Delta\rho_{\text{min.}}$ , $\Delta\rho_{\text{max.}}$ / $10^{-6} \text{e} \cdot \text{pm}^{-3}$	-1.5(3), 1.9(3)	-0.7(4), 1.7(1)

Tabelle 3.2: Ausgewählte Bindungslängen (/pm) und Winkel (°) von Na<sub>2</sub>Zn<sub>3</sub>(SeO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>·3H<sub>2</sub>O (293 K, Wasserstoffbrücken bei 100 K kursiv dargestellt)

<b>NaO<sub>6</sub>-Oktaeder</b>				
Na1-O21 <sup>1</sup>	237.2(5)	Na2-Ow2	231.4(7)	
Na1-Ow1 <sup>2</sup>	237.4(6)	Na2-O33 <sup>5</sup>	242.8(5)	
Na1-O23 <sup>3</sup>	238.7(5)	Na2-O13 <sup>6</sup>	245.2(6)	
Na1-O31 <sup>2</sup>	246.3(6)	Na2-O22 <sup>7</sup>	247.5(5)	
Na1-O11 <sup>4</sup>	260.5(5)	Na2-O13 <sup>8</sup>	251.8(5)	
Na1-O21 <sup>3</sup>	281.2(6)	Na2-Ow1 <sup>9</sup>	264.2(8)	
<b>ZnO<sub>4</sub>-Tetraeder</b>				
Zn1-O33 <sup>10</sup>	195.6(4)	Zn2-O32 <sup>5</sup>	195.2(5)	
Zn1-O11 <sup>11</sup>	196.5(4)	Zn2-O22	196.5(5)	
Zn1-O12 <sup>12</sup>	198.0(5)	Zn2-O23 <sup>13</sup>	198.7(4)	
Zn1-O21 <sup>9</sup>	199.6(4)	Zn2-O13 <sup>8</sup>	200.2(4)	
<b>SeO<sub>3</sub><sup>2-</sup>-Anionen</b>				
Se1-O11	169.5(4)	O11-Se1-O12	100.2(2)	
Se1-O12	169.7(4)	O11-Se1-O13	99.8(2)	
Se1-O13	171.0(4)	O12-Se1-O13	101.1(2)	
Se2-O21	169.0(4)	O21-Se2-O22	102.4(2)	
Se2-O22	169.4(4)	O21-Se2-O23	98.0(2)	
Se2-O23	169.9(4)	O22-Se2-O23	101.7(2)	
Se3-O31	166.6(5)	O31-Se3-O32	102.4(3)	
Se3-O32	171.1(5)	O31-Se3-O33	102.6(2)	
Se3-O33	172.6(4)	O32-Se3-O33	98.3(2)	
<b>H-Brücken</b>				
	d(O-H)	d(H...O)	d(O...O)	∠(OHO)
298 K				
Ow1-Hw11...Ow3 <sup>14</sup>	90	198	286.1(8)	166.3
Ow1-Hw12...Ow3 <sup>7</sup>	89	212	291.6(8)	147.7
Ow2-Hw21...O31 <sup>7</sup>	91	185	276.1(8)	175.1
Ow2-Hw22...Ow3	93	246	326.5(9)	145.3
Ow3-Hw31...O32 <sup>9</sup>	89	198	286.2(7)	166.5
Ow3-Hw32...O12 <sup>12</sup>	88	182	270.1(7)	175.5
100 K				
<i>Ow1-Hw11...Ow3<sup>8</sup></i>	<i>91</i>	<i>196</i>	<i>284.8(4)</i>	<i>165.5</i>
<i>Ow1-Hw12...Ow3<sup>7</sup></i>	<i>92</i>	<i>212</i>	<i>292.8(4)</i>	<i>147.5</i>
<i>Ow2-Hw21...O31<sup>7</sup></i>	<i>90</i>	<i>186</i>	<i>275.7(4)</i>	<i>175.6</i>
<i>Ow2-Hw22...Ow3<sup>7</sup></i>	<i>91</i>	<i>243</i>	<i>321.4(4)</i>	<i>144.5</i>
<i>Ow3-Hw31...O32<sup>5</sup></i>	<i>90</i>	<i>197</i>	<i>285.7(4)</i>	<i>167.5</i>
<i>Ow3-Hw32...O12<sup>12</sup></i>	<i>89</i>	<i>180</i>	<i>270.0(4)</i>	<i>177.5</i>

Symmetrieeoperatoren:

- |                            |                            |                           |
|----------------------------|----------------------------|---------------------------|
| 1) $-x+1/2, y+1/2, -z+3/2$ | 2) $x, y+1, z$             | 3) $x+1/2, -y+3/2, z+1/2$ |
| 4) $x, y+1, z+1$           | 5) $x-1/2, -y+1/2, z-1/2$  | 6) $x+1/2, -y+1/2, z+1/2$ |
| 7) $-x+1, -y, -z+1$        | 8) $-x+1/2, y-1/2, -z+1/2$ | 9) $x+1/2, -y+1/2, z-1/2$ |
| 10) $x, y, z-1$            | 11) $-x+1, -y, -z$         | 12) $x+1, y, z$           |
| 13) $-x, -y, -z+1$         | 14) $x-1/2, -y+1/2, z+1/2$ |                           |

### 3.2.3.2.1 Raumtemperatur (Splitmodell)

Das Kristallwasser-Sauerstoffatom Ow2 zeigt eine stark verschmierte und anisotrop deformierte PDF, die auf dynamische oder statische Fehlordnungs- bzw. Reorientierungsphänomene hinweisen könnte. Differenzfourierkarten zeigen deutliche Restelektronendichtemaxima bzw. -minima in der Peripherie von Ow2, die in dieser Form typisch für die fehlerhafte Beschreibung einer Lagefehlordnung durch eine gemittelte Lage mit einer entsprechend anisotrop deformierten PDF sind. Daher wurde die Lage von Ow2 entsprechend den Restelektronendichtemaxima in den Differenzfourierkarten aufgespalten und als Split-Lage (Ow2a/Ow2b) in die Verfeinerung aufgenommen.

Nach Konvergenz der Verfeinerung mit anisotropen Auslenkungsparametern beträgt die Separation beider Lagen etwa  $\Delta r \approx 40$  pm, was aufgrund der limitierten experimentellen Auflösung mit  $(\sin\theta/2\lambda)^{-1} \approx 60$  pm (MoK $\alpha$ ) nicht als signifikantes Ergebnis diskutiert werden kann.

Daher wurde Ow2 als gemittelte Lage mit einer nicht-harmonischen PDF mit Termen dritter und vierter Ordnung in die Verfeinerung aufgenommen. Nach dem ersten Verfeinerungszyklus wurden alle nicht-signifikant verfeinerten Tensor-Elemente ( $C_{ijk} \leq 2 \cdot \sigma(C_{ijk})$  bzw.  $D_{ijkl} \leq 2 \cdot \sigma(D_{ijkl})$ ) auf Null gesetzt und nicht weiter verfeinert.

Die PDF von Ow2 spaltet in zwei separierte Bereiche auf (vgl. Abbildung 3.9 links). Im Sinne der Reduktion auf eine harmonische Beschreibung entspricht dies einer nicht positiv definiten ellipsoiden PDF, d.h. die Wahrscheinlichkeitsdichte von Ow2 nimmt die Form eines Rotationsparaboloids an. In Übereinstimmung mit den o.g. Ergebnissen der harmonischen Verfeinerung deutet dies ebenfalls auf eine geringe räumliche Separation zweier individueller Atomlagen hin, die auflösungsbedingt nicht getrennt verfeinert werden können. Als direkte Konsequenz dieser Kristallwassermolekül-Konfiguration ist die Wahrscheinlichkeitsdichtefunktion der H-Atome derart verschmiert, dass die Röntgenstreudaten die Bestimmung des unverbrückten H-Atoms H22 nicht ermöglichen.

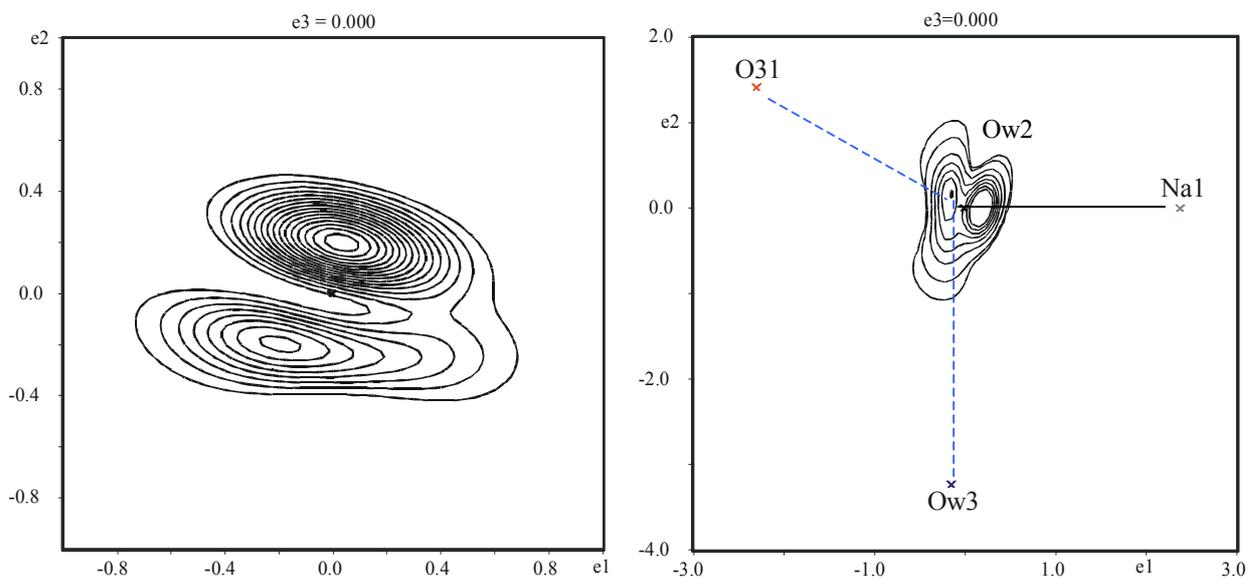


Abbildung 3.9: Integrale PDF (3. und 4. Ordnung, Konturlinien bei 0.1, 1, 5, 10, 15, 20, 25 und  $30 \cdot 10^{-6} \text{pm}^{-3}$ ) von Ow2 in [100] (links) und in der durch Na1, Ow2, und O31 aufgespannten Ebene (jeweils  $-250 \leq e3/\text{pm} \leq +250$ ).

Dieses Ergebnis kann auf einen dynamischen Sprungprozess von Ow2 hinweisen, als dessen Triebkraft die Ausbildung einer sehr schwachen H-Brücke Ow2-H22...Ow3 denkbar ist.

### 3.2.3.2.2 Tieftemperatur-Strukturmodell

Im Gegensatz zu den Ergebnissen der Verfeinerung der Raumtemperaturdaten ergeben die aus den Tieftemperaturdaten erhaltenen Differenzfourierkarten keinen Hinweis auf eine Aufspaltung der Lage von Ow2. Die Verfeinerung mit nicht-harmonischen Auslenkungsparametern dritter und vierter Ordnung (s.o.) führt nicht zu zwei separierten Wahrscheinlichkeitsdichtebereichen, sondern zu einem abgeflachten Ellipsoid, dessen Äquator durch einen an der Peripherie verbreiterten Schlauch überdacht wird (vgl. Abbildung 3.10). Die Geometrie dieses Schlauchs ist in guter Übereinstimmung mit der Koordination von Ow2 durch die (potenziellen) H-Brücken-Akzeptoren O31 und Ow3 (siehe Abbildung 3.11).

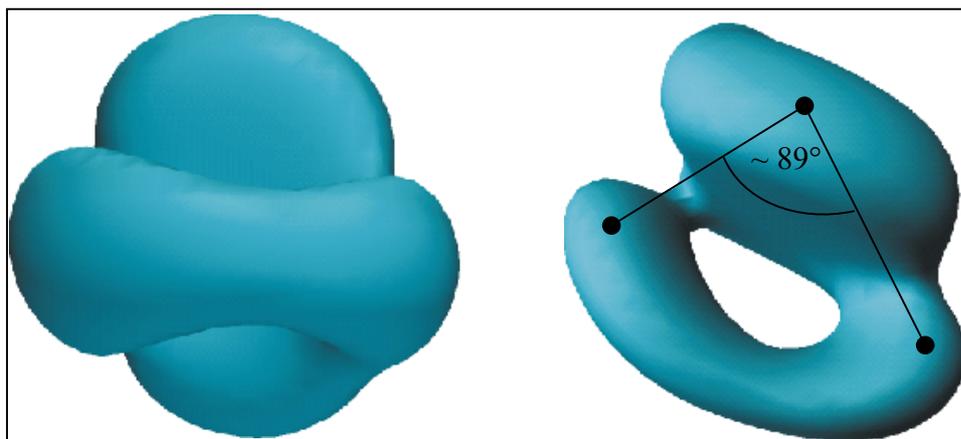


Abbildung 3.10: Isofläche der Wahrscheinlichkeitsdichtefunktion von Ow2 (TT, 99% Aufenthaltswahrscheinlichkeit). Blick in die H-O-H-Ebene (links) und auf die H-O-H-Ebene (rechts).

In Übereinstimmung mit den Ergebnissen der RT-Kristallstrukturanalyse ist daher davon auszugehen, dass infolge der sehr schwachen H-Brücke Ow2-H22...Ow3 das Kristallwassermolekül um Ow2 einer dynamischen Fehlordnung unterliegt, da dieses KWM nur durch ein Na<sup>+</sup>-Kation und eine mittelschwache H-Brücke gebunden ist. Durch die geringere Deformation bzw. „Ausdehnung“ der PDF ( $\underline{U}$ -Tensoren-Verhältnis 3:2:1 statt 4:3:1(RT)) ist im Tieftemperaturmodell (harmonische Beschreibung) das H-Atom H22 aus der Differenz-Fourierdichtekarte zu lokalisieren und bildet, in Übereinstimmung mit den Ergebnissen der integralen PDF, einen H-O-H-Winkel von 88.92° (siehe Abbildung 3.10).

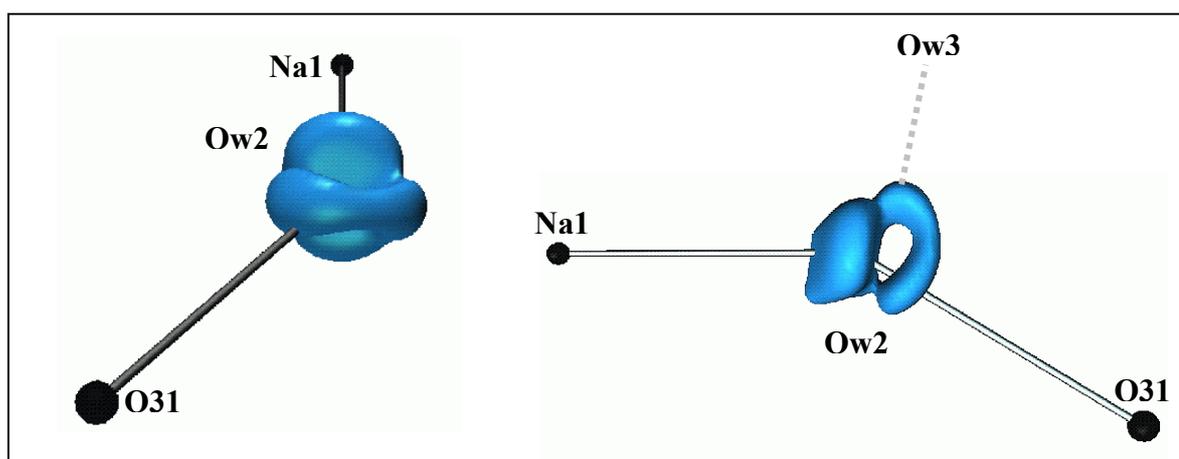


Abbildung 3.11: Anhand von Tieftemperatur-Einkristallstrukturdaten bestimmte Koordination von Ow2 durch Na1, O31 und Ow3 (rechts, potenzielle H-Brücke Ow2-H22...Ow3 grau gestrichelt gezeichnet).

Nach den vorliegenden Daten ist also auf eine dynamische (Reorientierungs-)fehlordnung zu schließen. Im statischen Fall sollten auch bei tiefer Temperatur (hier 100 K) im Falle einer Orientierungs- und/oder Lagefehlordnung zwei separierte Atomlagen für das Kristallwassermolekül Ow2 resultieren. Die geringe räumliche Separation der Lagekoordinaten (RT-Splitmodell) deutet indes auf einen dynamischen Sprungprozess mit geringer Aktivierungsenergie. Ursache hierfür ist eine mangelhafte Absättigung der Valenzen des Kristallwassermoleküls Ow2, welches nur zwei Bindungen effektiv abzusättigen vermag: eine Bindung zum Natriumkation Na1 und eine schwache H-Brücke zum Akzeptor O31 ( $d(\text{Ow2-H21}\cdots\text{O31}) = 275.7(4)$  pm) sowie eine wahrscheinlich extrem schwache H-Brücke zu dem bereits, vom Standpunkt der Valenz betrachtet, gesättigten *potenziellen* Akzeptoratom Ow3 ( $d(\text{Ow2-H22}\cdots\text{Ow3}) = 321.4(4)$  pm). Diese Konfiguration führt zu einer Auslenkungsanomalie senkrecht zur Bindungsachse Ow2-Na1 (flip motion der lone-pairs im Kristallfeld von Na1) und einer dazu senkrechten Sprungbewegung in Richtung des valenz-gesättigten Akzeptors Ow3. Bei 100 K ist die thermische Energie wohlmöglich zu gering um diesen Prozess zu ermöglichen, so dass die PDF ausschließlich auf eine Besetzung der Ruhelage hindeutet.

Im Falle eines dynamischen Verhaltens könnten aus temperaturabhängigen schwingungsspektroskopischen Untersuchungen die Korrelationszeiten und Aktivierungsenergie(n) des vermuteten Sprungprozesses bestimmt werden. Dies war aufgrund zu geringer Probenmengen und der Unzugänglichkeit phasenreiner Proben bisher nicht möglich. Die zur Aufklärung der geometrischen Verhältnisse notwendige Bestimmung der H-Atomlagen erfordert Neutronenbeugungsexperimente an Volumeneinkristallen oder volldeuterten polykristallinen Pulvern (inkohärente Streuung des Isotops  $^1\text{H}$ ). Beide Probenformen konnten im Rahmen dieser Arbeit nicht erhalten werden.

### 3.3 Strukturelle Instabilitäten von Kristallwassermolekülen - Schlussbetrachtung

Kristallwassermoleküle (KWM) sind i.a. tetraedrisch bzw. trigonal-pyramidal durch H-Brückendonatoren bzw. -akzeptoren und/oder Metallkationen koordiniert. Die seltene trigonal-planare Konfiguration (Typ C, Klasse 1 nach [81, 86]) kann zu einer dynamischen Reorientierungsfehlordnung der KWM führen, die von Lutz et al. 1985 an Erdalkalihalogenat(V)-hydraten nachgewiesen, systematisch untersucht und als strukturelle Instabilität bezeichnet wurde [75 - 77]. Typisch für diese Fehlordnung sind eine stark anisotrope, eindimensionale Auslenkungsanomalie der PDF des Kristallwasser-Sauerstoffatoms senkrecht zur H-Brückenebene und ungewöhnlich große Halbwertsbreiten der H<sub>2</sub>O-Librationen (IR- und Ramanschwingungsspektroskopie an einkristallinen Proben [79]). Darüber hinaus ergaben Neutronenbeugungsuntersuchungen an diesen Verbindungen keine Hinweise auf statische und/oder dynamische Lagefehlordnung der H-Atome der Kristallwassermoleküle. Ursache der dynamischen Reorientierungsfehlordnung ist nach Lutz et al. eine "flip motion" der Sauerstoffatome mit ihren lone-pairs im Coulombfeld des koordinierenden Metallkations (vgl. Abbildung 3.12).

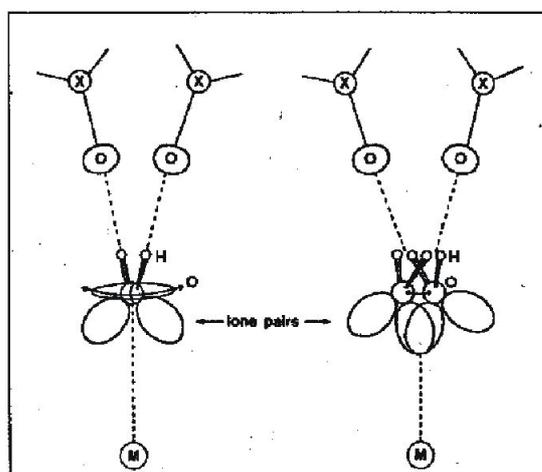


Abbildung 3.12: Dynamische Reorientierungsfehlordnung („flip motion“) trigonal-planar konfigurierter Kristallwassermoleküle im Kristallfeld des bindenden Metallkations nach [79].

Das Phänomen der strukturellen Instabilität soll nach diesen Untersuchungen ausschließlich auf das Polarisationsvermögen kleiner hochgeladener Kationen zurückzuführen sein. Diese Annahme stützt sich offensichtlich auf die Tatsache, dass entsprechende trigonal-

planare Koordinationsmuster für Verbindungen mit einwertigen Kationen (oder H-Atome als H-Brücken-Donoren) bisher nicht beobachtet werden konnten. Die strukturelle Instabilität von KWM ist von wesentlich anderer Natur als bspw. Fehlorderungsphänomene bei schwach gebundenen KWM in Zeolithen, in der Eis-Modifikation  $I_h$  oder  $\beta$ - $MnSO_3 \cdot 3H_2O$ , als deren Ursachen die Konkurrenz energetisch gleichwertiger Wasserstoffbrücken oder repulsive Gitterkräfte diskutiert werden [12, 87].

Dass die genannten strukturellen Instabilitäten nicht nur auf Verbindungen mit kleinen, hochgeladenen Metallkationen beschränkt sind, sondern auch bei Verbindungen mit großen, niedrig geladenen Metallkationen auftreten können, wurde bei Voruntersuchungen zu und im Rahmen dieser Arbeit am Beispiel von  $Na_2Zn_3(SeO_3)_4 \cdot 2H_2O$  [86],  $K_2Zn_3(SeO_3)_4 \cdot 2H_2O$  und  $SrSeO_3 \cdot H_2O$  (vgl. Kapitel 3.3 und 4.5) nachgewiesen. Strukturelle Instabilitäten von Kristallwassermolekülen sind demnach nicht allein auf das Polarisationsvermögen des koordinierenden Metall-Kations, sondern auch oder besonders auf geometrische Effekte zurückzuführen (vgl. auch Kapitel 3.2). Weiterhin konnte diese Anomalie in [17] und im Rahmen dieser Arbeit auch für  $Li^+$ ,  $Cu^{2+}$ ,  $Mn^{2+}$ ,  $Ni^{2+}$  als koordinierende Metallkationen beobachtet werden, so dass eine mögliche Abhängigkeit vom Ionenradius, bzw. vom ladungsnormierten Radius  $r' = r/z$  in diesen Fällen nicht gegeben zu sein scheint. Darüber hinaus konnte anhand der 2D Auslenkungsanomalie der PDF des Kristallwassersauerstoffatoms Ow2 in  $Na_2Zn_2(SeO_3)_3 \cdot 3H_2O$  gezeigt werden, dass als Konsequenz des Verlustes eines H-Akzeptors in der H-Brückenebene vermutlich infolge eines dynamischen Sprungprozesses zwei zueinander orthogonale Auslenkungsanomalien der PDF gegenüber dem trigonal-planaren Fall zu beobachten sind.

Kristallwassermoleküle reagieren demnach bei (weiterer) Verminderung der Absättigung ihrer Valenzen, bedingt durch konfigurative Zwänge, mit starken, gekoppelten Auslenkungen (Rotation und Libration) in Richtung höherer Elektronendichte. Demzufolge lässt sich prinzipiell ableiten, dass mit abnehmendem Verknüpfungsgrad des Kristallwassermoleküls die Dimensionalität der anormalen Auslenkung(en) der PDF zunimmt (vgl. Abbildung 3.13).

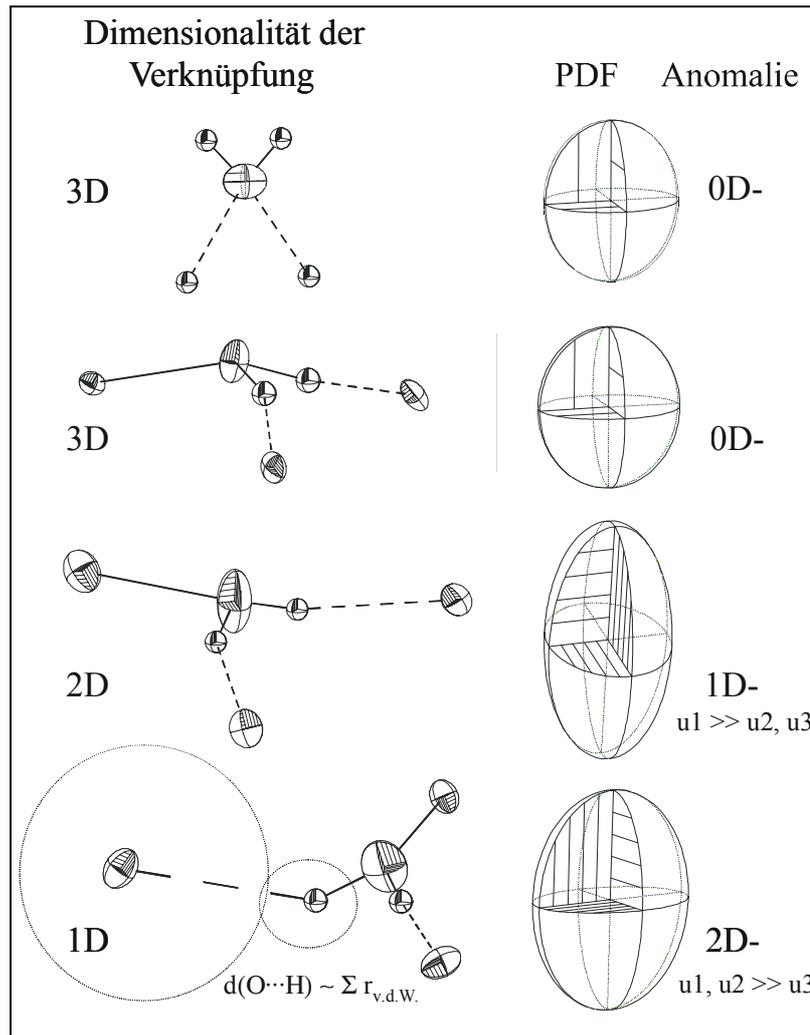


Abbildung 3.13: Vergleich der Dimensionalität der Verknüpfung von Kristallwassermolekülen mit der Dimensionalität der Auslenkungsanomalie der PDF der KWM (Maßstab der PDF jeweils gleich,  $PDF \hat{=} 50\%$ ).

### 3.4 Dikalium-trizink-tetrakis(oxoselenat(IV))-dihydrat

Im Rahmen systematischer Untersuchungen im System  $M_2^I\text{SeO}_3\text{-}M^{II}\text{SeO}_3\text{-H}_2\text{O}$  (vgl. Kapitel 3.1 und 3.2 bzw. [18]) konnten durch Verwendung von  $\text{K}_2\text{SeO}_3$  und Kaliumsulfat als Trennschichtmaterial erstmals die *quasi*-ternären Oxoselenate(IV)  $\text{K}_2\text{Zn}_3(\text{SeO}_3)_4\cdot 2\text{H}_2\text{O}$  und  $\text{K}_2\text{Zn}_3(\text{SeO}_3)_4$  (vgl. Kapitel 3.5) dargestellt werden.  $\text{K}_2\text{Zn}_3(\text{SeO}_3)_4\cdot 2\text{H}_2\text{O}$  ist formal das Analogon zu dem bereits in eigenen Vorarbeiten erhaltenen und untersuchten  $\text{Na}_2\text{Zn}_3(\text{SeO}_3)_4\cdot 2\text{H}_2\text{O}$  [18] und kann auch unter den dort angegebenen Reaktionsbedingungen dargestellt werden. Eine strukturelle Verwandtschaft liegt jedoch nicht vor. Von den neutralen *quasi*-ternären Oxoselenat(IV)-hydraten des Kaliums sind bisher nur die 1993 erstmalig von Wildner beschriebenen, zemannitanalogen Verbindungen  $\text{K}_2M_2^{II}(\text{SeO}_3)_3\cdot 2\text{H}_2\text{O}$  mit  $M^{II} = \text{Co}, \text{Ni}$  (*hP44*, *P6<sub>3</sub>/m*) bekannt [32].

#### 3.4.1 Präparation

Zunächst wird eine 0,5 molare  $\text{K}_2\text{SeO}_3$ -Lösung hergestellt, die durch einen Überschuss an festem Selendioxid auf einen pH-Wert von 3 - 4 eingestellt wird. Diese Lösung (30 ml) wird zunächst mit einer gesättigten  $\text{K}_2\text{SO}_4$ -Lösung (30 ml) und nachfolgend mit einer 10%igen  $\text{ZnCl}_2$ -Lösung (30 ml) vorsichtig überschichtet. Der sich dabei bildende Niederschlag von schwerlöslichen *quasi*-binären Zinkoxoselenat(IV)-hydraten und -hydroxid wird abfiltriert und das klare Filtrat in einem 100 ml-Reagenzglas schräg in ein auf 373 K temperiertes Ölbad eingetaucht. Nach mehreren Wochen bilden sich in der oberen, kälteren Reaktionszone transparente Einkristalle von  $\text{K}_2\text{Zn}_3(\text{SeO}_3)_4\cdot 2\text{H}_2\text{O}$  mit Kantenlängen von bis zu 1 mm sowie im unteren, heißen Teil des Reagenzglases, transparente Einkristalle von  $\text{K}_2\text{Zn}_3(\text{SeO}_3)_4$  im Verhältnis  $\approx 9:1$ . Es ist anzunehmen, dass die in der oberen Reaktionszone gebildeten Einkristalle von  $\text{K}_2\text{Zn}_3(\text{SeO}_3)_4\cdot 2\text{H}_2\text{O}$  in die heißere Reaktionszone absinken und dort *in situ* zu  $\text{K}_2\text{Zn}_3(\text{SeO}_3)_4$  entwässern. Die Kristalle wurden abgetrennt, mit Wasser und Ethanol gewaschen und über Sicapent im Exsikkator getrocknet.

Durch halbquantitative Elementanalyse (EDX-Dreipunktmessung) konnte die Formelzusammensetzung (K, Zn und Se) nachgewiesen werden, die Kristalle ließen sich durch ihren charakteristischen Habitus (vgl. REM-Aufnahmen in Abbildung 3.14 und Abbildung 3.22, Kapitel 3.5.1) unterscheiden und daher manuell trennen.

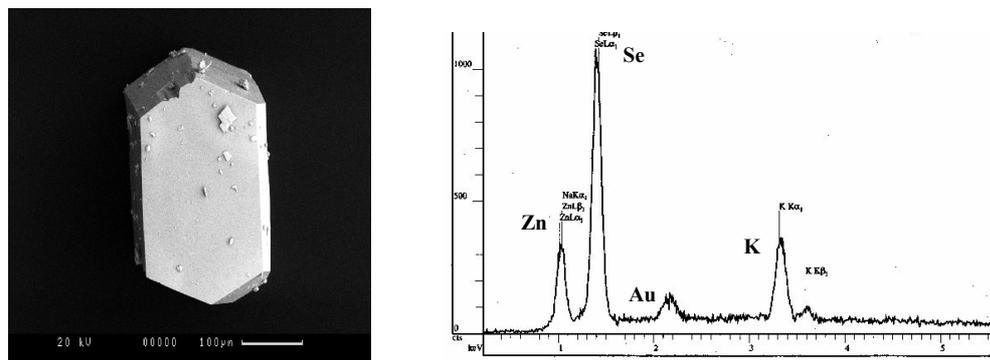


Abbildung 3.14: Rasterelektronenmikroskopische Aufnahme eines pinakoidalen Einkristalls von  $K_2Zn_3(SeO_3)_4 \cdot 2H_2O$  (links) sowie EDX-Spektrum (rechts, Spuren Au: Sputterprozess).

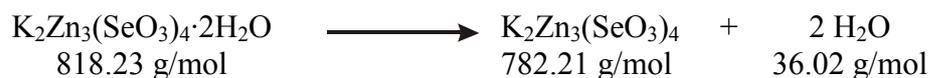
### 3.4.2 Thermoanalytische Untersuchungen

#### 3.4.2.1 DSC-Untersuchung

Im untersuchten Temperaturintervall  $173 \leq T/K \leq 295$  wurden keine, auf eine fest-fest-Phasenumwandlung deutenden, thermischen Effekte beobachtet.

#### 3.4.2.2 TG-/DTA-Untersuchung

Die thermogravimetrischen und differenzthermoanalytischen Untersuchungen einer frisch gemörserten Probe (51.2 mg) zeigen im Temperaturbereich von 300 bis 400 K einen kontinuierlichen Massenverlust von  $\Delta m_{rel.} = -4.23\%$ , der bei 300 K einsetzt und bei 410 K abgeschlossen ist (vgl. Abbildung 3.15). Die simultan durchgeführte DTA-Untersuchung deutet auf einen einstufigen, endothermen Reaktionsverlauf, der bei  $T_{onset} = 301$  K einsetzt, ein Maximum bei  $T = 353$  durchläuft und bei  $T_{offset} = 392$  K abgeschlossen ist, gefolgt von einem endothermen Effekt bei 439 K (beginnende Schmelze). Der beobachtete Massenverlust von  $\Delta m_{rel.} = -4.23\%$  entspricht innerhalb der Fehlergrenzen ( $\Delta m_{exp.}/\Delta m_{theo.} = 3.67\%$ ) der Abgabe von zwei Molekülen Wasser pro Formelumsatz. Die irreversible Entwässerung von  $K_2Zn_3(SeO_3)_4 \cdot 2H_2O$  verläuft demnach einstufig gemäß:



Das Entwässerungsprodukt konnte sowohl schwingungsspektroskopisch als auch pulverröntgenographisch eindeutig als  $K_2Zn_3(SeO_3)_4$  charakterisiert werden.

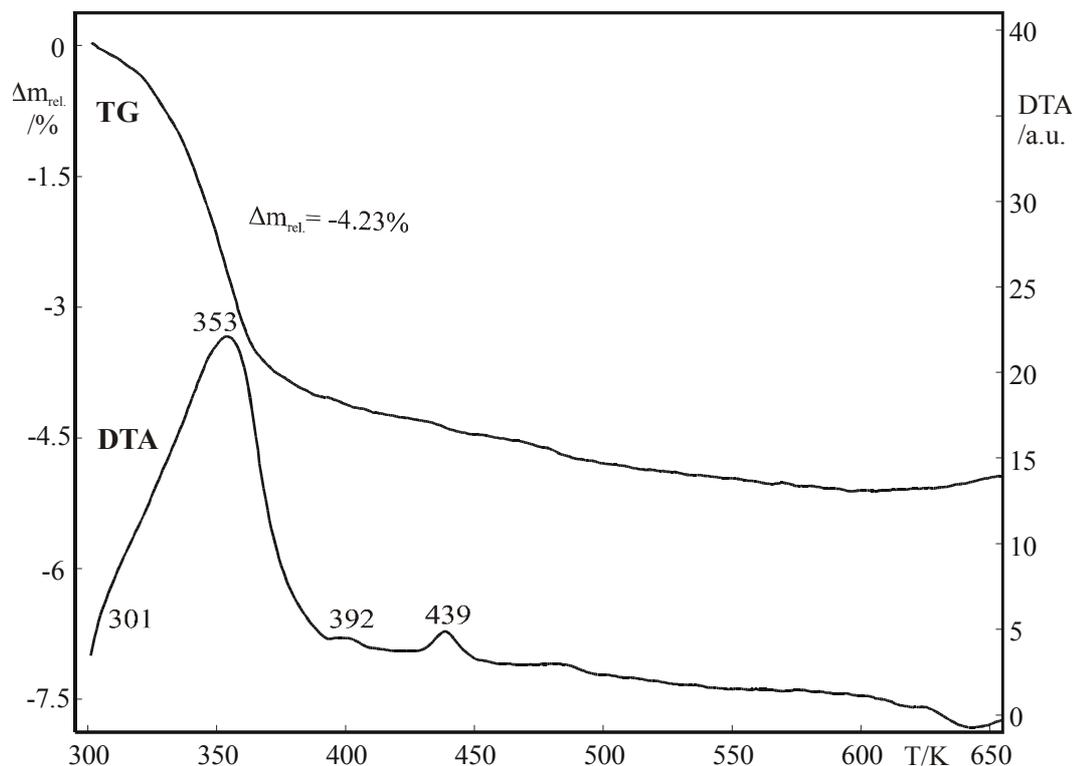


Abbildung 3.15: Thermische Zersetzung von  $\text{K}_2\text{Zn}_3(\text{SeO}_3)_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  (Aufheizrate 10 K/min, Temperaturen in K).

Der einstufige Verlauf der Entwässerung im Temperaturintervall von  $300 \leq T/\text{K} \leq 392$  bestätigt die oben beschriebene partielle *in-situ*-Entwässerung von  $\text{K}_2\text{Zn}_3(\text{SeO}_3)_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  zu  $\text{K}_2\text{Zn}_3(\text{SeO}_3)_4$ .

### 3.4.3 Schwingungsspektroskopische Untersuchungen

#### 3.4.3.1 Schwingungsabzählung

$\text{K}_2\text{Zn}_3(\text{SeO}_3)_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  kristallisiert in der Raumgruppe  $P\bar{1}$  bzw.  $C_i$  ( $aP54$ ,  $Z=2$ ) mit  $N = 54$  Atomen in der primitiven Elementarzelle. Alle Atome besetzen allgemeine Lagen  $2e$  (1). Für die irreduzible Darstellung der optischen Moden ergibt sich nach der tabellarischen Methode [83]:

$$\begin{array}{rcl}
 \Gamma_{\text{Tot.}} & : & 81 A_g \oplus 81 A_u \quad n_{\text{dim.}} = 162 \\
 - \Gamma_{\text{Transl.}} & : & \quad \quad \quad 3 A_u \quad n_{\text{dim.}} = 3 \\
 \hline
 = \Gamma_{\text{Opt.}} & : & 81 A_g \oplus 78 A_u \quad n_{\text{dim.}} = 159
 \end{array}$$

Aus der Charaktertafel der Punktgruppe  $C_i$  ist zu entnehmen, dass die ungeraden Rassen  $A_u$  IR-aktiv und die geraden Rassen  $A_g$  Raman-aktiv sind (Alternativverbot). In den IR-Spektren (FIR, MIR, NIR) sind demnach 78 Banden, in den Raman-Spektren 81 Banden zu erwarten.

### 3.4.3.2 IR-Absorptionsspektren

Die IR-Absorptionsspektren von  $K_2Zn_3(SeO_3)_4 \cdot 2H_2O$  bei 100, 173, 223 und 293 K (vgl. Abbildung 3.16) zeigen die charakteristischen Absorptionsbanden folgender innerer Schwingungen:

- $\nu(OH)$ -Moden der Kristallwassermoleküle zwischen  $3620$  und  $3000\text{ cm}^{-1}$
- Kombinationsschwingungen und/oder Obertöne zwischen  $2300$  und  $2170$  sowie zwischen  $1500$  und  $1080\text{ cm}^{-1}$
- $\delta(H_2O)$ -Moden der Kristallwassermoleküle bei  $1662$  und  $1648\text{ cm}^{-1}$
- $\nu_{s/as}(SeO)$ -Moden der Oxoselenat(IV)-Anionen zwischen  $900$  und  $720\text{ cm}^{-1}$
- $\delta_{s/as}(SeO_2)$ -Moden von Oxoselenat(IV)-Anionen,  $\nu(Zn-O)$ -Moden und/oder  $R(H_2O)$ -Moden im Bereich von  $700$  bis  $350\text{ cm}^{-1}$

Die IR-Absorptionsspektren zeigen bei Raumtemperatur im Bereich der OH-Streckschwingungsbanden der Kristallwassermoleküle drei Banden, die bei 100 K in fünf Banden aufspalten und z.T. deutlich an Intensität gewinnen. Die  $\delta(H_2O)$ -Bande bei  $1645\text{ cm}^{-1}$  zeigt bei 100 K eine Schulter ( $1662\text{ cm}^{-1}$ ) was auf zwei kristallographisch unabhängige Kristallwassermoleküle in der asymmetrischen Einheit schließen lässt. Die Lage der  $\nu(OH)$ - bzw.  $\delta(H_2O)$ -Banden lässt, in Übereinstimmung mit den Ergebnissen der röntgenographischen Untersuchungen (vgl. Kapitel 3.4.4), nach den etablierten Frequenz-Abstand-Korrelationen [80, 83] auf schwache Wasserstoffbrücken schließen. Die schwachen Banden bei  $2296$  bzw.  $2200\text{ cm}^{-1}$  sind auf Kombinationsbanden ( $\delta(H_2O) + R(H_2O)$ ) zurückzuführen.

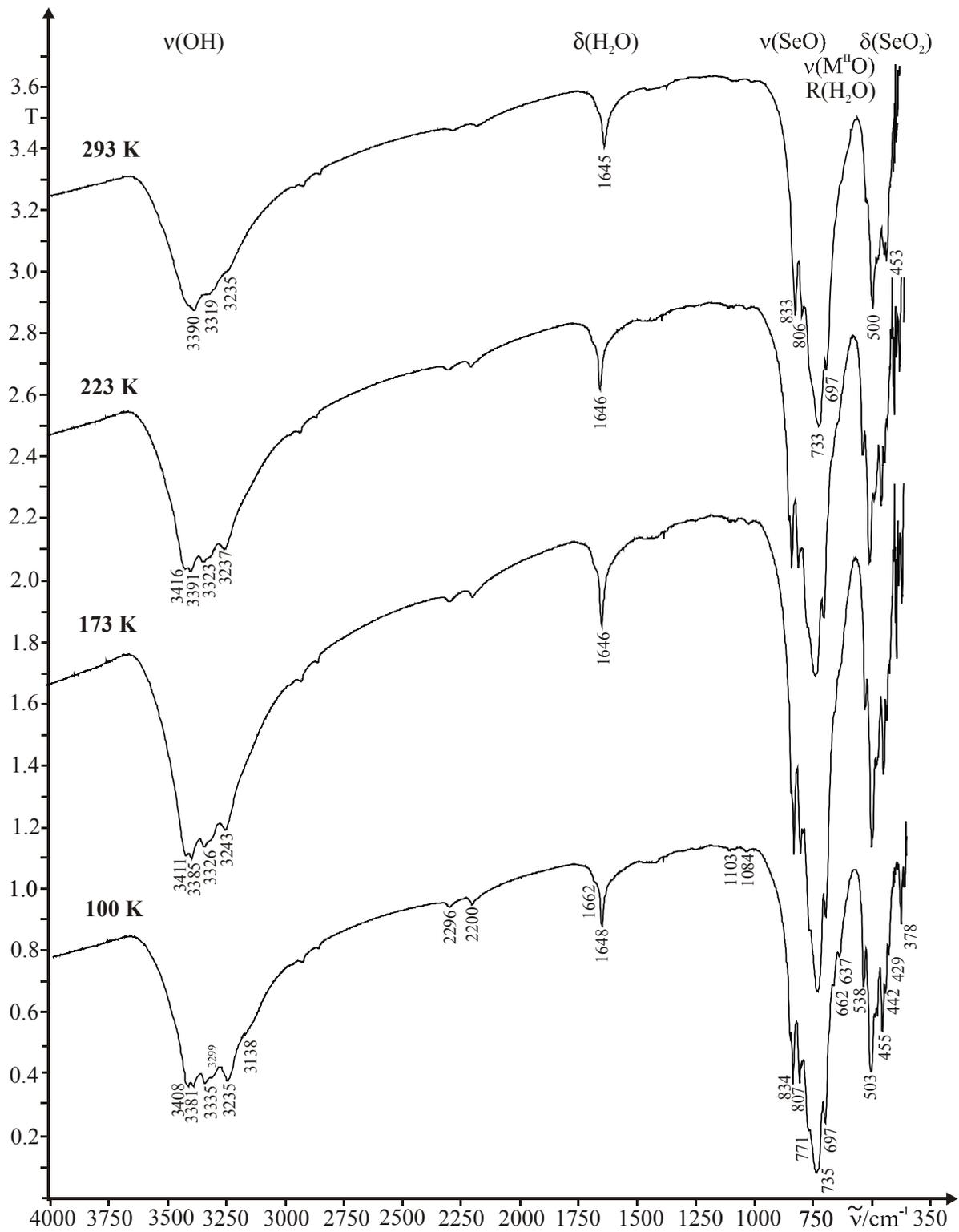


Abbildung 3.16: RT- und TT-FT-IR-Absorptionsspektren von  $K_2Zn_3(SeO_3)_4 \cdot 2H_2O$  bei 293, 223, 173 und 100 K.

Im Bereich der  $\nu(\text{SeO})$ - bzw.  $\delta(\text{SeO}_2)$ -Moden der Oxoselenat(IV)-Anionen kommt es zu deutlichen Aufspaltungen der Banden. Insbesondere im Bereich der Kristallwasserlibrationen werden die Banden bei 662 bzw. 637  $\text{cm}^{-1}$  sowie die Banden bei 537 und 531  $\text{cm}^{-1}$  erst in den Spektren bei 100 K aufgelöst. Die große Zahl der in den TT-Absorptionsspektren auftretenden Banden der Oxoselenat(IV)-Anionen deutet auf mehrere kristallographisch unabhängige  $\text{SeO}_3^{2-}$ -Anionen.

Teildeuterierte Proben konnten, trotz wiederholter Versuche, nicht dargestellt werden. Die gemessenen FT-Raman-Spektren waren diffus und die beobachteten Banden von nur geringer Intensität. Die Ursachen konnten im Rahmen dieser Arbeit nicht geklärt werden.

#### 3.4.4 Röntgeneinkristalluntersuchungen

Ein nach polarisationsmikroskopischen Untersuchungen geeigneter Einkristall von  $\text{K}_2\text{Zn}_3(\text{SeO}_3)_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  wurde mit Apiezon auf einer Glaskapillare befestigt und mit dem Nonius-CAD4-Vierkreisdiffraktometer im  $\omega$ - $2\theta$ -Modus unter Verwendung von monochromatisierter  $\text{MoK}\alpha$ -Strahlung bis  $2\theta = 59.92^\circ$  vermessen. Die Intensitäten wurden für Lorentz- und Polarisierungseffekte sowie empirisch, anhand von  $\Psi$ -Scans, für Absorptionseffekte korrigiert. Das Vorliegen einer zentrosymmetrischen Raumgruppe konnte anhand der Reflexstatistik nachgewiesen werden. Das nach der Patterson-Methode gefundene Strukturmodell wurde mittels sukzessiver Fourier-Synthesen und Least-Squares-Verfahren (volle Matrix) unter Verwendung von Atomformfaktoren für neutrale Atome verfeinert. Nach Einführung anisotroper Auslenkungsparameter für die Schweratome konnten die Lagen aller Wasserstoffatome aus Differenz-Fourier-Karten ermittelt werden. Die isotropen Auslenkungsparameter der Wasserstoffatome wurden an das 1.5-fache der äquivalent isotropen Auslenkungsparameter des bindenden Kristallwassermoleküls gekoppelt. Die Messparameter sowie das Ergebnis des letzten Verfeinerungszyklus sind in Tabelle 3.3 aufgeführt. Lage- und äquivalent isotrope Auslenkungsparameter sowie die anisotropen Auslenkungsparameter sind im Anhang Tabelle 11.5 und Tabelle 11.6 wiedergegeben. Die wesentlichen Bindungslängen und -abstände sind in Tabelle 3.4 aufgeführt.

Tabelle 3.3: Mess- und Verfeinerungsparameter für  $\text{K}_2\text{Zn}_3(\text{SeO}_3)_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$

Name	Dikalium-trizink-tetrakis(oxoselenat(IV))-dihydrat
Summenformel	$\text{K}_2\text{Zn}_3(\text{SeO}_3)_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$
Molmasse / $\text{g} \cdot \text{mol}^{-1}$	593.85

Fortsetzung Tabelle 3.3:

Temperatur /K	293(2)	
Wellenlänge /pm	71.069	
Kristallsystem, Raumgruppe, PS	triklin, $P\bar{1}$ , $aP54$	
Gitterkonstanten /pm /°	a = 705.10(10)	$\alpha = 92.60(3)$
	b = 972.4(2)	$\beta = 103.24(3)$
	c = 1223.0(2)	$\gamma = 110.69(3)$
Zellvolumen /nm <sup>3</sup>	0.7562(2)	
Z, röntgen. Dichte /Mg·m <sup>-3</sup>	2, 2.608	
Absorptionskoeffizient /mm <sup>-1</sup>	10.961	
F(000)	552	
Kristallgröße /mm <sup>3</sup>	0.25 · 0.2 · 0.18	
Messbereich ( $\Theta$ ) /°	1.73 - 29.96	
Messbereich ( $H$ )	-9 ≤ h ≤ 9, -13 ≤ k ≤ 13, -17 ≤ l ≤ 17	
Reflexe gemessen / unique / signifikant	5916 / 3523 / 4394	
R <sub>int.</sub> , R <sub>σ</sub>	0.0168, 0.0337	
Vollständigkeit bis $\Theta = 29.96^\circ$	100.0 %	
Absorptionskorrektur	empirisch, <i>via</i> $\Psi$ -Scans	
T <sub>Min.</sub> , T <sub>Max.</sub>	0.169, 0.245	
Verfeinerungsmethode	Least-squares (volle Matrix) gegen F <sup>2</sup>	
Daten / Restraints / Parameter	4394 / 4 / 221	
S(F <sup>2</sup> )	1.033	
Gütefaktoren (beob.)	R1 = 0.0255, wR2 = 0.0476	
Gütefaktoren (gem.)	R1 = 0.0456, wR2 = 0.0514	
Extinktionskoeffizient	0.00213(16)	
$\Delta\rho_{\min.}$ , $\Delta\rho_{\max.}$ /10 <sup>-6</sup> e·pm <sup>-3</sup>	-0.70(15), 0.76(15)	

Tabelle 3.4: Ausgewählte Bindungslängen (/pm) und Winkel (/°) von K<sub>2</sub>Zn<sub>3</sub>(SeO<sub>3</sub>)<sub>4</sub>·2H<sub>2</sub>O

<b>ZnO<sub>4</sub>-Polyeder, ZnO<sub>5</sub>-Polyeder</b>			
Zn1-O13 <sup>1</sup>	192.5(3)	Zn2-O21	198.9(3)
Zn1-O31 <sup>2</sup>	195.8(3)	Zn2-O23 <sup>3</sup>	206.5(2)
Zn1-O22 <sup>1</sup>	196.2(3)	Zn2-O42	208.2(3)
Zn1-O43 <sup>1</sup>	198.0(3)	Zn2-O43	226.0(3)
Zn3-O12 <sup>1</sup>	192.7(3)	Zn2-O32	198.5(3)
Zn3-O41	194.3(3)		
Zn3-O23	196.5(2)		
Zn3-O33 <sup>3</sup>	199.0(3)		
<b>KO<sub>8</sub>-Polyeder</b>			
K1-O12 <sup>1</sup>	274.6(3)	K2-O21 <sup>5</sup>	274.2(3)
K1-O22	281.8(3)	K2-O31 <sup>5</sup>	278.8(3)
K1-O11	288.7(4)	K2-O32 <sup>6</sup>	286.5(3)
K1-Ow2	292.1(4)	K2-O32 <sup>7</sup>	290.7(3)
K1-O41 <sup>4</sup>	296.9(3)	K2-Ow2 <sup>1</sup>	292.9(4)
K1-O13 <sup>1</sup>	302.4(4)	K2-O42 <sup>6</sup>	296.0(3)
K1-O12	307.1(3)	K2-O43 <sup>7</sup>	302.9(3)
K1-O41 <sup>1</sup>	331.4(3)	K2-O31 <sup>7</sup>	311.9(3)

Fortsetzung Tabelle 3.4:

<b>SeO<sub>3</sub><sup>2-</sup>-Anionen</b>				
Se1-O11	164.6(3)	O11-Se1-O12	102.98(17)	
Se1-O12	169.5(3)	O11-Se1-O13	102.85(17)	
Se1-O13	170.5(3)	O12-Se1-O13	96.79(15)	
Se2-O21	168.3(2)	O21-Se2-O22	103.94(12)	
Se2-O22	168.7(2)	O21-Se2-O23	96.61(12)	
Se2-O23	174.4(2)	O22-Se2-O23	99.03(12)	
Se3-O31	168.7(2)	O31-Se3-O32	99.75(13)	
Se3-O32	168.9(3)	O31-Se3-O33	100.63(13)	
Se3-O33	168.9(3)	O32-Se3-O33	103.39(13)	
Se4-O41	168.2(3)	O41-Se4-O42	105.60(13)	
Se4-O42	168.6(2)	O41-Se4-O43	103.43(14)	
Se4-O43	171.4(3)	O42-Se4-O43	93.36(13)	
<b>H-Brücken</b>	<b>d(O-H)</b>	<b>d(H...O)</b>	<b>d(O...O)</b>	<b>∠(OHO)</b>
Ow1-H11...O11 <sup>8</sup>	91(2)	200(4)	282.0(5)	149(7)
Ow1-H12...O13	91(2)	190(3)	277.4(5)	160(7)
Ow2-H21...Ow1 <sup>9</sup>	90(2)	193(2)	282.8(6)	170(7)
Ow2-H22...O33 <sup>10</sup>	90(2)	192(3)	279.2(5)	162(6)

Symmetrieoperatoren:

- |                   |                |                 |
|-------------------|----------------|-----------------|
| 1) -x+1,-y+1,-z+1 | 2) x+1,y+1,z+1 | 3) -x+1,-y+1,-z |
| 4) x-1,y,z        | 5) x+1,y,z+1   | 6) x,y,z+1      |
| 7) -x+1,-y,-z+1   | 8) x+1,y,z     | 9) x,y+1,z      |
| 10) -x,-y+1,-z    |                |                 |

### 3.4.5 Kristallstruktur

$K_2Zn_3(SeO_3)_4 \cdot 2H_2O$  (*a*P54, Z=2) kristallisiert triklin in der Raumgruppe  $P\bar{1}$  in einem neuen Strukturtyp. Alle Atome besetzen allgemeine Lagen  $2i$  (1). Die asymmetrische Einheit enthält vier unterschiedliche, nahezu trigonal-pyramidale  $SeO_3^{2-}$ -Anionen (vgl. Abbildung 3.17), die als bidentale und verbrückende Liganden wirken. Die Se-O-Abstände variieren zwischen 164.6(3) und 174.4(3) pm und zeigen damit für Oxoselenat(IV)-Anionen ungewöhnlich große Bindungslängendifferenzen. Aufgrund der jeweils unterschiedlichen Koordination wird hierbei die maximale  $3m$ -Symmetrie der  $SeO_3^{2-}$ -Anionen auf 1 erniedrigt (vgl. Tabelle 3.4 und Abbildung 3.17). Infolge der mono- und bidentalen Koordination sowohl der Zink- als auch der Kaliumionen durch die Oxoselenat(IV)-Anionen weichen die entsprechenden Metall-Oxopolyeder deutlich aus den idealen Geometrien ab (vgl. Abbildung 3.17). Die drei kristallographisch unterschiedlichen Zinkionen werden verzerrt tetraedrisch (Zn1, Zn3) bzw. quadratisch-pyramidal (Zn2) mit Abständen  $192.5(2) \leq d(Zn-O)/pm \leq 226.0(3)$  koordiniert. Die Kaliumkationen werden unter Berücksichtigung konventioneller K-O-Abstände ( $d(K-$

O) ~ 300 pm) in Form pentagonal-bipyramidaler bzw. einfach überkappter trigonal-prismatischer  $KO_6(H_2O)$ -Polyeder koordiniert.

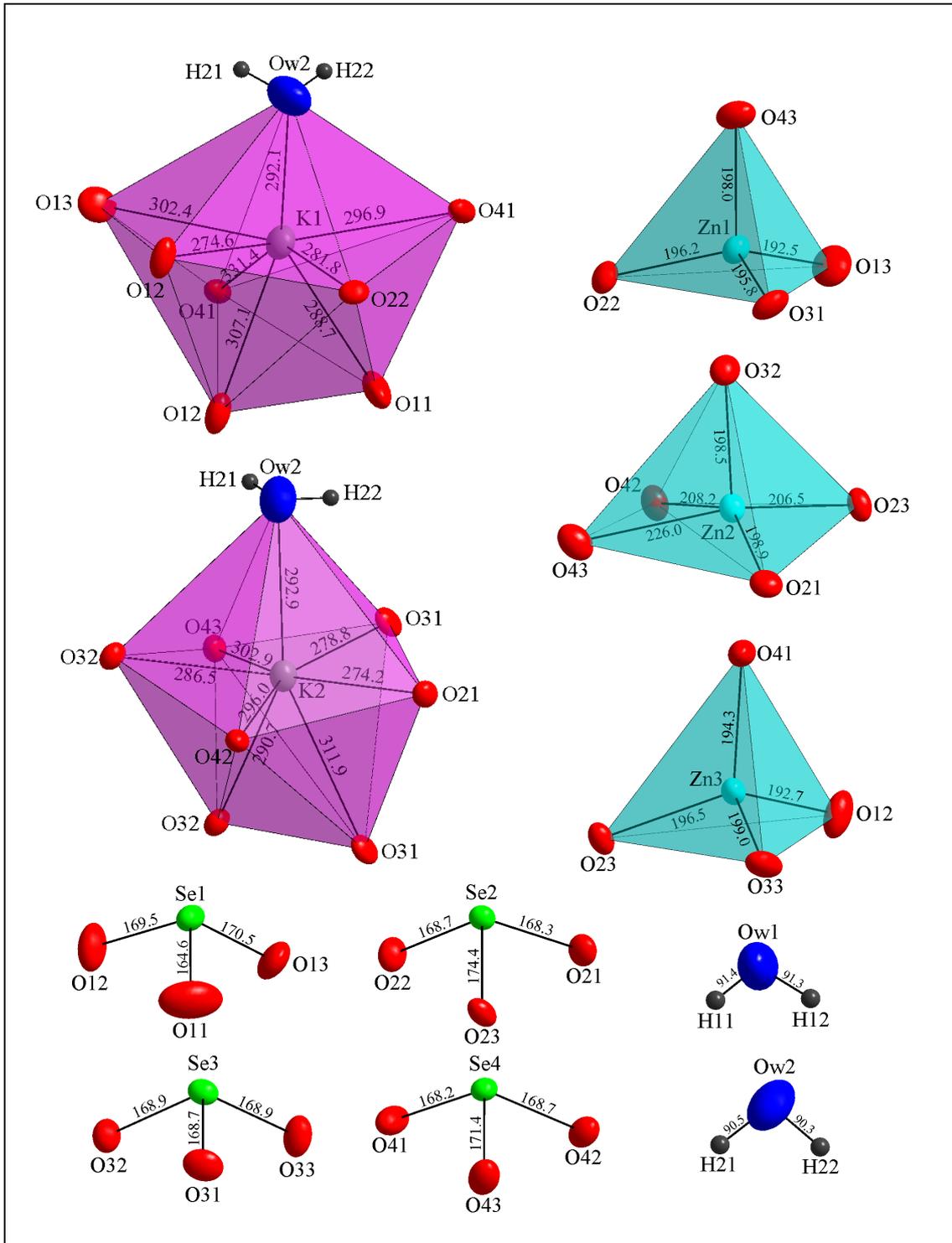


Abbildung 3.17: Koordinationspolyeder und molekulare Baueinheiten in  $K_2Zn_3(SeO_3)_4 \cdot 2H_2O$  (Maßstab aller Abbildungen identisch, PDF  $\hat{=}$  50%, Abstände in pm).

Diese Koordination würde zu separierten  $\infty[\text{K}_2\text{O}_{2/2}\text{O}_{8/1}(\text{H}_2\text{O})_{1/1}]$ -Zick-Zack-Ketten mit trans-ständigen terminalen Sauerstoffatomen führen, die *via* Ow2 zu  $\text{K}_2\text{O}_8\text{O}_{2/2}(\text{H}_2\text{O})$ -Dimeren in [100] (kristallwasser-) verbrückt sind (vgl. Abbildung 3.19). Aus Berechnungen des Madelunganteils der Gitterenergie (MAPLE) sind effektive Koordinationszahlen von  $\text{ECoN}(\text{K1}) = 6.37$  und  $\text{ECoN}(\text{K2}) = 6.74$  abzuleiten. Wird die Koordinationssphäre bis zu K-O-Abständen von etwa 330 pm ( $\Sigma r_{\text{ion.}}(\text{K},\text{O}) = 265$  pm,  $\Sigma r_{\text{v.d.w.}} = 371$  pm) aufgeweitet, so führt dies zu stark verzerrt-dodekaedrischen  $\text{KO}_7(\text{H}_2\text{O})$ -Polyedern, deren Verknüpfung ein 2D Netzwerk  $\infty^2[\text{K}_2\text{O}_{4/2}\text{O}_{4/1}(\text{H}_2\text{O})_{1/1}]$  aus *quasi*-hexagonalen  $\text{K}_6\text{O}_{24/1}\text{O}_{12/2}(\text{H}_2\text{O})_{6/2}$ -Waben parallel (111) ergibt (vgl. Abbildung 3.19). Dieses Oktagonnetz ist über weitere „freie“ KWM Ow1 parallel (111) zu einem 3D Netzwerk verknüpft.

Die  $\text{ZnO}_n$ -Polyeder sind über gemeinsame Ecken zu  $\text{Zn}_3\text{O}_{11}$ -Trimeren verbunden, die über die Selenatome der  $\text{SeO}_3^{2-}$ -Anionen und KWM zu gewellten Schichten  $\infty^2[\text{Zn}_3(\text{SeO}_3)_4(\text{H}_2\text{O})_2]$  mit 24-gliedrigen Ringen parallel (100) verknüpft sind (vgl. Abbildung 3.18).

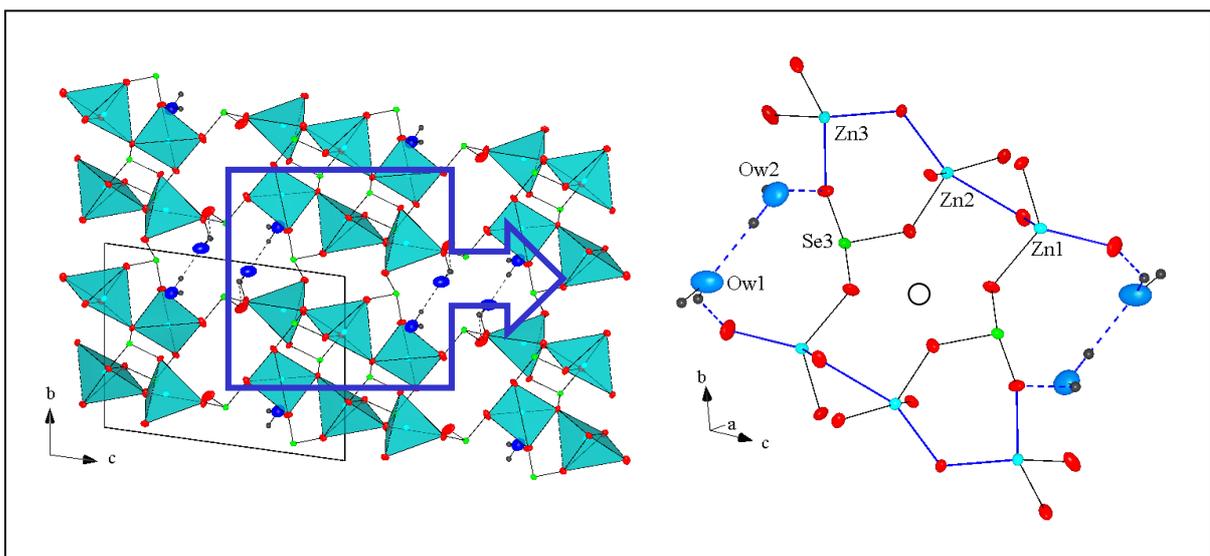


Abbildung 3.18: Schichten  $\infty^2[\text{Zn}_3(\text{SeO}_3)_4(\text{H}_2\text{O})_2]$  parallel (100) (links) sowie vergrößerter Ausschnitt der Kristallwasser- und Selen-verbrückten  $\text{Zn}_3\text{O}_{11}$ -Trimere zu 24-gliedrigen Ringen (rechts, Ring blau dargestellt, PDF  $\hat{=}$  50%, Abstände in pm).

Die Zink- und Kaliumoxopolyeder werden über gemeinsame Ecken und Kanten sowie Selen- und Kristallwassermoleküle zu einer *quasi*-zeotypen 3D Struktur mit Kanälen um Inversionszentren in [100] verknüpft. Die Kanäle mit Durchmessern von 310 bis 360 pm (kürzeste Atomkontakte) werden mit den freien Kristallwassermolekülen Ow1 besetzt und

ausschließlich durch die Selenatome der paarweise antiparallel angeordneten Oxoselenat(IV)-Anionen begrenzt (siehe Abbildung 3.20).

Die antiparallele Ausrichtung freier Elektronenpaare tritt auch bei den  $sp^3$ -hybridisierten Kristallwassermolekülen Ow1 auf, was insgesamt zu dem Verschwinden des Gesamtdipolmoments führen sollte.

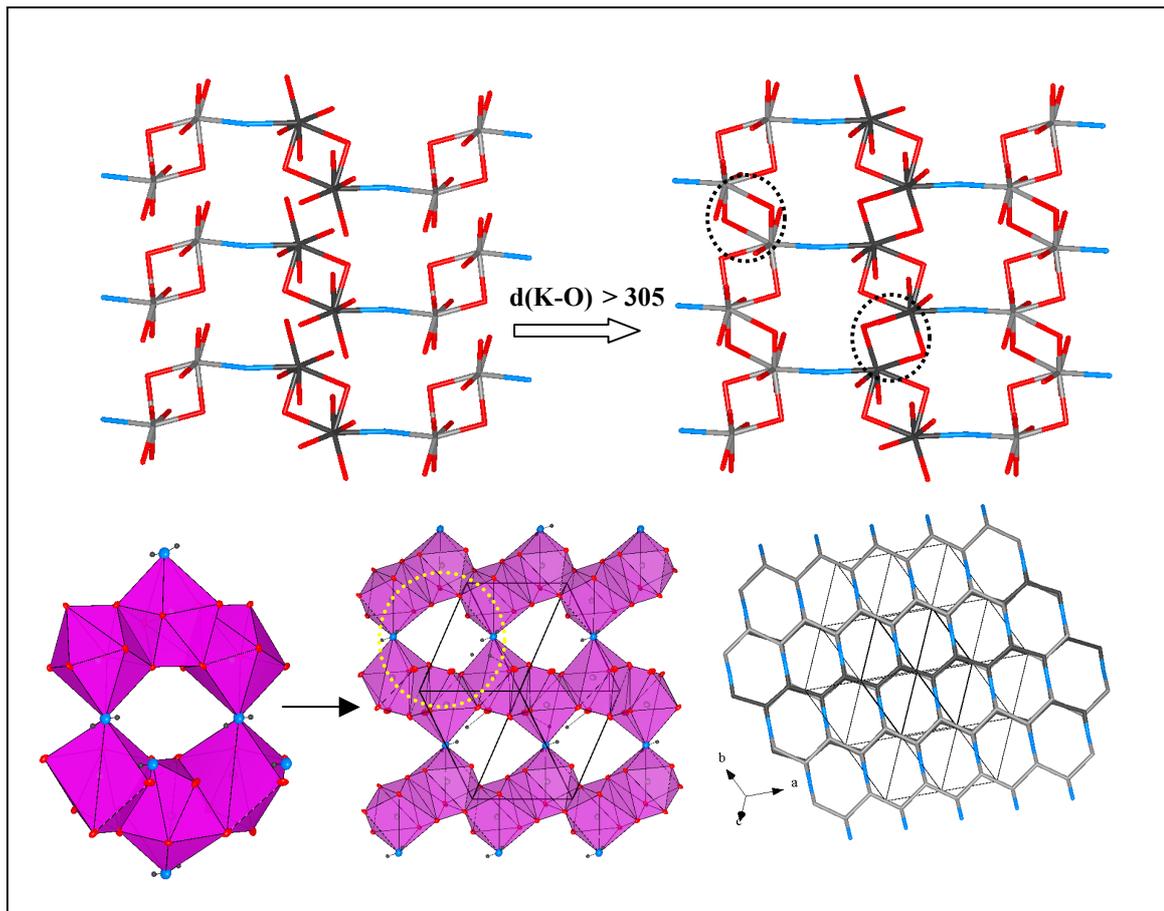


Abbildung 3.19: Verknüpfung der  $KO_n$ -Polyeder in  $K_2Zn_3(SeO_3)_4 \cdot 2H_2O$  mit Darstellung der  ${}^2_{\infty}[K_2O_{4/2}O_{4/1}(H_2O)_{1/1}]$ -Schichten bei Aufweitung der Koordinationssphäre auf  $d(K-O) > 305$  pm aus kristallwasserverbrückten  $K_2O_{4/2}O_{4/1}$ -Strängen kantenverknüpfter  $KO_7(H_2O)$ -Polyeder (oben) zu Oktagonnetzen parallel (111) (rechts unten) sowie Packung von *quasi*-hexagonalen  $K_6O_{24/1}O_{12/2}(H_2O)_{6/2}$ -Waben (links unten, K1 dunkelgrau, K2 grau, Ow2 blau, PDF  $\hat{=} 50\%$ , Abstände in pm).

Aufgrund der hohen Raumerfüllung von 89.8% (Programm Void, Platon [89]) sowie der Raumbeanspruchung der freien Elektronenpaare der Oxoselenat(IV)-Anionen in der Kristallstruktur von  $K_2Zn_3(SeO_3)_4 \cdot 2H_2O$  scheint die Interkalation auch kleiner Kationen (z.B.  $Li^+$ ) oder Moleküle strukturchemisch jedoch nicht möglich zu sein.

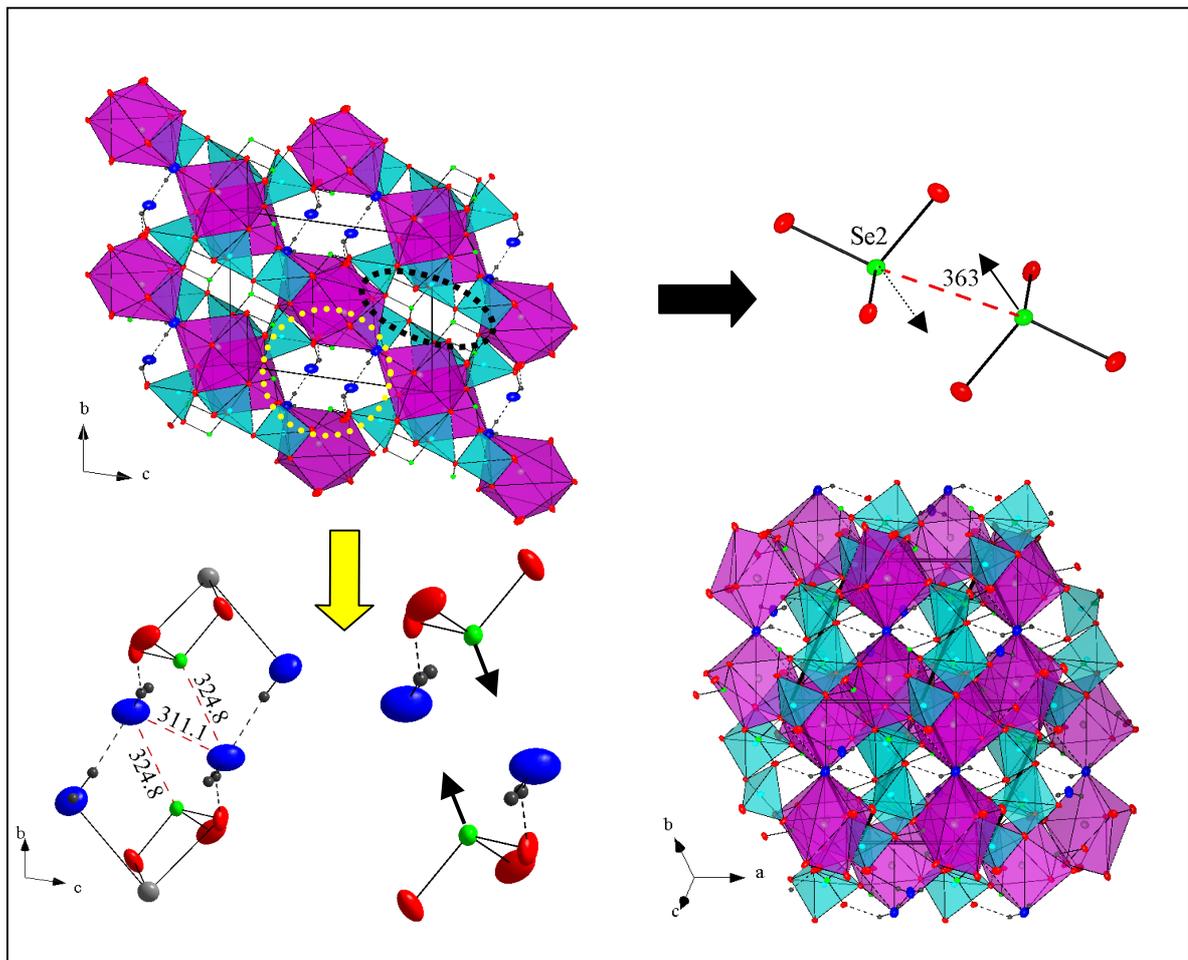


Abbildung 3.20: *Quasi*-zeotype Kristallstruktur von  $\text{K}_2\text{Zn}_3(\text{SeO}_3)_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  mit Blick in  $[100]$  (links oben) und senkrecht  $(111)$  (rechts unten) sowie vergrößerte Ausschnitte der Kanäle (gelb bzw. schwarz hervorgehoben). Schwarze Pfeile illustrieren die antiparallele Ausrichtung der freien Elektronenpaare bzw. der Dipolmoment-Direktoren der Selenatome (PDF  $\hat{=}$  50%, Abstände in pm).

#### 3.4.5.1 Wasserstoffbrücken und Anionenteilstruktur

Die zwei kristallographisch unterschiedlichen Kristallwassermoleküle in  $\text{K}_2\text{Zn}_3(\text{SeO}_3)_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  bilden mittelschwache, nahezu lineare Wasserstoffbrücken mit Donor-Akzeptor-Abständen von  $277.4(5) \leq d(\text{O} \cdots \text{O})/\text{pm} \leq 282.8(6)$ . Das „freie“ Kristallwassermolekül Ow1 ist dabei trigonal-pyramidal von zwei Oxoselenat(IV)-Sauerstoffatomen sowie einem Wasserstoffatom umgeben (Typ K, Klasse 1') und sollte aufgrund des kooperativen Effekts die stärkeren Wasserstoffbrücken bilden. Das Kristallwassermolekül Ow2 ist stark verzerrt

tetraedrisch von zwei Kaliumatomen sowie einem Oxoselenat(IV)-Sauerstoffatom und dem Kristallwassermolekül Ow1 umgeben (Typ A, Klasse 2, vgl. Abbildung 3.21).

Die KWM Ow1 und Ow2 sind mit den Oxoselenat(IV)-Anionen um Se1 und Se3 unter Bildung einer 1D Anionenteilstruktur zu H-verbrückten, verzweigten Ketten  ${}^1_{\infty}[\text{Se}_2\text{O}_6(\text{H}_2\text{O})_2]$  entlang [100] verknüpft. Diese Ketten sind um die Inversionszentren bei 0, 0,  $\frac{1}{2}$  zu wechselwirkungsfreien  ${}^1_{\infty}[\text{Se}_2\text{O}_6(\text{H}_2\text{O})_2]$ -Doppelketten gepackt und bilden, ebenso wie die säulenartig gepackten Oxoselenat(IV)-Anionen um Se2 und Se4, eine *quasi*-tetragonale Stabpackung in (100) (vgl. Abbildung 3.21).

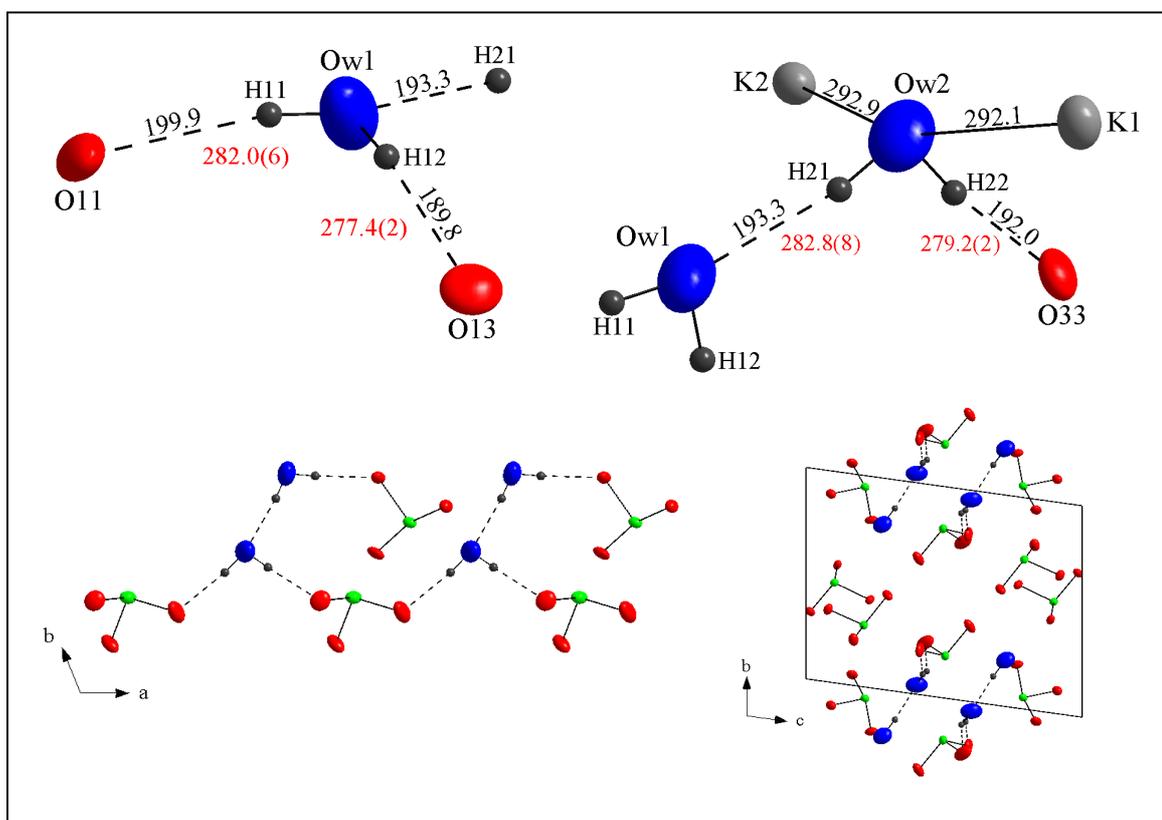


Abbildung 3.21: Umgebung und Wasserstoffbrücken der Kristallwassermoleküle Ow1 und Ow2 (oben) sowie  ${}^1_{\infty}[\text{Se}_2\text{O}_6(\text{H}_2\text{O})_2]$ -Ketten in [100] und Anionenteilstruktur in  $\text{K}_2\text{Zn}_3(\text{SeO}_3)_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  (unten, PDF  $\hat{=}$  50%, Abstände in pm, O...O-Abstände rot markiert).

### 3.5 Dikalium-trizink-tetrakis(oxoselenat(IV))

Von den wasserfreien neutralen, *quasi*-ternären Oxoselenaten(IV) des Kaliums wurden bisher fünf Verbindungen (vgl. Tabelle 3.11, Kapitel 3.7.4) beschrieben. Verbindungen des Zinks waren bisher noch nicht bekannt. Darüber hinaus wurden  $\text{K}(\text{VO}_2)_3(\text{SeO}_3)_2$  (*hP36*, *P63*) [90],  $\text{KFe}^{\text{III}}(\text{SeO}_3)_2$  (*oP40*, *Pnma*) [91] sowie die gemischtvalente Verbindung  $\text{KMn}_4^{\text{II}}\text{Mn}^{\text{III}}(\text{SeO}_3)_6$  (*mC120*, *C2/c*) charakterisiert [37].

#### 3.5.1 Präparation

$\text{K}_2\text{Zn}_3(\text{SeO}_3)_4$  wurde zunächst nur als Nebenprodukt bei der Darstellung von  $\text{K}_2\text{Zn}_3(\text{SeO}_3)_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  erhalten (partielle *in situ*-Entwässerung, vgl. Kapitel 3.4.1). Die Darstellung phasenreiner Proben von  $\text{K}_2\text{Zn}_3(\text{SeO}_3)_4$  gelang entgegen der Erwartung auch per Reagenzglasdiffusion bei  $T = 279$  K. Hierzu werden jeweils 30 ml 0.4 molare frisch dargestellte  $\text{K}_2\text{SeO}_3$ -Lösung mit einer gesättigten Kaliumchloridlösung und anschließend mit einer 10%igen Zinkchloridlösung überschichtet. Bereits nach einem Tag kristallisiert  $\text{K}_2\text{Zn}_3(\text{SeO}_3)_4$  in Form transparenter Kristalle.  $\text{K}_2\text{Zn}_3(\text{SeO}_3)_4$  ist somit das erste wasserfreie Oxoselenat(IV), welches bei derart niedrigen Temperaturen dargestellt werden konnte. Die bisher beschriebenen, wasserfreien Oxoselenate(IV) lassen sich ausschließlich hydrothermal bei Temperaturen  $> 400$  K darstellen. Das Produkt ist feuchtigkeits- und oxydationsbeständig und lässt sich problemlos längere Zeit an der Luft lagern. Die Elementzusammensetzung (K, Zn, Se) konnte anhand von EDX-Experimenten halbquantitativ bestimmt werden (vgl. Abbildung 3.22).

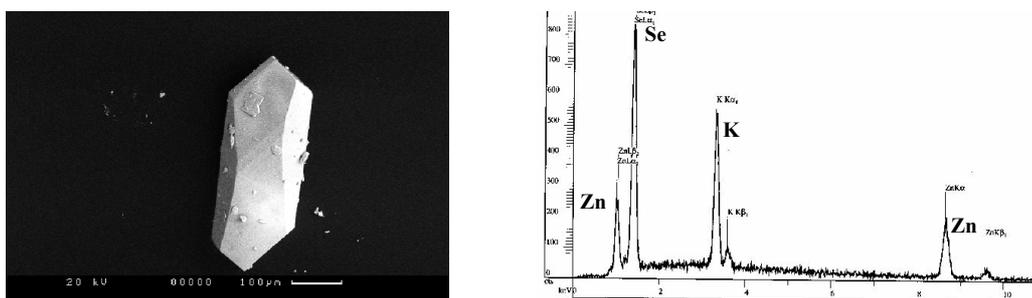


Abbildung 3.22: Rasterelektronenmikroskopische Aufnahme eines sphenoidischen Einkristalls von  $\text{K}_2\text{Zn}_3(\text{SeO}_3)_4$  (links, Skalierung rechts unten) sowie EDX-Spektrum (rechts).

### 3.5.2 Thermoanalytische Untersuchungen

Im untersuchten Temperaturintervall  $173 \leq T/K \leq 303$  (DSC) sowie  $293 \leq T/K \leq 673$  (TG/DTA) konnten keine fest-fest-Phasenumwandlungen bzw. thermischen Effekte beobachtet werden. Es kann daher auf ein wasserfreies Salz geschlossen werden.

### 3.5.3 Schwingungsspektroskopische Untersuchungen

#### 3.5.3.1 Schwingungsabzählung

$K_2Zn_3(SeO_3)_4$  kristallisiert in der Raumgruppe  $C2/c$  bzw.  $C_{2h}^6$  ( $mC84$ ,  $Z = 4$ ) mit  $N = 42$  Atomen in der primitiven Elementarzelle. Mit Ausnahme von  $Zn1$  ( $4e$ , Lagesymmetrie 2) besetzen alle Atome allgemeine Lagen  $8f$  (1). Für die irreduzible Darstellung der optischen Moden ergibt sich nach der tabellarischen Methode:

$$\begin{array}{rcll}
 \Gamma_{\text{Tot.}} & : & 31 A_g \oplus 31 A_u & \oplus 32 B_g \oplus 32 B_u \quad n_{\text{dim.}} = 126 \\
 - \Gamma_{\text{Transl.}} & : & & \oplus 1 A_u \oplus 2 B_u \quad n_{\text{dim.}} = 3 \\
 \hline
 = \Gamma_{\text{Opt.}} & : & 31 A_g \oplus 30 A_u & \oplus 32 B_g \oplus 30 B_u \quad n_{\text{dim.}} = 123
 \end{array}$$

Aus der Charaktertafel der Punktgruppe  $C_{2h}$  ist zu entnehmen, dass die ungeraden Rassen  $A_u$  und  $B_u$  IR-aktiv und die geraden Rassen  $A_g$  und  $B_g$  Raman-aktiv sind (Alternativverbot). In den IR-Spektren (FIR, MIR, NIR) sind demnach 60 Banden, in den Raman-Spektren 63 Banden zu erwarten.

#### 3.5.3.2 IR-Absorptionsspektren

Die bei 298 und 100 K aufgezeichneten IR-Absorptionsspektren von  $K_2Zn_3(SeO_3)_4$  (vgl. Abbildung 3.23) zeigen die charakteristischen Absorptionsbanden folgender innerer Schwingungen:

- Obertöne und Kombinationsbanden im Bereich von  $1600$  bis  $1200 \text{ cm}^{-1}$
- $\nu_{s/as}(\text{SeO})$ -Moden der Oxoselenat(IV)-Anionen zwischen  $1000$  und  $600 \text{ cm}^{-1}$
- $\delta_{s/as}(\text{SeO}_2)$ -Moden der Oxoselenat(IV)-Anionen und  $\nu(\text{ZnO})$ -Moden im Bereich von  $560$  bis  $400 \text{ cm}^{-1}$

Die IR-Absorptionsspektren zeigen im Bereich der  $\nu(\text{OH})$ - und der  $\delta(\text{H}_2\text{O})$ -Moden von Kristallwassermolekülen keine Banden.

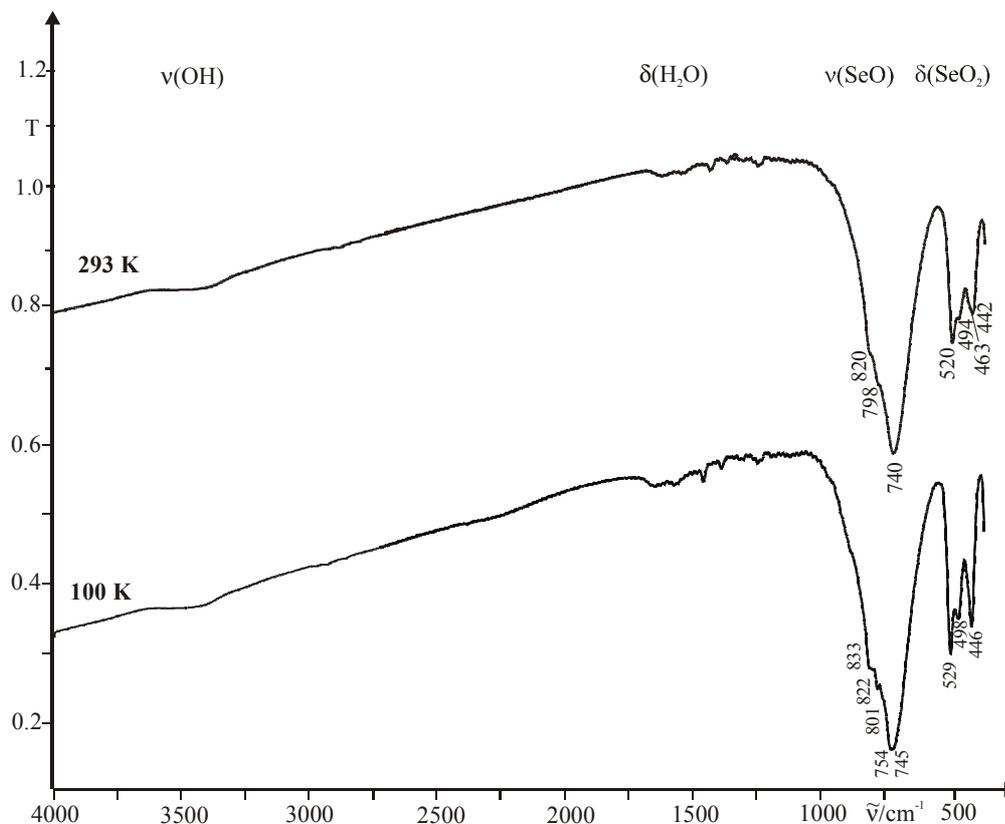
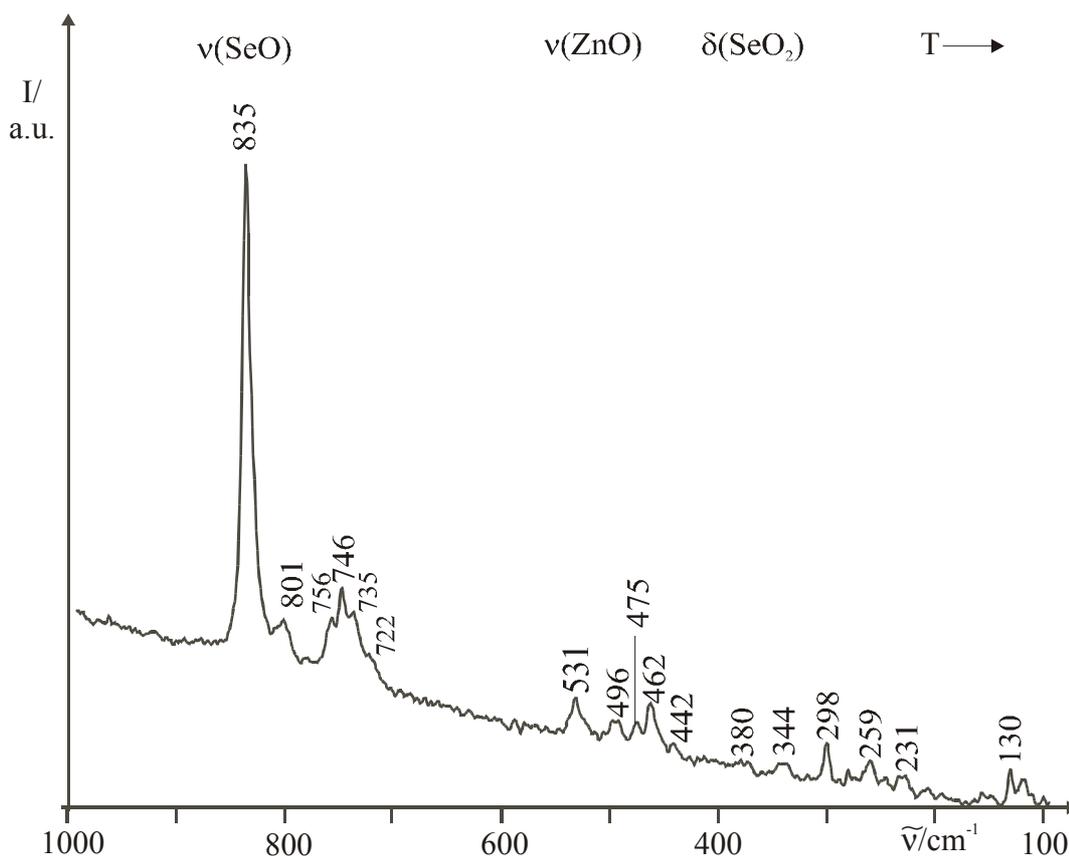


Abbildung 3.23: IR-Absorptionsspektren von  $K_2Zn_3(SeO_3)_4$  bei 293 und 100 K.

Im Bereich der  $\nu(SeO)$ - bzw.  $\delta(SeO_2)$ -Moden der Oxoselenat(IV)-Anionen kommt es in den TT-Spektren zu deutlichen Aufspaltungen der Banden. Dies gilt insbesondere für die  $\nu_1$ - und  $\nu_3$ -Moden (RT:  $820\text{ cm}^{-1} \rightarrow 833$  und  $822\text{ cm}^{-1}$ ,  $740\text{ cm}^{-1} \rightarrow 754$  und  $745\text{ cm}^{-1}$ ) sowie die symmetrische Deformationsschwingung  $\nu_2$  ( $494\text{ cm}^{-1} \rightarrow 508$  und  $498\text{ cm}^{-1}$ ). Die Größe der Aufspaltung von  $\Delta\nu \sim 10\text{ cm}^{-1}$  kann auf Faktorgruppenaufspaltung aber auch auf die Aufhebung der Entartung der asymmetrischen Streck- bzw. Deformationsschwingungen der Oxoselenat(IV)-Anionen hindeuten. Die Aufspaltung der symmetrischen Moden deutet auf mehrere kristallographisch unabhängige Oxoselenat(IV)-Anionen in der asymmetrischen Einheit bzw. auf starke Bindungslängendifferenzen, wobei letzteres im Widerspruch zu den Ergebnissen der Kristallstrukturanalyse (Kapitel 3.5.4) steht. Bezogen auf die Ergebnisse der Kristallstrukturanalyse ist die große Zahl der Banden dann tatsächlich auf Davydov-Aufspaltung und Symmetrierniedrigung der beiden kristallographisch unabhängigen Oxoselenat(IV)-Anionen zurückzuführen.

## 3.5.3.3 FT-Raman-Spektrum

Das bei 100 K aufgenommene FT-Raman-Spektrum von  $K_2Zn_3(SeO_3)_4$  (vgl. Abbildung 3.24) zeigt im Bereich von 1000 bis  $100\text{ cm}^{-1}$  die charakteristischen  $\nu(\text{SeO})$ - ( $700 \leq \nu_{\text{SeO}}/\text{cm}^{-1} \leq 850$ ) und  $\delta(\text{SeO}_2)$ -Moden ( $350 \leq \delta_{\text{OSeO}}/\text{cm}^{-1} \leq 540$ ) einer Oxoselenat(IV)-Verbindung, im langwelligen Spektralbereich unterhalb von  $\sim 250\text{ cm}^{-1}$  treten Translationsgitterschwingungen auf, die nicht näher zugeordnet werden können. Die Banden bei 835 und  $801\text{ cm}^{-1}$  lassen sich den  $\nu_1(\text{SeO})$ -Moden, die Banden bei 756, 746, 735 und  $722\text{ cm}^{-1}$  den zweifach entarteten  $\nu_3(\text{SeO})$ -Moden zuordnen, was auf zwei kristallographisch unabhängige Oxoselenat(IV)-Anionen schließen lässt. Im Spektralbereich von 540 bis  $290\text{ cm}^{-1}$  treten zehn Banden auf ( $\nu(\text{ZnO})$ -,  $\nu_2(\text{SeO}_2)$ - und  $\nu_4(\text{SeO}_2)$ -Moden), deren große Zahl ebenfalls auf Faktorgruppenaufspaltung (vgl. Kapitel 3.5.3.2) bzw. Aufhebung der Entartung der  $\nu_4(\text{SeO}_2)$ -Moden zurückzuführen ist.

Abbildung 3.24 : TT-FT-Raman-Spektrum von  $K_2Zn_3(SeO_3)_4$  bei 100 K.

### 3.5.4 Röntgeneinkristallstrukturanalyse

Ein nach polarisationsmikroskopischen Voruntersuchungen geeigneter Einkristall von  $K_2Zn_3(SeO_3)_4$  wurde mit Apiezon auf einer Glaskapillare befestigt und mit dem Flächen-detektor-Einkreis-Diffraktometer STOE-IPDS mittels  $\phi$ -Scans (206 Aufnahmen,  $\Delta\phi = 1.5^\circ$ ) unter Verwendung monochromatisierter  $MoK\alpha$ -Strahlung bis  $2\Theta = 60.88^\circ$  vermessen. Die Intensitäten wurden für Lorentz-, Polarisations- und numerisch, anhand einer optimierten Flächenbeschreibung (20 Flächen), für Absorptionseffekte korrigiert. Die Reflexstatistik deutet auf das Vorliegen einer zentrosymmetrischen Raumgruppe. Integrale und zonale Nicht-auslöschungen der Art hkl mit  $h+k = 2n$  (C-Zentrierung) und h0l mit  $l = 2n$  ( $c \perp b$ ) deuten auf die Raumgruppen  $C2/c$  bzw.  $Cc$ .

Die Schweratomlagen konnten sowohl mit der Patterson-Methode als auch mit direkten Methoden bestimmt werden. Unter Verwendung von Atomformfaktoren für neutrale Atome wurde das Strukturmodell sukzessive mit Fouriersynthesen und Least-Squares-Verfahren (volle Matrix) verfeinert. In Tabelle 3.5 sind die Gitter-, Mess- und Verfeinerungsparameter aufgeführt. Die nach dem letzten Verfeinerungszyklus erhaltenen Lage- und isotropen bzw. anisotropen Auslenkungsparameter sind im Anhang, Tabelle 11.7 und 11.8, wiedergegeben. Ausgewählte Abstände und Winkel sind in Tabelle 3.6 zusammengefasst.

Tabelle 3.5: Mess- und Verfeinerungsparameter der Kristallstrukturanalyse von  $K_2Zn_3(SeO_3)_4$

Name	Dikalium-trizink-tetrakis(oxoselenat(IV))
Summenformel	$K_2Zn_3(SeO_3)_4$
Molmasse / $g \cdot mol^{-1}$	782.15
Temperatur /K	293(2)
Wellenlänge /pm	71.073
Kristallsystem, Raumgruppe, PS	monoklin, $C2/c$ , $mC84$
Gerät	STOE-IPDS-Einkreis-Einkristalldiffraktometer
Zahl der Aufnahmen	206
$\phi$ -Inkrement / $^\circ$	1.5
Gitterkonstanten /pm, / $^\circ$	$a = 1141.5(2)$ $b = 865.1(2)$ $\beta = 93.46(3)$ $c = 1376.6(3)$
Zellvolumen / $nm^3$	1.3569(5)
Z, röntgen. Dichte / $Mg \cdot m^{-3}$	4, 3.829
Absorptionskoeffizient / $mm^{-1}$	16.658
F(000)	1440
Kristallgröße / $mm^3$	$0.28 \cdot 0.22 \cdot 0.17$
Messbereich ( $\Theta$ ) / $^\circ$	2.96 - 30.44
Messbereich ( $H$ )	$-16 \leq h \leq 16$ , $-12 \leq k \leq 12$ , $-19 \leq l \leq 19$
Reflexe gemessen / unique / signifikant	12158 / 2053 / 1796

Fortsetzung Tabelle 3.5:

$R_{\text{int.}}, R_{\sigma}$	0.0833, 0.0427
Vollständigkeit bis $\Theta = 30.44^{\circ}$	99.6 %
Absorptionskorrektur	numerisch (20 Flächen)
$T_{\text{Min.}}, T_{\text{Max.}}$	0.0435, 0.2041
Verfeinerungsmethode	Least-squares (volle Matrix) gegen $F^2$
Daten / Restraints / Parameter	2053 / 0 / 97
$S(F^2)$	1.012
Gütefaktoren (beob.)	$R1 = 0.0268, wR2 = 0.0649$
Gütefaktoren (gem.)	$R1 = 0.0333, wR2 = 0.0675$
Extinktionskoeffizient	0.00240(15)
$\Delta\rho_{\text{min.}}, \Delta\rho_{\text{max.}} / 10^{-6} \text{e} \cdot \text{pm}^{-3}$	-1.1(2), 0.79(2)

Tabelle 3.6: Ausgewählte Bindungslängen (/pm) und Winkel ( $^{\circ}$ ) von  $\text{K}_2\text{Zn}_3(\text{SeO}_3)_4$ 

<b>KO<sub>7</sub>-Polyeder</b>			
K1-O11 <sup>1</sup>	269.7(3)	K1-O22 <sup>5</sup>	293.6(3)
K1-O12 <sup>2</sup>	271.5(3)	K1-O23	293.9(3)
K1-O21 <sup>3</sup>	278.1(2)	K1-O12	308.0(3)
K1-O13 <sup>4</sup>	280.8(3)		
<b>ZnO<sub>n</sub>-Polyeder</b>			
Zn1-O11 <sup>1</sup>	204.3(2)	Zn2-O22 <sup>6</sup>	195.5(3)
Zn1-O11 <sup>5</sup>	204.3(2)	Zn2-O23	196.1(2)
Zn1-O21 <sup>6</sup>	205.8(2)	Zn2-O12 <sup>2</sup>	195.9(2)
Zn1-O21	205.8(2)	Zn2-O13 <sup>7</sup>	198.2(3)
Zn1-O23 <sup>6</sup>	239.5(3)		
Zn1-O23	239.5(3)		
<b>SeO<sub>3</sub><sup>2-</sup>-Anionen</b>			
Se1-O11	168.5(2)	O11-Se1-O12	104.15(13)
Se1-O12	169.4(2)	O11-Se1-O13	101.35(12)
Se1-O13	169.5(2)	O12-Se1-O13	101.19(12)
Se2-O21	168.3(3)	O21-Se2-O22	102.77(15)
Se2-O22	170.0(3)	O21-Se2-O23	94.85(12)
Se2-O23	171.3(2)	O22-Se2-O23	104.78(12)

Symmetrieeoperatoren:

- |                       |                            |                     |
|-----------------------|----------------------------|---------------------|
| 1) $x-1/2, y+1/2, z$  | 2) $-x+1/2, -y+1/2, -z+1$  | 3) $x, -y+1, z+1/2$ |
| 4) $-x+1, -y+1, -z+1$ | 5) $-x+1/2, y+1/2, -z+1/2$ | 6) $-x, y, -z+1/2$  |
| 7) $x-1/2, y-1/2, z$  |                            |                     |

### 3.5.5 Kristallstruktur

$\text{K}_2\text{Zn}_3(\text{SeO}_3)_4$  (*mC84*,  $Z = 4$ ) kristallisiert monoklin in der Raumgruppe  $C2/c$  in einem neuen Strukturtyp. Mit Ausnahme des Atoms Zn1 (4e, 2) besetzen alle Atome allgemeine Lagen 8f (1). Die zwei kristallographisch unabhängigen Oxoselenat(IV)-Anionen agieren als mono- und bidentale Liganden und verknüpfen sowohl die ZnO<sub>n</sub>- wie auch die KO<sub>7</sub>-Polyeder

zu einer 3D Raumnetzstruktur (siehe Abbildungen 3.26 und 3.27). Die Se-O-Bindungsabstände und -winkel streuen nur geringfügig. Die größte Bindungslängendifferenz führt im Fall des bidental agierenden  $\text{Se}(2)\text{O}_3^{2-}$ -Anions ( $\Delta d(\text{Se-O})$ :  $\sim 3\text{pm}$ ) zur Symmetrierniedrigung von  $3m$  zu 1, während das ausschließlich monodental agierende  $\text{Se}(1)\text{O}_3^{2-}$ -Anion nahezu  $m$ -Symmetrie aufweist (vgl. Abbildung 3.25). Die Zink-Kationen werden sowohl in Form eines leicht verzerrten Tetraeders als auch stark verzerrt oktaedrisch mit Abständen  $195.5(3) \leq d(\text{Zn-O})/\text{pm} \leq 239.5(3)$  koordiniert (vgl. Abbildung 3.25 und Tabelle 3.6). Die starke Verzerrung ( $\sigma_{\text{oct}}^2 = 84.26$ ) des  $\text{ZnO}_6$ -Oktaeders ist durch die bidentale Koordination (O21 und O23) bedingt und geht mit einer deutlichen Bindungslängendifferenz  $\Delta d(\text{Zn-O})$ :  $\sim 34\text{ pm}$  entsprechend 16.4% einher. Das Kalium-Kation ist einfach überdacht trigonal-prismatisch umgeben mit Abständen  $269.7(3) \leq d(\text{K-O})/\text{pm} \leq 308.50(3)$  (siehe Abbildung 3.25).

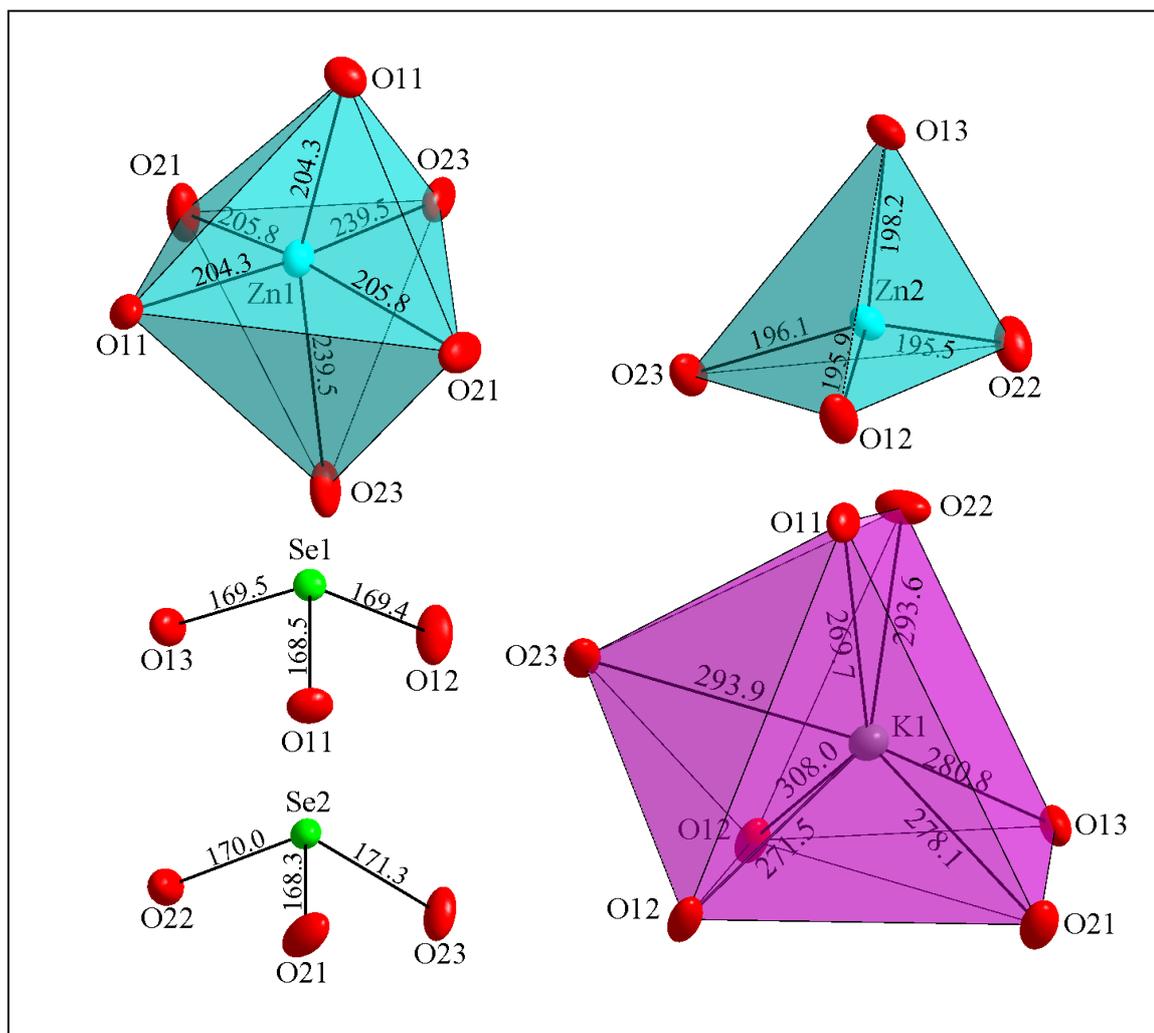


Abbildung 3.25: Koordinationspolyeder und molekulare Baueinheiten in  $\text{K}_2\text{Zn}_3(\text{SeO}_3)_4$  (Maßstab aller Abbildungen identisch, PDF  $\hat{=}$  50%, Abstände in pm).

Die  $\text{ZnO}_n$ -Polyeder sind über gemeinsame Ecken (Abfolge: Tetraeder-Oktaeder-Tetraeder) zu Trimeren  $\text{Zn}_3\text{O}_{12}$  verknüpft, die über Oxoselenat(IV)-Anionen zu Schichten  $\infty[\text{Zn}_3(\text{SeO}_3)_4]$  parallel (100) verknüpft werden, die ihrerseits exostratial durch die  $\text{Se}(2)\text{O}_3^{2-}$ -Anionen begrenzt sind (vgl. Abbildung 3.26). Die  $\text{KO}_7$ -Polyeder sind über gemeinsame Kanten (*via* O12) zu diskreten  $\text{K}_2\text{O}_{10/1}\text{O}_{2/2}$ -Dimeren verknüpft. Die Kaliumkationen bilden dabei parallel (001) leicht gewellte, hexagonale oxoverbrückte Schichten, die in Richtung [001] zusätzlich über gemeinsame Selenatome verbrückt werden (Abbildung 3.26). In den Oktaederlücken zwischen diesen Schichten sind die  $\text{ZnO}_6$ -Polyeder über Ecken und Kanten mit den  $\text{K}_2\text{O}_{10/1}\text{O}_{2/2}$ -Dimeren verknüpft, während die  $\text{ZnO}_4$ -Tetraeder intrastratial über gemeinsame Kanten assoziiert sind. Dabei wird eine Raumerfüllung von 89.9% (Programm Void, Platon [89]) erreicht.

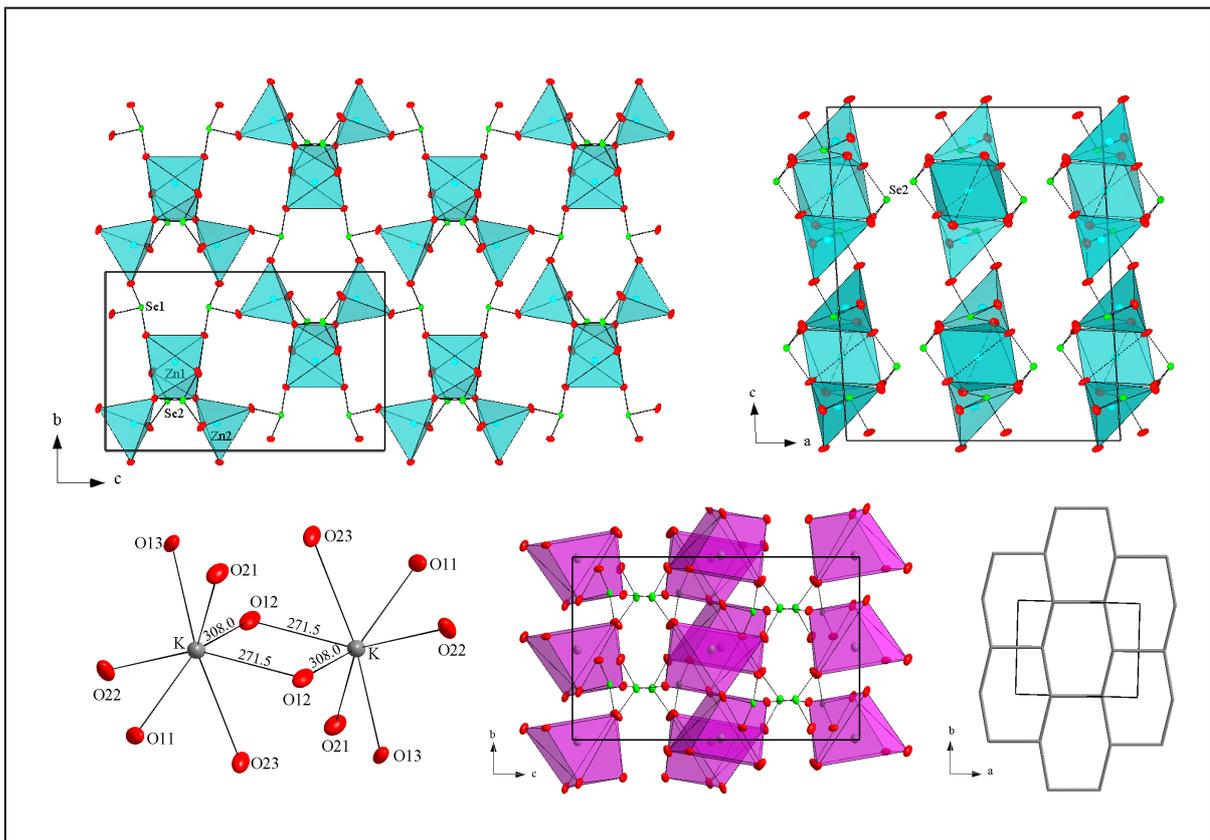


Abbildung 3.26: Über Oxoselenat(IV)-Anionen zu Schichten  $\infty[\text{Zn}_3(\text{SeO}_3)_4]$  parallel (100) verknüpfte Trimere  $\text{Zn}_3\text{O}_{12}$  (oben) von  $\text{K}_2\text{Zn}_3(\text{SeO}_3)_4$  sowie  $\text{K}_2\text{O}_{10/1}\text{O}_{2/2}$ -Dimere, die *via* Oxoselenat(IV)-Anionen (in [001]) zu leicht gewellten, hexagonalen Schichten parallel (001) verknüpft sind (unten, PDF  $\hat{=}$  50%).

Die Kristallstruktur von  $K_2Zn_3(SeO_3)_4$  ist der von  $K_2Zn_3(HPO_3)_4$  (*m*P100,  $P2_1/c$  [74]) ähnlich. Bei vergleichbarem Zellvolumen, der monoklinen Metrik und vergleichbarer Koordination der Kalium-Kationen durch die zu  $SeO_3^{2-}$  isolobalen  $HPO_3^{2-}$ -Anionen werden die Zink-Kationen ausschließlich tetraedrisch koordiniert, was allerdings aufgrund der *site preference* von  $Zn^{2+}$  (Tetraeder- und Oktaederlagen sind energetisch gleichwertig) strukturechemisch plausibel ist. Als direkte Konsequenz treten dort keine  $Zn_3O_{11}$ -Trimere auf (alle  $ZnO_4$ -Tetraeder sind isoliert), dennoch werden auch in  $K_2Zn_3(HPO_3)_4$  Schichten  $\infty[Zn_3(HPO_3)_4]$  mit nahezu analogen, quadratischen Hohlräumen wie in  $K_2Zn_3(SeO_3)_4$  gebildet (vgl. Abbildung 3.27). Kalium bildet ebenfalls isolierte, durch  $HPO_3^{2-}$ -Anionen verbrückte  $K_2O_{10/1}O_{2/2}$ -Dimere. Die topologische Anordnung der Kalium-Kationen entspricht zick-zackförmigen Netzen aus sesselförmigen Hexagonen.

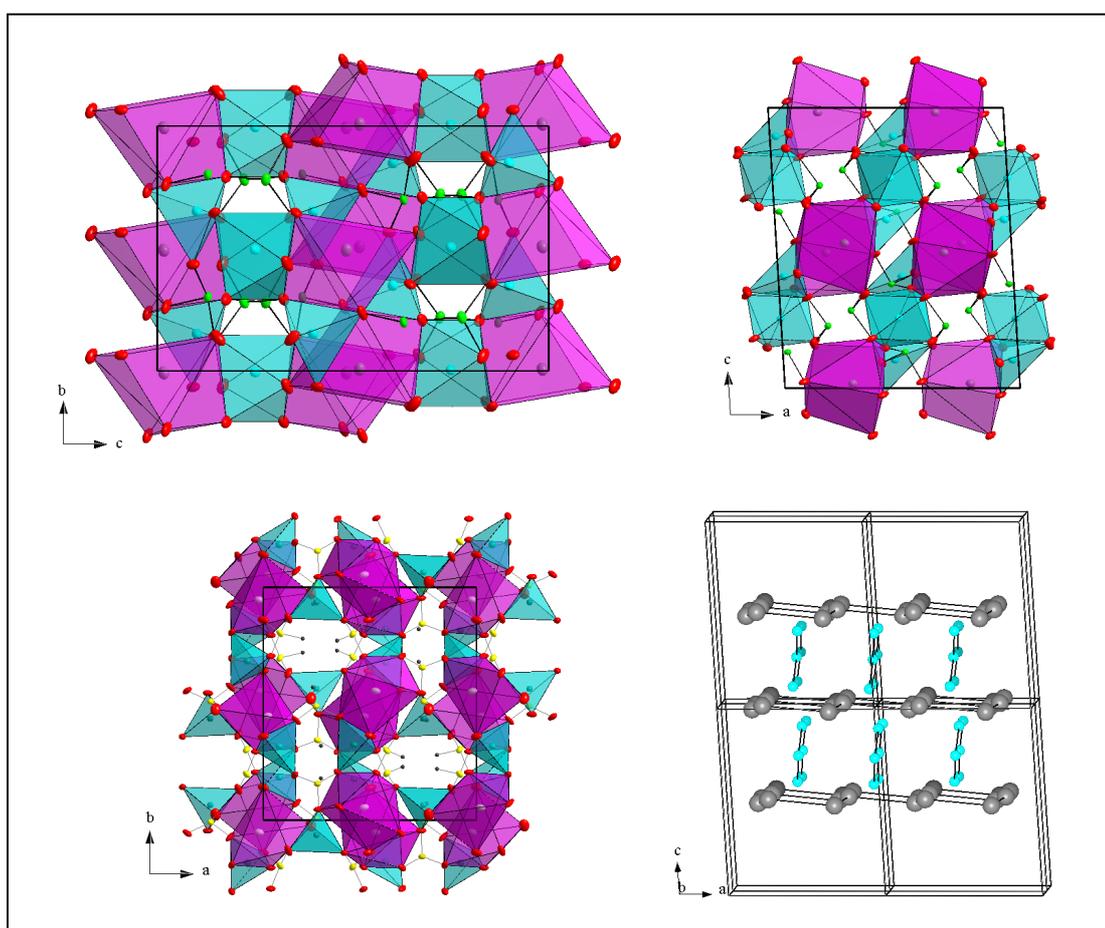


Abbildung 3.27: Kristallstruktur von  $K_2Zn_3(SeO_3)_4$  (oben, Blick in  $[100]$  links und in  $[010]$  rechts) und strukturelle Analogie zu  $K_2Zn_3(HPO_3)_4$  (unten links) sowie Kationenteilstruktur bzw. -packung in  $K_2Zn_3(SeO_3)_4$  (unten rechts, PDF  $\hat{=}$  50%).

Aufgrund der beobachteten partiellen *in situ*-Entwässerung sowie der fest-fest-Phasenumwandlung von  $\text{K}_2\text{Zn}_3(\text{SeO}_3)_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  zu  $\text{K}_2\text{Zn}_3(\text{SeO}_3)_4$  (vgl. Kapitel 3.4.1 und 3.4.2.2) sollten beide Strukturtypen Analogien aufweisen. Ein Vergleich der Kristallstrukturen bzw. Baugruppen von  $\text{K}_2\text{Zn}_3(\text{SeO}_3)_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  und  $\text{K}_2\text{Zn}_3(\text{SeO}_3)_4$  ist in Tabelle 3.7 wiedergegeben.

Tabelle 3.7: Vergleich der Kristallstrukturen von  $\text{K}_2\text{Zn}_3(\text{SeO}_3)_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  und  $\text{K}_2\text{Zn}_3(\text{SeO}_3)_4$ 

	$\text{K}_2\text{Zn}_3(\text{SeO}_3)_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	$\text{K}_2\text{Zn}_3(\text{SeO}_3)_4$
<i>Zn-Polyeder:</i>	<ul style="list-style-type: none"> <li><math>\text{Zn}_3\text{O}_{11}</math>-Trimere aus eckenverknüpften Polyedern der Sequenz Tetraeder - quadr. Pyramiden - Tetraeder = (T-P-T)-Ketten</li> <li>Selenverbrückte <math>\infty^2[\text{Zn}_3(\text{SeO}_3)_4(\text{H}_2\text{O})_2]</math>-Schichten parallel (100)</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li><math>\text{Zn}_3\text{O}_{12}</math>-Trimere aus eckenverknüpften Polyedern der Sequenz: Tetraeder -Oktaeder - Tetraeder = (T-O-T)-Ketten</li> <li>Selenverbrückte <math>\infty^2[\text{Zn}_3(\text{SeO}_3)_4]</math>-Schichten parallel (100)</li> </ul>
<i>K-Polyeder:</i>	<ul style="list-style-type: none"> <li><math>\text{KO}_6(\text{H}_2\text{O})</math>, <math>\text{KO}_7(\text{H}_2\text{O})</math>-Polyeder (<math>d(\text{K-O}) &gt; 305</math> pm)</li> <li><math>d(\text{K-O}) &lt; 305</math> pm: <math>\infty^2[\text{K}_2\text{O}_{2/2}\text{O}_{8/1}(\text{H}_2\text{O})_{1/1}]</math>-Zick-Zack-Ketten aus kristallwasser(ecken)-verbrückten <math>\text{K}_2\text{O}_8\text{O}_{2/2}(\text{H}_2\text{O})</math>-Dimeren</li> <li><math>d(\text{K-O}) &gt; 305</math> pm: Schichten <math>\infty^2[\text{K}_2\text{O}_{4/2}\text{O}_{4/1}(\text{H}_2\text{O})_{1/1}]</math></li> <li><i>via</i> Se, <math>\text{H}_2\text{O}</math> und <math>\text{ZnO}_n</math>-Polyeder zu 3D Netzwerk verknüpft</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li><math>\text{KO}_7</math>-Polyeder, über Kanten zu isolierten <math>\text{K}_2\text{O}_{10/1}\text{O}_{2/2}</math>-Dimeren verknüpft</li> <li><i>via</i> Se und <math>\text{ZnO}_n</math>-Polyeder zu 3D Netzwerk verknüpft</li> </ul>
<i>Kationen-topologie:</i>	<ul style="list-style-type: none"> <li>durch Kristallwasser zu Oktagonen aufgeweitete, oxoverbrückte Kaliumschichten, interstratial: <math>\text{Zn}_3</math>-Trimere</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>hexagonale, oxoverbrückte Kaliumschichten, interstratial: <math>\text{Zn}_3</math>-Trimere</li> </ul>

Nach diesen Ergebnissen verläuft die Entwässerung irreversibel, ataktisch und rekonstruktiv (siehe [16] und die dort zitierte Literatur). Ein struktureller Zusammenhang im Sinne der Landau-Theorie (Gruppe-Untergruppe-Beziehung) ist zwar für den translationsgleichen Übergang vom Index 2 ( $\text{C}2/c$  nach  $\text{P}\bar{1}$ ) prinzipiell möglich, aber eher zufällig.

### 3.6 Natrium-kalium-trizink-tetrakis(oxoselenat(IV))-monohydrat

Untersuchungen hinsichtlich des Einflusses des Trennschichtmaterials auf die Kristallisationsprodukte im Gradientenverfahren ergaben, dass in Gegenwart fremdionischer Zusätze, wie z.B. Alkalimetallsalze, auch gemischt-kationische *quasi*-quaternäre Oxoselenate(IV) der allgemeinen Zusammensetzung  $(M^I M^{I'})_x M_y^{II} (\text{SeO}_3)_z \cdot n\text{H}_2\text{O}$  präparativ zugänglich sind. Ausgehend von dieser Beobachtung werden deshalb im folgenden die „vollständige bzw. partielle Substitution“ von  $\text{Na}^+$  untersucht, und zwar durch:

- $\text{K}^+$ , da nach der vierten Pauling'schen Regel bei Anwesenheit verschiedener Kationen die Spezies mit der höheren Ladung und der geringeren Koordinationszahl die Verknüpfung ihrer Polyeder vermeiden sollte, was die Bildung tubularer Alkalimetall-oxopolyeder-Teilstrukturen begünstigen kann. Weiterhin sind zeotype, zemannit-analoge Oxoselenat(IV)-hydrate bisher ausschließlich von Kalium bekannt.
- $\text{Li}^+$ , da sich im Hinblick auf Lithium-ionenleitende Materialien und die mögliche Interkalation von Lithium in den Hohlräumen der Natrium- bzw. Kaliumverbindungen sich daraus Verbindungen mit materialwissenschaftlich interessanten Eigenschaften ergeben könnten.

Derartige Verbindungen existieren im Falle der Oxochalkogenate(IV) mit Ausnahme von  $\text{NaKTeO}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  (*hP30*, *P3<sub>1c</sub>*) bisher nicht [92]. Auch wenn  $\text{NaKZn}_3(\text{SeO}_3)_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$  den *quasi*-quaternären Oxoselenat(IV)-hydraten zuzuordnen ist, wird diese Verbindung aufgrund der großen strukturellen Analogien zu den *quasi*-ternären Oxoselenat(IV)-hydraten, und hier insbesondere zu  $\text{Na}_2\text{Zn}_3(\text{SeO}_3)_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  (vgl. Kapitel 3.2 und 3.6.6 bzw. [18]), im Rahmen der *quasi*-ternären Oxoselenat(IV)-hydrate vorgestellt.

#### 3.6.1 Präparation

$\text{NaKZn}_3(\text{SeO}_3)_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$  lässt sich auf zwei verschiedene Arten phasenrein darstellen:

a) Reagenzglasdiffusion: In einem 100 ml-Reagenzglas wird eine 10%ige  $\text{Na}_2\text{SeO}_3$ -Lösung (30 ml) zunächst mit einer gesättigten  $\text{K}_2\text{SO}_4$ -Lösung (30 ml) und nachfolgend mit einer 5%igen  $\text{ZnCl}_2$ -Lösung (30 ml) vorsichtig überschichtet, wobei es nicht zur Ausbildung von Trennschichten kommt und das Reaktionsgemisch daher partiell durchmischt wird. Nach mehreren Wochen bilden sich farblose Einkristalle von  $\text{NaKZn}_3(\text{SeO}_3)_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$  mit Kanten-

längen bis 1 mm. Die Kristalle werden abgetrennt, mit Wasser und Ethanol gewaschen und über Sicapent im Exsikkator getrocknet.

b.) Gradientenverfahren: analog a.), jedoch wird eine 15%ige  $\text{Na}_2\text{SeO}_3$ -Lösung mit einer 10%igen  $\text{K}_2\text{SO}_4$ -Lösung und einer 2.5%igen  $\text{ZnCl}_2$ -Lösung vorsichtig überschichtet und anschließend im Ölbad bei  $T = 373 \text{ K}$  für ca. 1 - 4 Wochen kristallisiert. Die Aufarbeitung erfolgt wie unter a.) beschrieben. Das Produkt ist ein weißes, oxydations- und luftfeuchtigkeitsbeständiges Kristallpulver aus prismatischen Einkristallen (siehe Abbildung 3.28). Bei halbquantitativen EDX- und WDX-Untersuchungen konnten die Elemente Na, K, Zn und Se nachgewiesen werden (vgl. Abbildung 3.28).

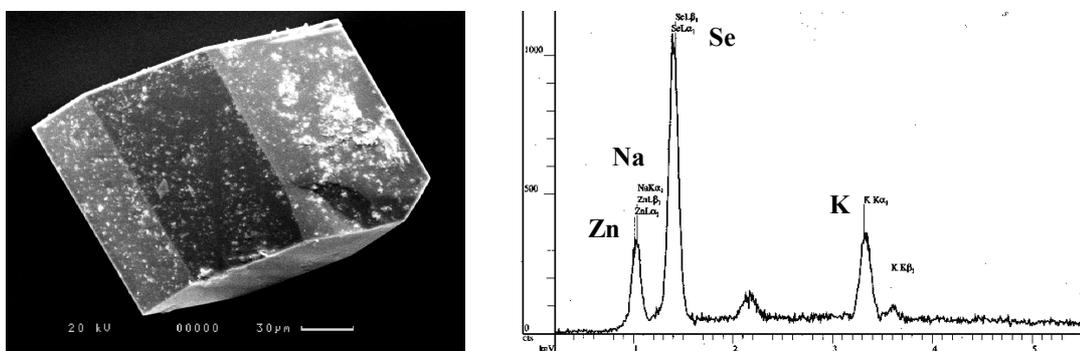


Abbildung 3.28: Rasterelektronenmikroskopische Aufnahme eines prismatischen Einkristalls von  $\text{NaKZn}_3(\text{SeO}_3)_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$  (links, Maßstab rechts unten in der Aufnahme) und EDX-Spektrum (rechts).

### 3.6.2 Thermoanalytische Untersuchungen

#### 3.6.2.1 DSC-Untersuchung

Im untersuchten Temperaturintervall  $173 \leq T/\text{K} \leq 295$  wurden keine, auf eine fest-fest-Phasenumwandlung deutenden, thermischen Effekte beobachtet.

#### 3.6.2.2 TG-/DTA-Untersuchung

Die thermogravimetrischen und differenzthermoanalytischen Untersuchungen einer frisch gemörserten Probe (44.5 mg) zeigen im Temperaturbereich von 300 bis 400 K einen zwei-stufigen Massenverlust von  $\Delta m_{\text{rel.}} = -1.67\%$ , dessen erste Stufe bei  $T_{\text{onset}} = 300 \text{ K}$  einsetzt, ein Maximum bei  $T = 344 \text{ K}$  durchläuft und bei  $T_{\text{offset}} = 398 \text{ K}$  abgeschlossen ist (vgl. Abbildung 3.29). Der beobachtete Massenverlust von  $\Delta m_{\text{rel.}} = -1.12\%$  entspricht innerhalb der Fehler-grenzen ( $\Delta m_{\text{exp.}}/\Delta m_{\text{theo.}} = 2.6\%$ ) der Abgabe von einem halben Molekül Wasser pro Formel-

umsatz. Die simultan durchgeführte DTA-Messung zeigt für den zweiten Reaktionsschritt zwei Maxima ( $T_{\text{onset}} = 398 \text{ K}$ , Maxima bei  $T = 438$  und  $518 \text{ K}$  und  $T_{\text{offset}} = 573 \text{ K}$ ). Der Massenverlust beträgt hier  $\Delta m_{\text{rel.}} = -0.55\%$ . Dieser Massenverlust entspricht innerhalb der Fehlergrenzen ( $\Delta m_{\text{exp.}}/\Delta m_{\text{theo.}} = 4.3\%$ ) der Abgabe von einem viertel Molekül Wasser pro Formelumsatz. Zur Schonung der Apparatur (freiwerdendes  $\text{SeO}_2$ ) wurde die Reaktion bei  $600 \text{ K}$  abgebrochen, so dass die zu erwartende Abgabe des verbleibenden viertel Moleküls Wasser pro Formelumsatz bzw. die Zersetzung zu den Oxiden nicht beobachtet werden konnte. Hinweise auf eine Rückbewässerung konnten in der Abkühlkurve nicht gefunden werden. Die irreversible, partielle Entwässerung von  $\text{NaKZn}_3(\text{SeO}_3)_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$  bis  $T = 600 \text{ K}$  verläuft demnach zweistufig gemäß:

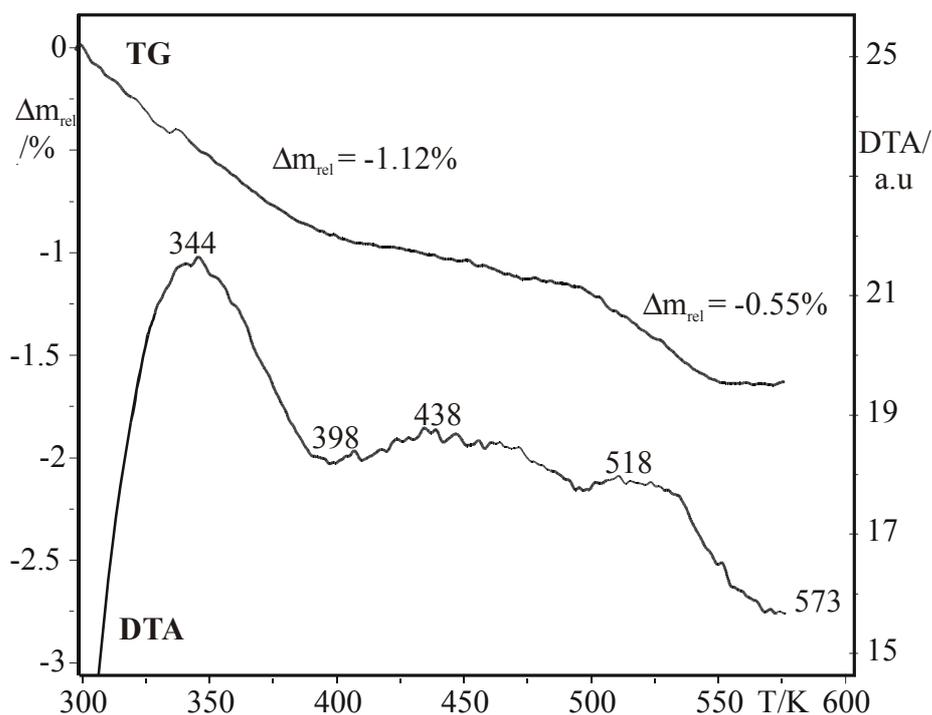
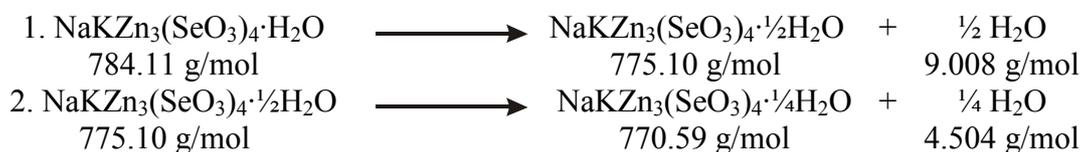


Abbildung 3.29: Thermische Zersetzung von  $\text{NaKZn}_3(\text{SeO}_3)_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$  (Aufheizrate  $10 \text{ K/min}$ , Temperaturen in K).

Bei dem Produkt  $\text{NaKZn}_3(\text{SeO}_3)_4 \cdot \frac{1}{4} \text{H}_2\text{O}$  handelt es sich um eine amorphe, glasartige Substanz, die weder schwingungs- noch pulverröntgenographisch charakterisiert werden konnte.

### 3.6.3 Schwingungsspektroskopische Untersuchungen

#### 3.6.3.1 Schwingungsabzählung

$\text{NaKZn}_3(\text{SeO}_3)_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$  kristallisiert in der Raumgruppe  $P\bar{1}$  bzw.  $C_i^1$  (*aP*48,  $Z=2$ ) mit  $N = 48$  Atomen in der primitiven Elementarzelle. Alle Atome besetzen allgemeine Lagen  $2i$  (1). Für die irreduzible Darstellung der optischen Moden ergibt sich nach der tabellarischen Methode:

$$\begin{array}{rcl}
 \Gamma_{\text{Tot.}} & : & 72 A_g \oplus 72 A_u \quad n_{\text{dim.}} = 144 \\
 - \Gamma_{\text{Transl.}} & : & \phantom{72 A_g \oplus} 3 A_u \quad n_{\text{dim.}} = 3 \\
 \hline
 = \Gamma_{\text{Opt.}} & : & 72 A_g \oplus 69 A_u \quad n_{\text{dim.}} = 141
 \end{array}$$

Aus der Charaktertafel der Punktgruppe  $C_i$  ist zu entnehmen, dass die ungeraden Rassen  $A_u$  IR-aktiv und die geraden Rassen  $A_g$  Raman-aktiv sind. In den IR-Spektren (FIR, MIR, NIR) sind demnach 69 Banden, in den Raman-Spektren 72 Banden zu erwarten.

#### 3.6.3.2 IR-Absorptionsspektren

Die IR-Absorptionsspektren einer Probe von  $\text{NaKZn}_3(\text{SeO}_3)_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$  bei 100 und 298 K (vgl. Abbildung 3.30) zeigen bei 100 K die charakteristischen Absorptionsbanden folgender innerer Schwingungen:

- $\nu(\text{OH})$ -Moden der Kristallwassermoleküle zwischen  $3650$  und  $3100 \text{ cm}^{-1}$
- Kombinationsbanden und/oder Obertöne um  $2370 \text{ cm}^{-1}$
- $\delta(\text{H}_2\text{O})$ -Moden der Kristallwassermoleküle im Bereich von  $1680$  bis  $1550 \text{ cm}^{-1}$
- $\nu_{\text{s/as}}(\text{SeO})$ -Moden von Oxoselenat(IV)-Anionen zwischen  $1000$  und  $600 \text{ cm}^{-1}$
- $\delta_{\text{s/as}}(\text{SeO}_2)$ -Moden von Oxoselenat(IV)-Anionen und  $\nu(\text{ZnO})$ -Moden im Bereich von  $550$  bis  $400 \text{ cm}^{-1}$

Die breite OH-Streckschwingungsbande zeigt zwei Maxima ( $3285$  und  $3226 \text{ cm}^{-1}$ ) und deutet, gemeinsam mit der durch Kombinationsbanden und/oder Obertönen niederfrequent modulierten  $\delta(\text{H}_2\text{O})$ -Monobande bei  $1650 \text{ cm}^{-1}$ , auf das Vorliegen von Kristallwasser mit einem Molekül  $\text{H}_2\text{O}$  in der asymmetrischen Einheit. Die Banden im Absorptionsbereich der Oxoselenat(IV)-Anionen zwischen  $1000$  und  $400 \text{ cm}^{-1}$  sind auch bei  $100 \text{ K}$  nur wenig strukturiert, was auf nur geringe Kristallinität der untersuchten Probe zurückzuführen ist. Die Banden bei  $1048$  und  $1035 \text{ cm}^{-1}$  sind auf anhaftendes, bei der Reaktion nicht umgesetztes

$K_2SO_4$  ( $\nu_1(SO_4)$  und  $\nu_3(SO_4)$ ) zurückzuführen. Die Darstellung teildeuterierter Proben gelang, trotz wiederholter Versuche, nicht.

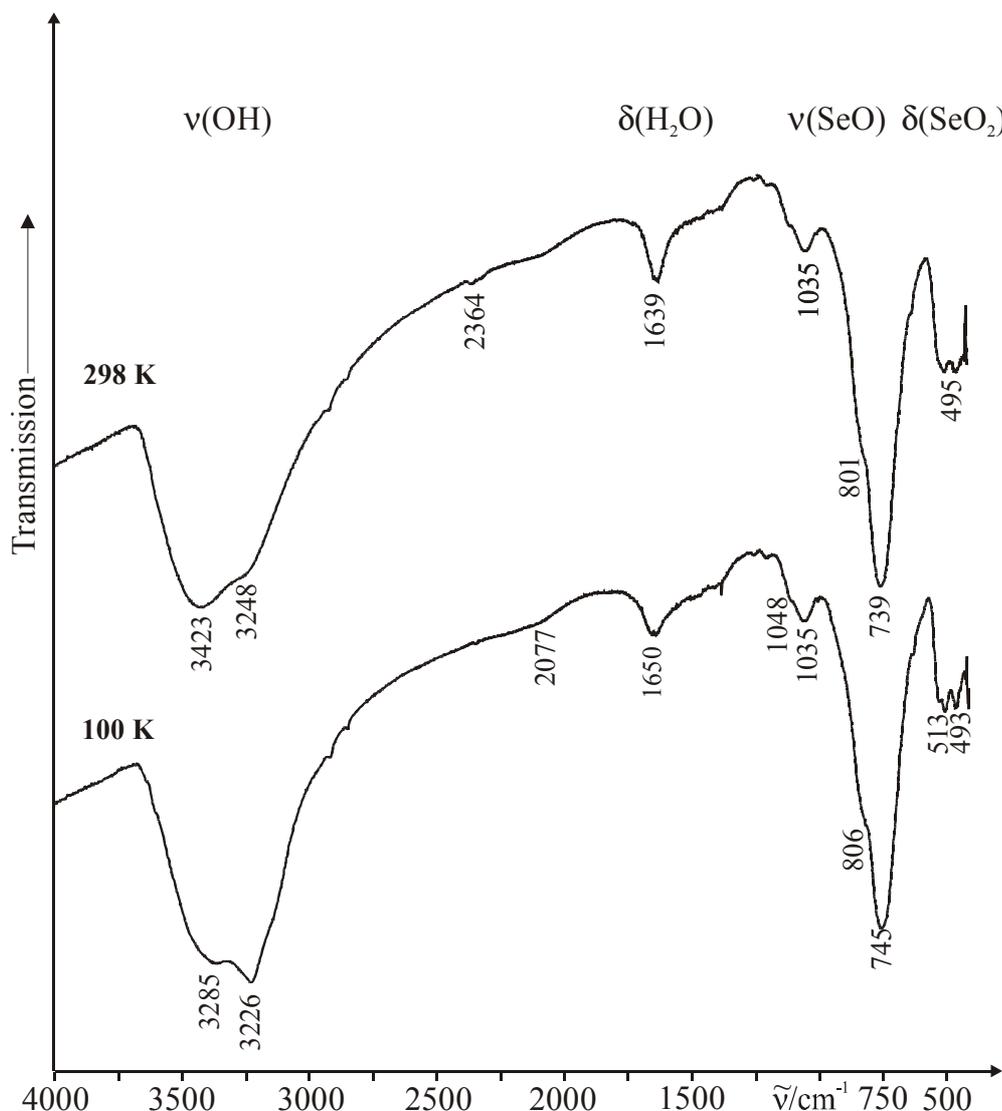


Abbildung 3.30: IR-Absorptionsspektren von  $NaKZn_3(SeO_3)_4 \cdot H_2O$  bei 298 und 100 K.

### 3.6.3.3 FT-Raman-Spektrum

Das bei 100 K aufgenommene FT-Raman-Spektrum von  $NaKZn_3(SeO_3)_4 \cdot H_2O$  (vgl. Abbildung 3.31) zeigt im Bereich von 1000 bis 50  $cm^{-1}$  die charakteristischen  $\nu(SeO)$ - ( $700 \leq \nu_{SeO}/cm^{-1} \leq 850$ ) und  $\delta(SeO_2)$ -Moden ( $320 \leq \delta_{OSeO}/cm^{-1} \leq 460$ ) einer Oxoselenat(IV)-Verbindung. Im langwelligeren Spektralbereich unterhalb von  $\sim 300 cm^{-1}$  treten Translationsgitterschwingungen und Librationen auf, die nicht näher zugeordnet werden können. Die Banden lassen sich nach Rateesh et al. [106] wie folgt zuordnen:

- $\nu_1(\text{SeO})$ -Moden bei 850 und 840  $\text{cm}^{-1}$  sowie Schulter bei 832  $\text{cm}^{-1}$
- $\nu_3(\text{SeO})$ -Moden bei 768 und 752  $\text{cm}^{-1}$
- $\nu(\text{ZnO})$ -Moden bei 516 und 490  $\text{cm}^{-1}$  sowie Librationen  $R(\text{H}_2\text{O})$  der KWM (490  $\text{cm}^{-1}$ )
- $\nu_2(\text{SeO}_2)$ -Moden bei 459 und 438  $\text{cm}^{-1}$
- $\nu_4(\text{SeO}_2)$ -Moden bei 370 und 339  $\text{cm}^{-1}$

Das Aufspalten der nicht-entarteten  $\nu_1$ - bzw.  $\nu_2$ -Moden kann auf Faktorgruppenaufspaltung, also auf dynamische Kopplung, und/oder auf große Se-O-Bindungslängendifferenzen zurückzuführen sein, während die Aufspaltung der zweifach entarteten Moden  $\nu_3$  bzw.  $\nu_4$  ( $\nu_{\text{as}}$  bzw.  $\delta_{\text{as}}$ ) durch Symmetrierniedrigung bzw. statische Einflüsse des Kristallgitters erklärt werden kann. Dies lässt auf mehrere kristallographisch unterschiedliche Oxoselenat(IV)-Anionen mit maximal  $m$ -Symmetrie schließen.

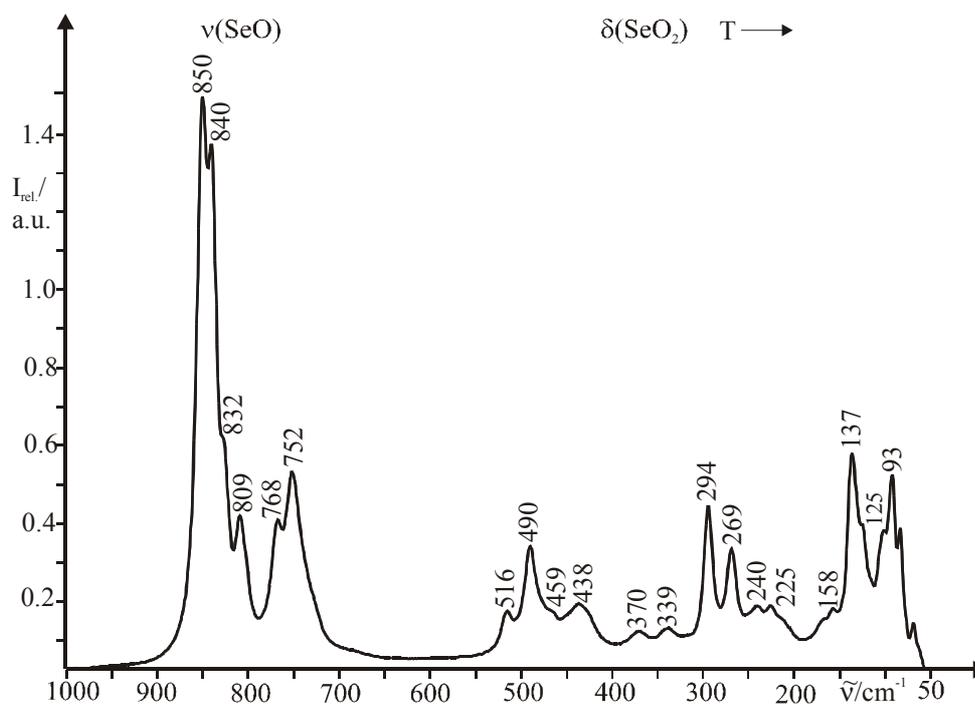


Abbildung 3.31: TT-FT-Raman-Spektrum von  $\text{NaKZn}_3(\text{SeO}_3)_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$  bei 100 K.

### 3.6.4 Röntgeneinkristallstrukturanalyse

Ein nach polarisationsmikroskopischen Voruntersuchungen geeigneter Einkristall von  $\text{NaKZn}_3(\text{SeO}_3)_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$  wurde mit Apiezon auf einer Glaskapillare befestigt und mit dem Flächendetektor-Einkreis-Diffraktometer STOE-IPDS mittels  $\phi$ -Scans (135 Aufnahmen,  $\Delta\phi = 2^\circ$ ) unter Verwendung monochromatisierter  $\text{MoK}\alpha$ -Strahlung bis  $2\Theta = 56.42^\circ$  vermessen. Die Intensitäten wurden für Lorentz-, Polarisations- und numerisch, anhand einer

optimierten Flächenbeschreibung (14 Flächen), für Absorptionseffekte korrigiert. Die Reflexstatistik deutet auf das Vorliegen einer zentrosymmetrischen Raumgruppe.

Das unter Anwendung direkter Methoden gefundene Strukturmodell wurde mittels sukzessiver Fourier-Synthesen und Least-Squares-Verfahren (volle Matrix) unter Verwendung von Atomformfaktoren für neutrale Atome verfeinert. Nach Einführung anisotroper Auslenkungsparameter für die Schweratome konnten die Lagen aller Wasserstoffatome aus Differenz-Fourier-Karten ermittelt werden. Die isotropen Auslenkungsparameter der Wasserstoffatome wurden an das 1.5-fache der äquivalent isotropen Auslenkungsparameter des bindenden Kristallwasser-Sauerstoffatoms gekoppelt. Die Messparameter sowie das Ergebnis des letzten Verfeinerungszyklus ist in Tabelle 3.8 wiedergegeben. Die Lage- und äquivalent isotropen Auslenkungsparameter sowie die anisotropen Auslenkungsparameter sind im Anhang in den Tabellen 11.9 und 11.10 wiedergegeben. Die wesentlichen intra- und intermolekularen Abstände und Winkel sind in Tabelle 3.9 zusammengefasst.

Tabelle 3.8: Mess- und Verfeinerungsparameter für  $\text{NaKZn}_3(\text{SeO}_3)_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$

Name	Natrium-kalium-trizink-tetrakis(oxoselenat(IV))-monohydrat	
Summenformel	$\text{NaKZn}_3(\text{SeO}_3)_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$	
Molmasse / $\text{g} \cdot \text{mol}^{-1}$	784.06	
Temperatur /K	293(2)	
Wellenlänge /pm	71.073	
Gerät	STOE-IPDS-Einkreis-Einkristalldiffraktometer	
Zahl der Aufnahmen	135	
$\phi$ -Inkrement / $^\circ$	2.0	
Kristallsystem, Raumgruppe, Pearson-Symbol	triklin, $P\bar{1}$ , $aP48$	
Gitterkonstanten /pm, / $^\circ$	$a = 689.06(7)$	$\alpha = 83.261(12)$
	$b = 809.90(8)$	$\beta = 78.569(12)$
	$c = 1412.18(15)$	$\gamma = 69.607(11)$
Zellvolumen / $\text{nm}^3$	0.72305(13)	
Z, röntgen. Dichte / $\text{Mg} \cdot \text{m}^{-3}$	2, 3.601	
Absorptionskoeffizient / $\text{mm}^{-1}$	15.382	
F(000)	724	
Kristallgrösse / $\text{mm}^3$	0.25 · 0.22 · 0.18	
Messbereich ( $\Theta$ ) / $^\circ$	2.69 - 28.21	
Messbereich ( $H$ )	$-9 \leq h \leq 9, -10 \leq k \leq 10, -18 \leq l \leq 18$	
Reflexe gemessen / unique / signifikant	12818 / 3262 / 2617	

Fortsetzung Tabelle 3.8:

$R_{\text{int.}}, R_{\sigma}$	0.0462, 0.0338
Vollständigkeit bis $\Theta = 28.21^{\circ}$	91.2 %
Absorptionskorrektur	numerisch (14 Flächen)
$T_{\text{Min.}}, T_{\text{Max.}}$	0.0848, 0.1784
Verfeinerungsmethode	Least-squares (volle Matrix) gegen $F^2$
Daten / Restraints / Parameter	3262 / 0 / 208
$S(F^2)$	0.964
Gütefaktoren (beob.)	$R1 = 0.0281, wR2 = 0.0695$
Gütefaktoren (gem.)	$R1 = 0.0389, wR2 = 0.0736$
Extinktionskoeffizient	0.0028(4)
$\Delta\rho_{\text{min.}}, \Delta\rho_{\text{max.}} / 10^{-6} \text{e} \cdot \text{pm}^{-3}$	-1.1(2), 1.3(2)

Tabelle 3.9: Ausgewählte Bindungslängen (/pm) und Winkel ( $^{\circ}$ ) von  $\text{NaKZn}_3(\text{SeO}_3)_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 

<b><math>M^I O_n</math>-Polyeder</b>				
K-O21	271.7(4)	Na-Ow <sup>3</sup>	235.0(5)	
K-O22 <sup>1</sup>	280.1(4)	Na-O11 <sup>4</sup>	239.8(4)	
K-O33	283.4(3)	Na-O42	241.8(4)	
K-O23 <sup>2</sup>	291.4(4)	Na-O31 <sup>4</sup>	247.0(4)	
K-O21 <sup>2</sup>	293.2(4)	Na-Ow	251.8(5)	
K-O43	302.4(4)	Na-O11 <sup>2</sup>	256.1(4)	
K-O22	312.0(4)			
<b><math>ZnO_4</math>-Tetraeder</b>				
Zn1-O21	195.5(3)	Zn2-O22	196.5(3)	
Zn1-O33 <sup>2</sup>	196.8(4)	Zn2-O23 <sup>5</sup>	196.5(3)	
Zn1-O42	199.1(3)	Zn2-O43 <sup>2</sup>	196.6(4)	
Zn1-O12 <sup>2</sup>	199.6(3)	Zn2-O32	197.6(4)	
Zn3-O41 <sup>2</sup>	192.3(4)	Zn3-O31	198.6(3)	
Zn3-O13 <sup>6</sup>	194.5(4)	Zn3-O11 <sup>7</sup>	198.9(3)	
<b><math>SeO_3^{2-}</math>-Anionen</b>				
Se1-O12	168.9(4)	O12-Se1-O11	100.98(19)	
Se1-O11	169.8(3)	O12-Se1-O13	103.39(17)	
Se1-O13	169.6(3)	O11-Se1-O13	102.07(17)	
Se2-O23	168.7(4)	O23-Se2-O22	102.72(18)	
Se2-O22	169.8(3)	O23-Se2-O21	100.55(18)	
Se2-O21	169.9(3)	O22-Se2-O21	98.73(16)	
Se3-O31	168.9(3)	O31-Se3-O32	103.26(18)	
Se3-O32	169.0(3)	O31-Se3-O33	101.16(18)	
Se3-O33	169.1(3)	O32-Se3-O33	101.60(17)	
Se4-O41	168.5(4)	O41-Se4-O42	103.70(17)	
Se4-O42	170.3(3)	O41-Se4-O43	103.1(2)	
Se4-O43	170.6(3)	O42-Se4-O43	97.75(18)	
<b>H-Brücken</b>				
	<b>d(O-H)</b>	<b>d(H...O)</b>	<b>d(O...O)</b>	<b><math>\angle(\text{OHO})</math></b>
Ow-Hw1...O12 <sup>2</sup>	83(8)	213(8)	290.2(6)	156(7)
Ow-Hw2...O13 <sup>8</sup>	88(8)	193(8)	277.9(6)	160(7)

Fortsetzung Tabelle 3.9 :

Symmetrieeoperatoren:

- |                     |                       |                     |
|---------------------|-----------------------|---------------------|
| 1) $-x, -y+1, -z+1$ | 2) $-x+1, -y+1, -z+1$ | 3) $-x, -y+1, -z+2$ |
| 4) $x, y, z+1$      | 5) $-x+1, -y, -z+1$   | 6) $x, y-1, z$      |
| 7) $-x+1, -y+1, -z$ | 8) $x, y-1, z+1$      |                     |

### 3.6.5 Kristallstruktur

$\text{NaKZn}_3(\text{SeO}_3)_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$  (*aP*48,  $Z = 2$ ) kristallisiert triklin in der Raumgruppe  $\bar{P}1$  in einem neuen Strukturtyp. Alle Atome besetzen allgemeine Lagen  $2i$  (1). Die Kristallstruktur ist aus  $\text{NaO}_4(\text{H}_2\text{O})_2$ -Oktaedern, stark verzerrten quadratisch-antiprismatischen  $\text{KO}_8$ -Polyedern, drei kristallographisch unterschiedlichen  $\text{ZnO}_4$ -Tetraedern, vier verschiedenen Oxoselenat-(IV)-Anionen sowie einem metallgebundenen Kristallwassermolekül aufgebaut (vgl. Abbildung 3.32).

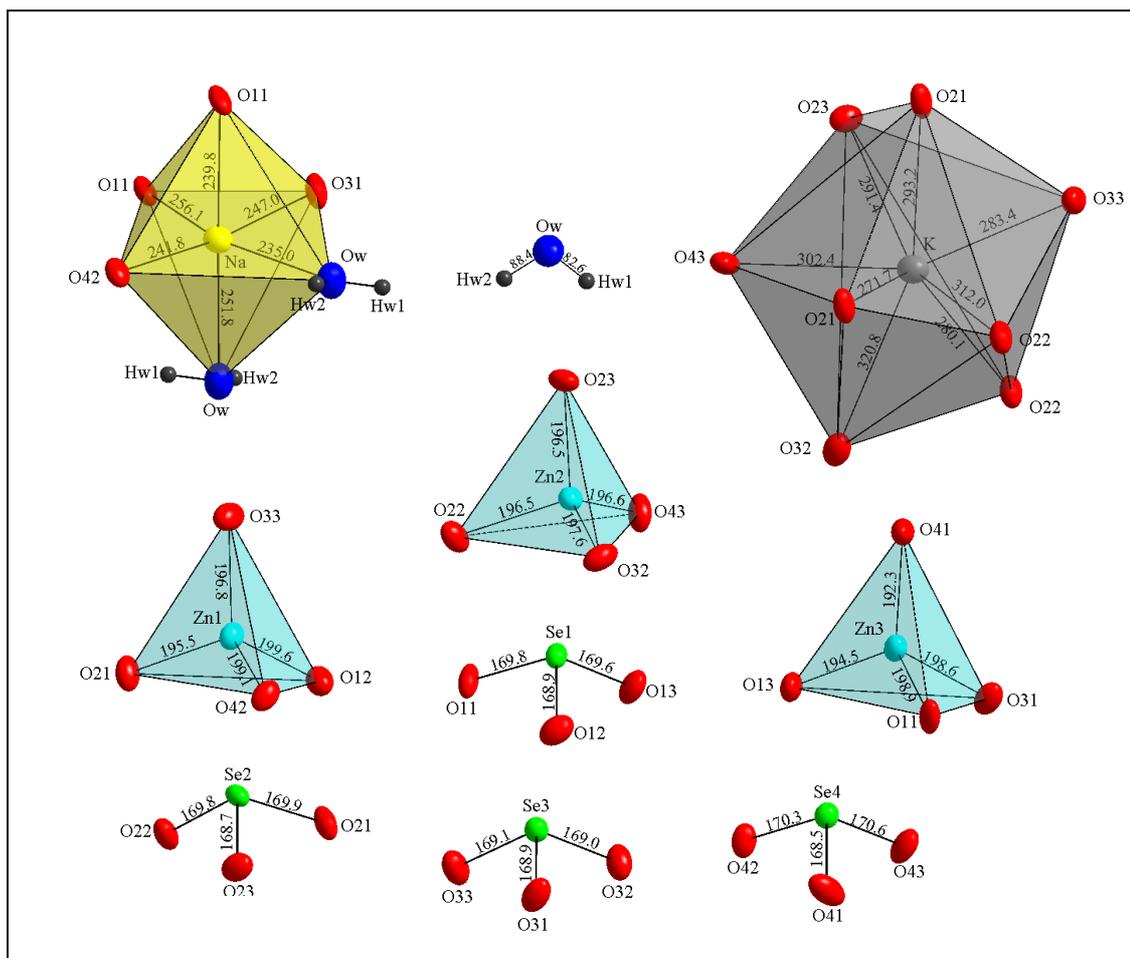


Abbildung 3.32: Koordinative und molekulare Baueinheiten in  $\text{NaKZn}_3(\text{SeO}_3)_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$  (Maßstab aller Abbildungen identisch, PDF  $\hat{=}$  50%).

Die oktaedrische Koordination des Natriumkations ( $\sigma_{\text{oct.}}^2 = 11.26$ ) besteht aus vier verschiedenen Oxoselenat(IV)-Sauerstoffatomen von drei kristallographisch unterschiedlichen Oxoselenat(IV)-Anionen (Se1, Se3 und Se4) sowie zwei *cis*-ständigen KWM mit Abständen von  $235.0(5) \leq d(\text{Na-O})/\text{pm} \leq 256.1(4)$ . Diese Polyeder bilden über gemeinsame Kanten (terminale Ow-Atome) lineare Ketten  ${}^1_{\infty}[\text{NaO}_2(\text{H}_2\text{O})_{2/2}\text{O}_{2/2}]$  in  $[100]$ . Kalium ist von sechs unterschiedlichen Oxoselenat(IV)-Sauerstoffatomen dreier Oxoselenat(IV)-Gruppen (Se2, Se3 und Se4) koordiniert, wobei das  $\text{Se}(2)\text{O}_3^{2-}$ -Anion bidental agiert ( $271.7(4) \leq d(\text{K-O})/\text{pm} \leq 320.8(2)$ , 7+1-Koordination). Diese stark verzerrten, quadratischen  $\text{KO}_8$ -Antiprismen sind über gemeinsame Kanten *trans*-ständiger Oxoselenat(IV)-Sauerstoffe (O21, O22) zu ebenfalls separierten, verzweigten Ketten  ${}^1_{\infty}[\text{KO}_4\text{O}_{4/2}]$  in  $[100]$  verknüpft. Die drei kristallographisch unterschiedlichen Zink-Kationen sind jeweils durch drei verschiedene Oxoselenat(IV)-Anionen nahezu ideal tetraedrisch mit Abständen von  $192.3(4) \leq d(\text{Zn-O})/\text{pm} \leq 199.6(3)$  koordiniert. Die  $\text{ZnO}_4$ -Tetraeder bilden Oxoselenat(IV)- und Kristallwasserverbrückte Schichten  ${}^2_{\infty}[\text{Zn}_3(\text{SeO}_3)_4]$  parallel (100). Diese Schichten werden in der Peripherie der Inversionszentren  $1h$  und  $1c$  von den  $\text{M}^{\text{I}}$ -Ketten durchdrungen, wobei ein 3D Netzwerk gebildet wird (vgl. Abbildung 3.33 und Abbildung 3.34).

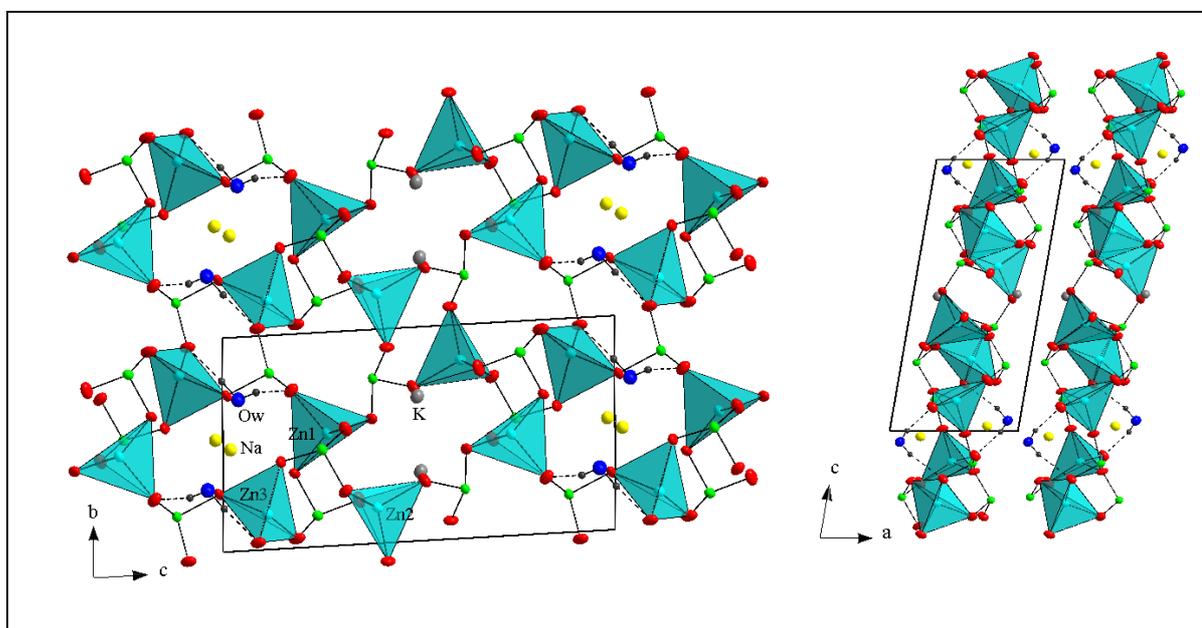


Abbildung 3.33: Oxoselenat(IV)- und kristallwasserverbrückte Schichten  ${}^2_{\infty}[\text{Zn}_3(\text{SeO}_3)_4]$  parallel (100) (Blick in  $[100]$  (links) bzw.  $[010]$  (rechts)) von  $\text{NaKZn}_3(\text{SeO}_3)_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$  mit in Hohlräumen eingelagerten Alkalimetall-Kationen (ohne  $\text{M}^{\text{I}}$ -O-Bindungen, PDF  $\hat{=}$  50%).

Hierbei resultiert eine *quasi*-zeotype 3D Struktur bei der die Hohlräume des aufgeweiteten Zink-Oxoselenat(IV)-Tetraedernetzes durch alternierend angeordnete, tubulare Alkalimetall-oxopolyederstränge unter Verknüpfung gemeinsamer Ecken und Kanten interpenetriert werden (vgl. Abbildung 3.34).

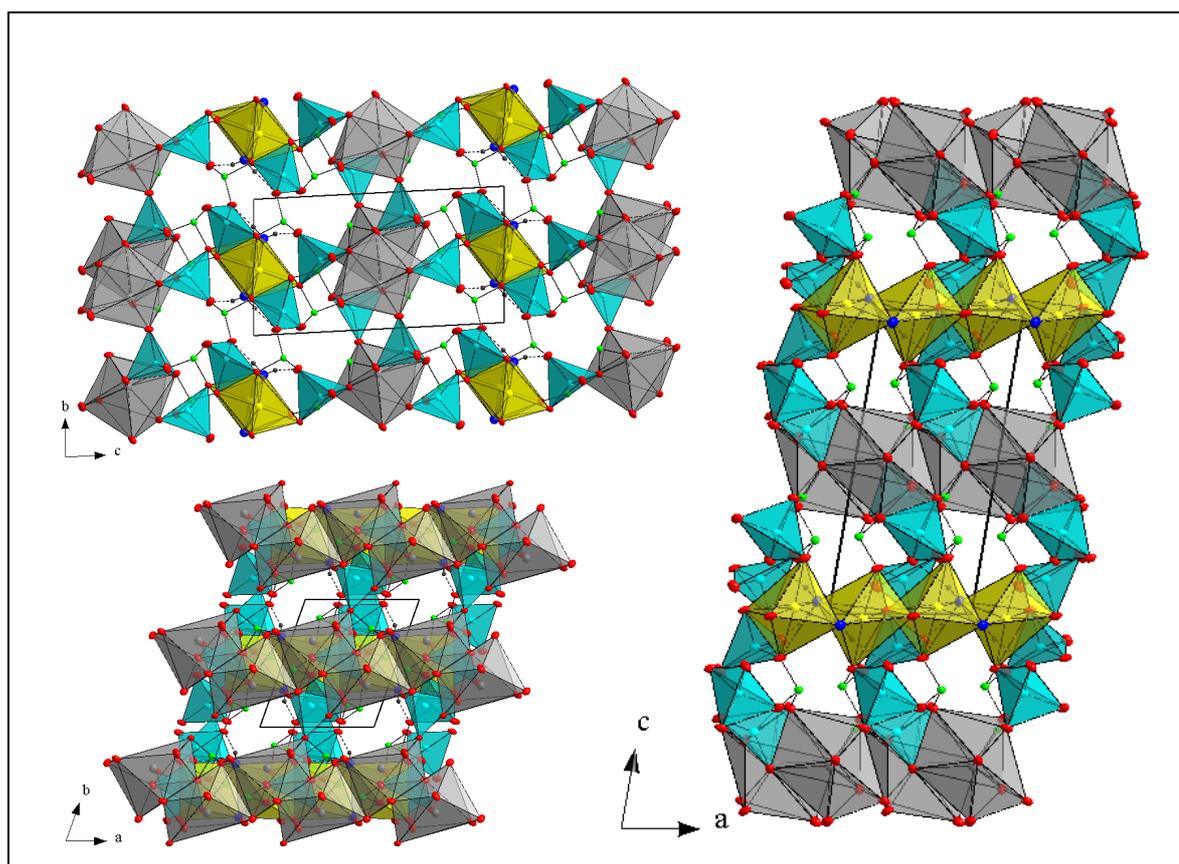


Abbildung 3.34: Kristallstruktur von  $\text{NaKZn}_3(\text{SeO}_3)_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$  mit Blick in  $[100]$  (oben),  $[010]$  (rechts) und  $[00\bar{1}]$  (unten links, PDF  $\hat{=}$  50%).

Die lone-pairs der Oxoselenat(IV)-Anionen ragen in die verbleibenden Hohlraumkanäle ( $\varnothing < 400$  pm) in  $[010]$  und  $[001]$ , wobei sie antiparallel ausgerichtet sind.

### 3.6.5.1 Wasserstoffbrückensystem und Anionenteilstruktur

In  $\text{NaKZn}_3(\text{SeO}_3)_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$  liegen metallkoordinierte, verzerrt-tetraedrisch konfigurierte Kristallwassermoleküle vom Typ E, Klasse 1 vor. Diese bilden nahezu lineare, (mittel-)schwache Wasserstoffbrücken zu Oxoselenat(IV)-Sauerstoffatomen mit Donor-Akzeptor-Abständen von  $277.9(6) \leq d(\text{O} \cdots \text{O})/\text{pm} \leq 290.2(6)$ . Dabei wird ein 0D H-Brückennetz

${}^0_{\infty}[(\text{SeO}_3)_2(\text{H}_2\text{O})_2]$  mit 12-gliedrigen Ringen um die Inversionszentren  $1d$  gebildet (vgl. Abbildung 3.35).

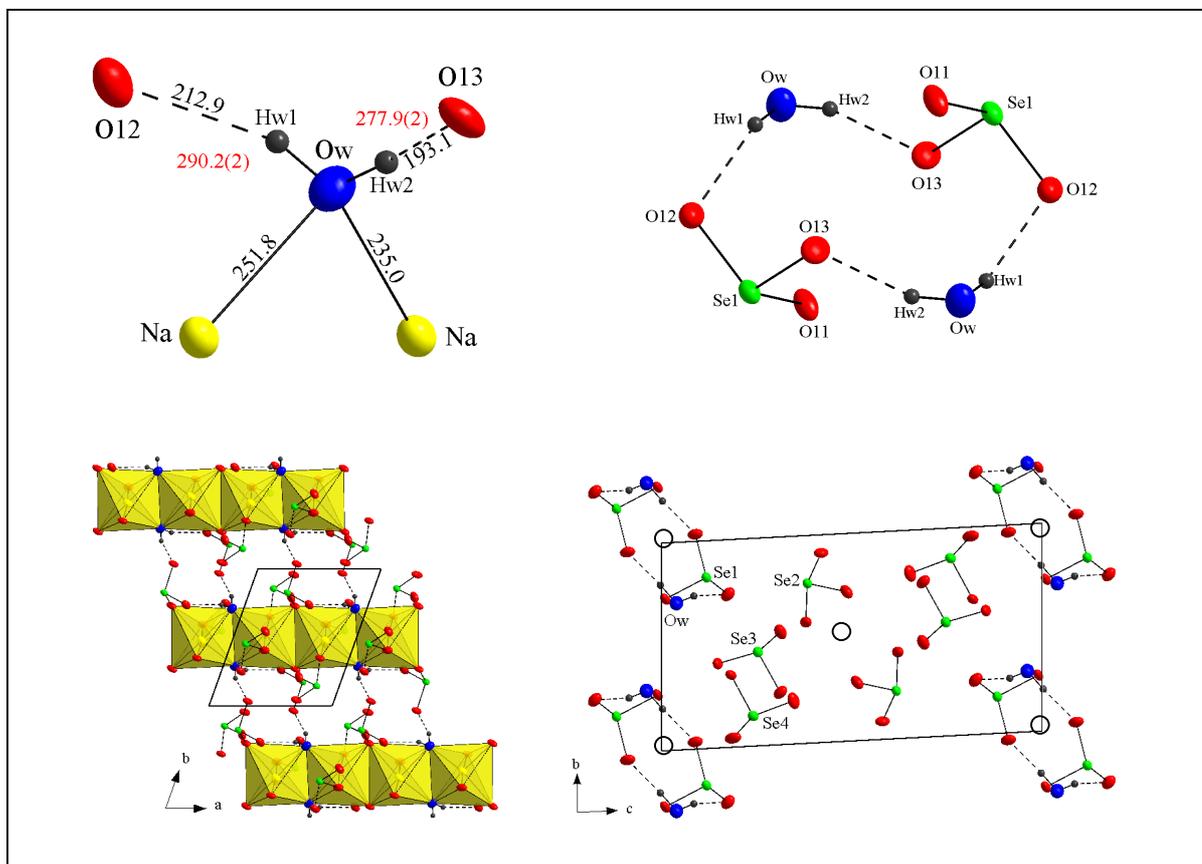


Abbildung 3.35: Kristallwassermolekülkonfiguration (links oben),  ${}^0_{\infty}[(\text{SeO}_3)_2(\text{H}_2\text{O})_2]$  Wasserstoffbrückensystem (rechts oben und unten) sowie H-verbrückte Anionenteilstruktur (rechts unten) von  $\text{NaKZn}_3(\text{SeO}_3)_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$  (links unten; PDF  $\hat{=}$  50%, Abstände in pm).

Diese 12-gliedrigen Ringe um die Inversionszentren  $1d$  sind, wie auch die um die Inversionszentren  $1h$  angeordneten Oxoselenat(IV)-Anionen, säulenartig gepackt (siehe Abbildung 3.35 unten rechts). Infolge der jeweils paarweise antiparallelen Ausrichtung der Oxoselenat(IV)-Anionen werden repulsive Dipol-Dipol-Wechselwirkungen zwischen diesen Spezies vermieden.

### 3.6.6 Gemeinsame Bauprinzipien von $\text{NaKZn}_3(\text{SeO}_3)_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ und $\text{Na}_2\text{Zn}_3(\text{SeO}_3)_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$

Durch Verwendung von Kaliumsulfat statt Natriumsulfat als Trennschichtmaterial konnte bei sonst nahezu gleichen Reaktionsbedingungen (vgl. [18]) die Hälfte der Natriumatome

durch Kalium „substituiert“ werden, was auf einen gemeinsamen Aristotyp bzw. analoge strukturelle Inkremente deutet. Bei dem Vergleich der Kristallstrukturen fällt folgende Äquivalenz auf (vgl. Abbildung 3.36):

- Vorliegen von Oxoselenat(IV)- und kristallwasserverbrückten Schichten  ${}^2_{\infty}[\text{Zn}_3(\text{SeO}_3)_4]$  aus isolierten Zinkoxopolyedern;
- senkrecht dazu Einlagerung von Alkalimetallionen, unter Bildung von  $[\text{Na}_2\text{O}_{10}]$ -Dimeren ( $\text{Na}_2\text{Zn}_3(\text{SeO}_3)_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ , links) bzw. H-verbrückten  ${}^1_{\infty}[\text{NaO}_2(\text{H}_2\text{O})_{2/2}\text{O}_{2/2}]$ -Ketten ( $\text{NaKZn}_3(\text{SeO}_3)_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ , rechts).

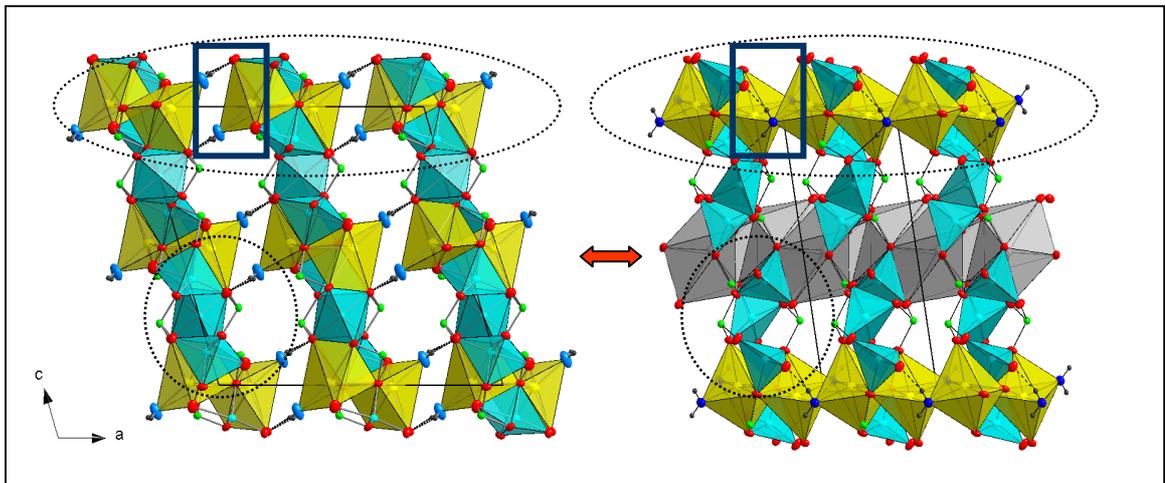


Abbildung 3.36: Strukturelle Analogien (jeweils gepunktet hervorgehoben) zwischen  $\text{Na}_2\text{Zn}_3(\text{SeO}_3)_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  (links) und  $\text{NaKZn}_3(\text{SeO}_3)_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$  (rechts, PDF  $\hat{=}$  50%).

### 3.7 Bildungsprinzipien und oxoverbrückte Kationentopologien neutraler *quasi*-ternärer-M<sup>I</sup>M<sup>II</sup>-Oxoselenate(IV)

#### 3.7.1 Allgemeines

Die in den letzten Dekaden stark angewachsene Zahl wohlbestimmter Kristallstrukturen hat umfassende systematische Studien hinsichtlich des Vorliegens (*quasi*-)isotyper bzw. homöotyper Struktur(typ)en, Schrägbeziehungen und Strukturverwandschaften z.B. zwischen Oxoarsenaten(III), Carbonaten, Oxophosphaten(III) und Oxoselenaten(IV) ermöglicht [62, 63, 17, 18]. Dabei werden die verschiedensten kristallchemischen Betrachtungen angewendet, wie z.B. die Analyse der Kationen-Polyeder(teil-)strukturen (z.B. Liebau-Systematik [93]), der Packungstypen, der Radienquotienten, kristallographischer Aristo-/Archetypen, Gruppe-Untergruppe-Beziehungen oder strukturelle Äquivalenzen isolobaler Baugruppen.

Abstrakte Beschreibungen von Kristallstrukturen auf der Basis topologischer Betrachtungen sind bisher nur im Fall der, nach dem Schweizer Mathematiker Schläfli benannten, Muster bekannt, und zwar als Alternative zur Beschreibung komplexer Strukturen mittels Friauf-Polyedern (für Tetraederstrukturen [18, 94, 95]), Koordinations-Sequenzen nach O'Keeffe [96] oder Voronoi-Dirichlet-Polyedern [97]. Anionenteilstrukturen und Kationentopologien waren, mit Ausnahme der Arbeiten von O'Keeffe (1995,[96]), Grosse-Kunstleve et. al. (1996, [98]), Malinowski et al. (1998, [99]), Blatov et al. (1995, 1997, 2000, 2001 [97, 100 - 102]) sowie Panthöfer (2000, [17]), ungeachtet des mittlerweile beachtlichen Datenbestandes bisher nicht Gegenstand systematischer struktureller Untersuchungen. Grundlegend neu ist bei diesen Arbeiten die Suche nach einem gemeinsamen Bildungsprinzip auf Basis der Topologie der Kationen bzw. H-verbrückter Anionenteilstrukturen. Blatov berichtet 2001 erstmalig von einer systematischen, topologisch-mathematischen, von Kristallmetrik und Symmetrie bereinigten Untersuchung von 781 anorganischen Sulfiden. Dazu wurden alle Strukturen als Ionen-Subgitter bzw. Voronoi-Polyeder beschrieben, die im wesentlichen nicht dichten Packungen entsprechen (Programm Isotest bzw. PackingGraph [98]). Die Vergleichbarkeit einfacher Ionen- bzw. Molekülstrukturen bzgl. der Packung (i.a. dichte Packungen der vergleichsweise großen Anionen und Füllen der Lücken durch Kationen bzw. Molekülpackungen nach dem Kitaigorodsky-Modell) versagt i.a. bei hoher, irregulärer bzw. aufgeweiteter Koordination der Kationen bzw. Anionen (vgl. [103]), starken Verzerrungen der Polyeder, großen Radienquotienten und vor allem bei komplexen chemi-

schen und stöchiometrischen Zusammensetzungen [102]. Topologische Studien sind also immer dann sinnvoll, wenn kristallchemische Analyseinstrumente wie die o.g. nicht aussagekräftig genug sind. Sie sind daher als Komplement zur metrischen Isotypie aufzufassen und erlauben aufgrund der (geometrischen) Analyse der (Aus-)ordnung der Ionen möglicherweise wertvolle Rückschlüsse auf bis heute nicht geklärte Kristallisationsprozesse.

### 3.7.2 Kationentopologie

Bisherige Untersuchungen saurer Oxosalze mit interessanten materialwissenschaftlichen Eigenschaften wie Protonenleitung und/oder ferroischen Eigenschaften beschränken sich auf die Betrachtung der Anionen (Polarität, Ordnung, Packung) bzw. deren Verknüpfung durch Wasserstoffbrücken und/oder Symmetriebetrachtungen (Azentrie). Systematische Analysen der (H-verbrückten) Anionenteilstrukturen werden erstmals in [17] beschrieben.

Die „Funktion“ der Kationen wird i.a. auf die Ladungsneutralisation/-kompensation, wie z.B. bei der Beschreibung polyanionischer Verbindungen, Zintl-Phasen etc., reduziert. Lange bekannt sind allgemeine, strukturdeterminierende Eigenschaften wie z.B. die Kettenbildung bei Alkalimetallionen oder semi-empirische Regeln wie die Vermeidung hoher Verknüpfungsgrade hochgeladener Kationen bzw. deren Polyeder bei Anwesenheit niedriggeladener Spezies (Vierte Pauling-Regel). Unter Berücksichtigung des Elektroneutralitätsprinzips scheinen derartige Betrachtungen isolierter Spezies wie z.B. im Fall von Ketten  ${}^1_{\infty}[\text{M}_x\text{O}_y]^{n-}$  als präorganisierte Spezies chemisch nicht schlüssig, da sowohl für den Keimbildungs- als auch Keimwachstumsprozess innerhalb kleiner Domänen im zeitlichen und räumlichen Mittel das Elektroneutralitätsprinzip erfüllt sein muß. Unabhängig davon, ob z.B. in Lösung hydratisierte Ionen, präorganisierte monomere, dimere, oligomere oder polymere Spezies vorliegen, muss lokal, d.h. am Ort der Kristallisation, Ladungsneutralität gegeben sein. Die Ausordnung ionischer oder molekularer Spezies wird also stets diesen Bedingungen unterliegen. Ähnlich diskutierten Amoros et al. die (elektroneutralen) Koordinationsmuster der (Hydrogen-) Oxoselenat(IV)-Anionen [35].

Bei den hier durchgeführten Untersuchungen hinsichtlich gemeinsamer Bildungsprinzipien werden Kationentopologien anhand von (oxoverbrückten) Kation-Kation-Abständen unterhalb der Summe der van der Waals-Abstände der betreffenden Kationen diskutiert. Es wird also in allen Fällen von oxoverbrückten Kationen(polyeder)topologien ausgegangen.

### 3.7.3 Topologien von oxoverbrückten Alkalimetallionen in Oxochalkogenaten(IV)

Die systematische Untersuchung der Alkalimetallionentopologie (Dimensionalität, Ordnung) in sauren, neutralen und basischen *quasi*-binären und polynären  $M^I$ -,  $M^I M^{n>I}$ -Oxochalkogenaten(IV) auf der Basis eigener Strukturdaten [18] und von Einträgen in der Anorganischen Strukturdatenbank ICSD [74] ergab für 97 Verbindungen folgendes Ergebnis (Tabelle 3.10):

Tabelle 3.10: Häufigkeitsverteilung von 0D, 1D, 2D und 3D oxoverbrückten Alkalimetalltopologien in Oxochalkogenaten(IV), (Häufungen kursiv)

	0D	1D	2D	3D	Summe
<b>Oxosulfate(IV)</b>					
Li <sup>+</sup>	6	1	2	-	9
Na <sup>+</sup>	2	7	5	-	14
K <sup>+</sup>	2	3	3	9	17
<b>Summe</b>	10	11	10	9	<b>40</b>
<b>Oxoselenate(IV)</b>					
Li <sup>+</sup>	1	-	1	-	2
Na <sup>+</sup>	2	5	4	3	14
K <sup>+</sup>	-	-	9	8	17
<b>Summe</b>	3	5	14	11	<b>33</b>
<b>Oxotellurate(IV)</b>					
Li <sup>+</sup>	-	-	1	3	4
Na <sup>+</sup>	1	2	5	5	13
K <sup>+</sup>	-	-	-	7	7
<b>Summe</b>	1	2	6	15	<b>24</b>

Bei den Oxosulfaten(IV), die die umfangreichste der untersuchten Verbindungsklassen darstellt, werden alle Dimensionalitäten etwa gleich häufig realisiert. In der Reihe Li<sup>+</sup>-Na<sup>+</sup>-K<sup>+</sup> nimmt die Zahl höherdimensionaler Verknüpfungen zu. Dies ist aufgrund zunehmender Ionenradien bzw. höherer Koordination zu erwarten. Bei Lithium- bzw. natriumhaltigen Verbindungen sind dabei keine „3D Teilstrukturen“ zu beobachten. Bei kaliumhaltigen Verbindungen treten dagegen alle möglichen Dimensionalitäten auf. Bei den Oxoselenaten(IV) bzw. Oxotelluraten(IV) gibt es einen qualitativ ähnlichen Verlauf.

Erstaunlicherweise werden von Kalium keine 0D bzw. 1D Teilstrukturen realisiert (Oxotellurate(IV): auch 2D), dafür ist aber wieder eine deutliche Präferenz der 3D Teilstrukturen festzustellen. Bei natriumhaltigen Verbindungen werden entgegen der erwarteten Kettenbildung (1D Teilstruktur) etwa gleich häufig 1D und 2D Topologien bzw. Teilstrukturen beobachtet, im Falle der Oxotellurate(IV) sogar häufiger 3D Teilstrukturen. Ebenso ist für die lithiumhaltigen Verbindungen im Fall der Oxotellurate(IV) eine Bevorzugung der 2D bzw. 3D Teilstrukturen festzustellen.

Unter Einbeziehung anderer, die Alkalimetallionen verknüpfender Ionen bzw. Moleküle, wie z.B. Halogenid, Kristallwasser etc., lässt sich für eine große Zahl der o.g. Verbindungen ableiten, dass unabhängig von der Symmetrie und der Art der Polyederverknüpfung, der Verknüpfungsgrad der Alkalimetallkationen allein von der Zusammensetzung der entsprechenden Spezies abhängt. Für  $M_x^I$  mit  $x = 1$  resultieren i.a. Ketten, für  $M_x^I$  mit  $x = 2$  Schichten und für  $M_x^I$  mit  $x = 3$  Raumnetze.

### 3.7.4 Kationentopologien in Verbindungen des Typs $K_2M_y^{II}(SeO_3)_{y+1}$

Von den neutralen, wasserfreien *quasi*-ternären Oxoselenaten(IV) des Kalium wurden bisher folgende Verbindungen beschrieben (Tabelle 3.11):

Tabelle 3.11: Beschriebene Verbindungen des Typs  $K_2M_y^{II}(SeO_3)_{y+1}$

Verbindung	RG/PS	GK(/pm, /°)	V(/nm <sup>3</sup> )/Z	Literatur
$K_2Mn(SeO_3)_2$	$R\bar{3}m, hR11$	a = 561.5 c = 1866.7	0.0050969, 3	[62]
$K_2Co(SeO_3)_2$	$R\bar{3}m, hR11$	a = 551.6 c = 1852.2	0.0048800, 3	[63]
$K_2Cu_2(SeO_3)_3$	$Cmcm, oC72$	a = 531.2 b = 985.8 c = 1759.5	0.0092137, 4	[65]
$K_2Co_2(SeO_3)_3$	$P6_3/mmc, hP34$	a = 548.60 c = 1757.4	0.0045805, 2	[64]
$K_2Cu_3(SeO_3)_4$	$P\bar{1}, aP21$	a = 544.3 b = 715.8 c = 836.9 $\alpha = 95.26$ $\beta = 108.58$ $\gamma = 92.17$	0.0030699, 2	[65]
$K_2Zn_3(SeO_3)_4$	$C2/c, mC84$	a = 1141.5 b = 865.1 c = 1376.6 $\beta = 93.46$	0.0135693, 4	diese Arbeit

Bei den Verbindungen der Typen  $K_2M_y^{II}(SeO_3)_{y+1}$  bildet Kalium planare oder gewellte hexagonale Kaliumoxopolyedernetze (vgl. Abbildung 3.37), in der die Zahl der in die Zwischenschicht eingelagerten, die hexagonalen  $KO_n$ -Polyederschichten verknüpfenden  $M^{II}$ -Kationenpolyeder, unabhängig vom jeweiligen Strukturtyp, proportional zu  $y$  ist (siehe Abbildung 3.38). Ein steigender Anteil der  $M^{II}$ -Kationen führt demnach zu einer sukzessiven Auffüllung der Zwischenschichten („Auffüllprinzip“).

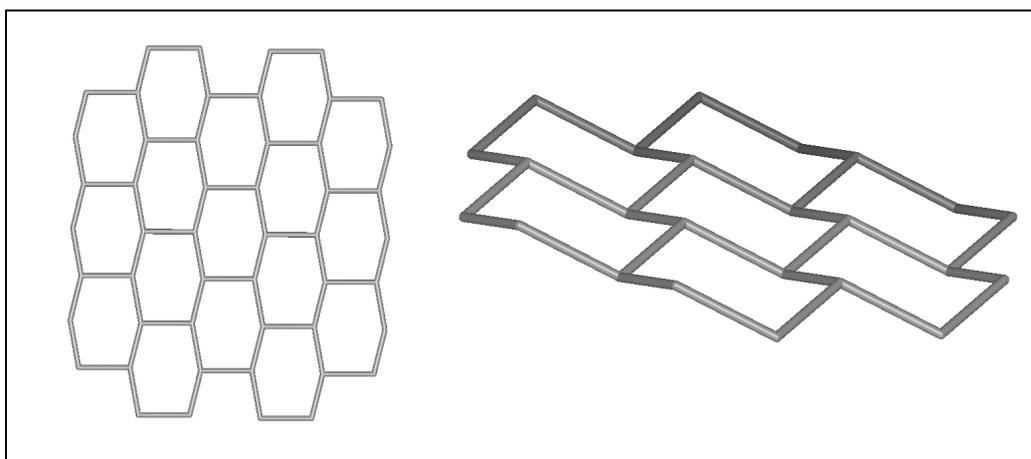


Abbildung 3.37: Planare (links) bzw. gewellte hexagonale (rechts) Kaliumoxopolyedernetze (Sauerstoffatome nicht dargestellt) in den Verbindungen der Typen  $K_2M_y^{II}(SeO_3)_{y+1}$ .

Dieses unerwartete Verhalten ist im wesentlichen auf das Wechselspiel verschiedener, durch den Chemismus der beteiligten, ionischen und molekularen Spezies bedingten, geometrischen Präferenzen und Erfordernisse zurückzuführen. In guter Näherung ist die geometrische Flexibilität der  $SeO_3^{2-}$ -Anionen zu vernachlässigen. Die inkorporierten 3d-Übergangsmetall-Kationen realisieren entsprechend ihrem Chemismus ausschließlich oktaedrisch, quadratisch pyramidale oder tetraedrische  $MO_n$ -Polyeder (Sonderfall Zn: alle genannten Polyeder zum Teil simultan), die jedoch ähnlich wie die Anionen, als starre Teilchen angesehen werden können.

Im Gegensatz dazu sind die Koordinationssphäre und die Geometrie der Alkalimetall-Kationenpolyeder ausschließlich durch die vergleichsweise breite Verteilung der  $M^I$ -O-Bindungslängen geprägt. Ein dichtes n:m-Netzwerk solcher molekularer oder koordinativer Baueinheiten kann offensichtlich nicht immer spannungsfrei realisiert werden. Die Ausprägung von  $KO_n$ -Polyederschichten in dieser Verbindungsklasse führt zu einer Separation der  $M^I O_m$ - und  $M^{II} O_n$ -Kationenpolyeder im Sinne einer Minimierung der (spannungs-

bildenden) Grenzfläche zwischen Systemen hoher und nahezu verschwindender geometrischer Flexibilität.

Infolge des geringeren Kationenradius von  $\text{Na}^+$  in „oxidischer“ Umgebung ist dieser Effekt in den gemischt-kationischen Verbindungen schwächer ausgeprägt (vgl. Abbildung 3.39 und 3.40).

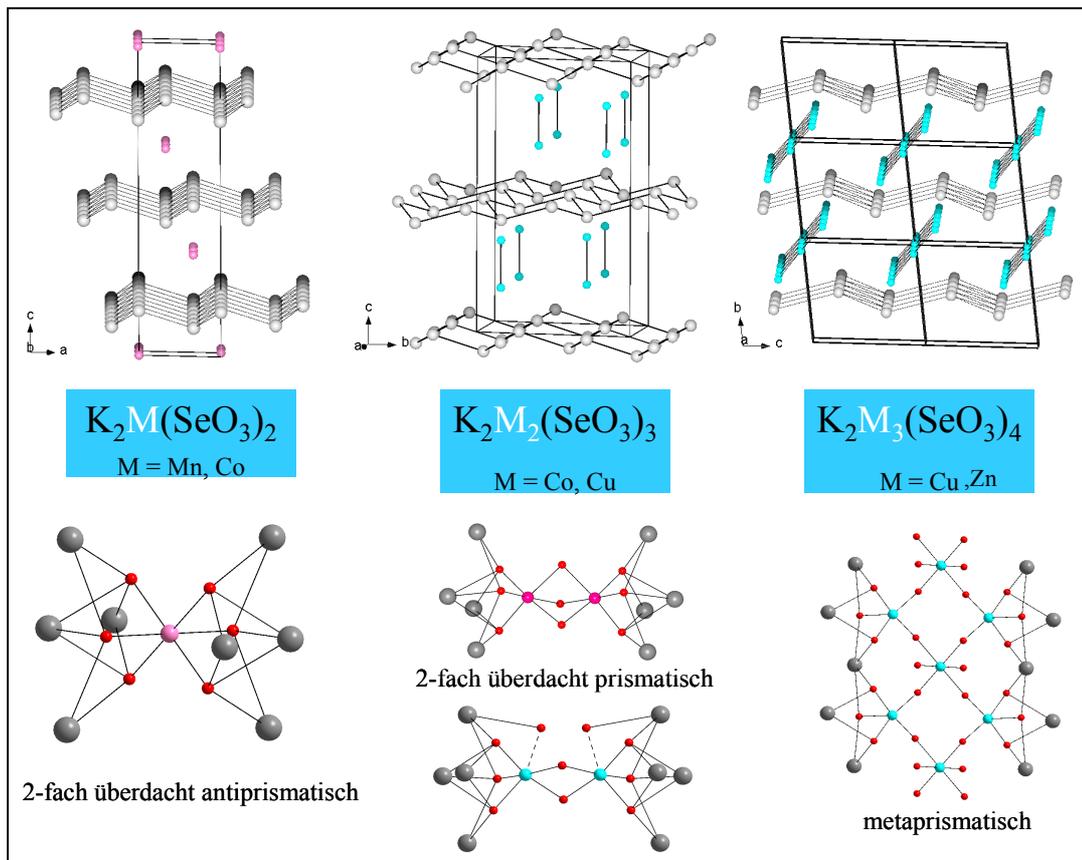


Abbildung 3.38: (Oxoverbrückte) Kationentopologien in den Verbindungen des Typs  $\text{K}_2\text{M}^{\text{II}}(\text{SeO}_3)_{y+1}$  (oben) und Koordinationsgeometrien (unten).

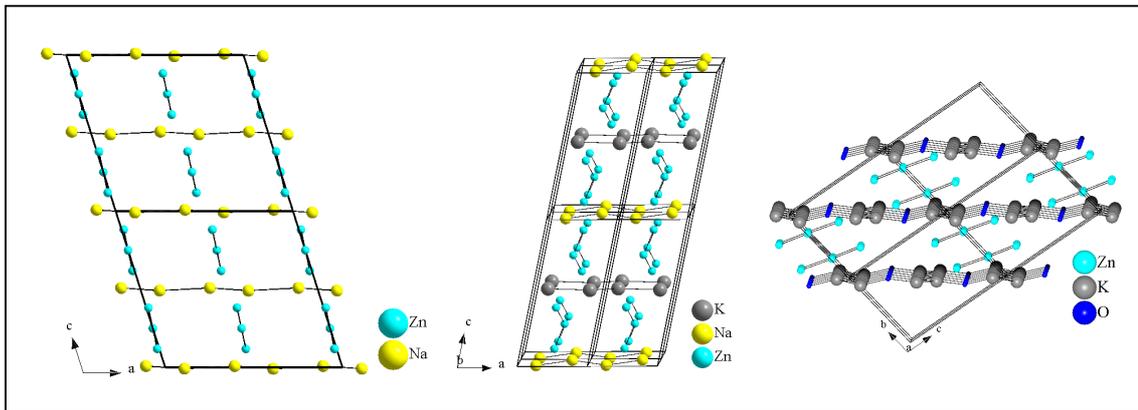


Abbildung 3.39: (Oxoverbrückte) Kationentopologien in den Verbindungen  $\text{Na}_2\text{Zn}_3(\text{SeO}_3)_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{NaKZn}_3(\text{SeO}_3)_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$  und  $\text{K}_2\text{Zn}_3(\text{SeO}_3)_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  (von links nach rechts).

Im Fall der Verbindungen des Typs  $\text{Na}_x\text{Zn}_y^{\text{II}}(\text{SeO}_3)_z \cdot n\text{H}_2\text{O}$  (vgl. Abbildung 3.39 und 3.40) reicht die vergleichsweise geringere geometrische Flexibilität der  $\text{NaO}_m$ -Polyeder nicht zur vollständigen Minimierung der  $\text{M}^{\text{I}}\text{O}_m$ - und  $\text{M}^{\text{II}}\text{O}_n$ -Kationenpolyeder-Grenzfläche aus, so dass isolierte  $\text{NaO}_m$ - und  $\text{ZnO}_n$ -Ketten gebildet werden, deren Verknüpfung ausschließlich über Oxoselenat(IV)-Anionen oder Kristallwasser-H-Brücken erfolgt.

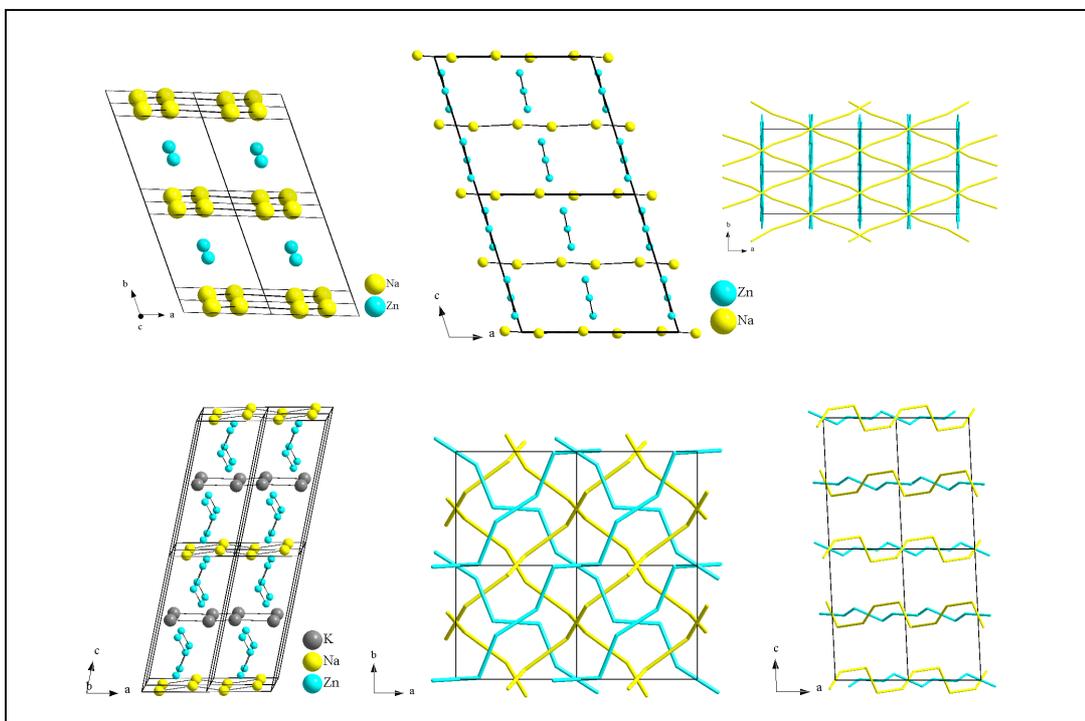


Abbildung 3.40: (Oxoverbrückte) Kationentopologien in den Verbindungen  $\text{Na}_2\text{Zn}(\text{SeO}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{Na}_2\text{Zn}_3(\text{SeO}_3)_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  (oben Mitte),  $\text{NaKZn}_3(\text{SeO}_3)_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$  und  $\text{Na}_2\text{Zn}_3(\text{SeO}_3)_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ .

### 3.8 Tricalcium-zink-tetrakis(oxoselenat(IV))

Im Rahmen systematischer Untersuchungen hinsichtlich der Eigenschaften und des Einflusses zweiwertiger Metallsalzlösungen als Trennschicht konnte bei Experimenten mit  $\text{CaCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  die *quasi*-ternäre, zu  $\text{Ca}_3\text{Co}(\text{SeO}_3)_4$  (*tI80*, *I4/a*) isotype, Verbindung  $\text{Ca}_3\text{Zn}(\text{SeO}_3)_4$  dargestellt werden. Das bemerkenswerte der 1996 von M. Wildner erstmals beschriebenen Verbindung  $\text{Ca}_3\text{Co}(\text{SeO}_3)_4$  [104] ist die dort bei Oxoselenat(IV)-Verbindungen erstmals beobachtete und für  $\text{Co}^{2+}$  seltene tetraedrische Koordination. Isotype Verbindungen sollten daher ausschließlich bei den Übergangsmetallen  $\text{Ni}^{2+}$  und  $\text{Zn}^{2+}$  auftreten.

Von *quasi*-ternären Oxoselenaten(IV) des Calciums ist darüber hinaus bisher nur die Verbindung  $\text{Ca}_3\text{Fe}_2^{\text{III}}(\text{SeO}_3)_6$  (*hR174*,  $R\bar{3}c$ ) bekannt [105].

#### 3.8.1 Präparation

In einem 100 ml-Reagenzglas werden 30 ml einer 10%igen Lösung von  $\text{Na}_2\text{SeO}_3$  zunächst mit 30 ml einer 30%igen  $\text{CaCl}_2$ -Lösung und nachfolgend mit 30 ml einer 5%igen  $\text{ZnCl}_2$ -Lösung vorsichtig überschichtet und in einem Ölbad bei  $T = 353 \text{ K}$  nach dem Gradientenverfahren für ca. 4 Wochen zur Kristallisation gebracht. Hierbei resultiert ein Produktgemisch aus  $\text{ZnSeO}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$  ( $n = 1, 2$ ) und  $\text{Ca}_3\text{Zn}(\text{SeO}_3)_4$  im Verhältnis  $\sim 1:4$ . Die Kristalle werden abgetrennt, mit Wasser und Ethanol gewaschen und über Sicapent im Exsikkator getrocknet. Das Produkt ist ein weißes, oxydations- und luftfeuchtigkeitbeständiges Kristallpulver aus prismatischen (diploedrischen) Einkristallen (siehe Abbildung 3.41). Bei halbquantitativen EDX-Untersuchungen ausgewählter Einkristalle konnten Ca, Zn und Se nachgewiesen werden.

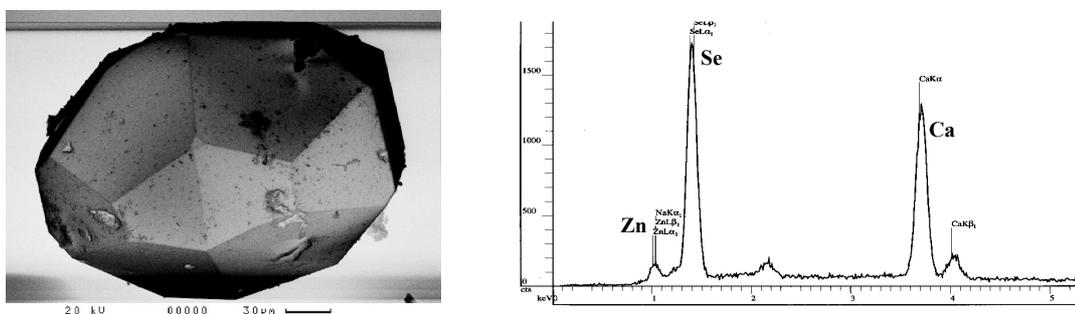


Abbildung 3.41: Rasterelektronenmikroskopische Aufnahme eines diploedrischen Einkristalls von  $\text{Ca}_3\text{Zn}(\text{SeO}_3)_4$  (links) und halbquantitatives EDX-Spektrum (rechts).

### 3.8.2 Thermoanalytische Untersuchungen

In den Temperaturintervallen  $173 \leq T/K \leq 303$  (DSC) sowie  $293 \leq T/K \leq 673$  (TG/DTA) konnten keine thermischen Effekte beobachtet werden. Das Fehlen von Massenverlusten bis 673 K deutet auf ein wasserfreies Salz.

### 3.8.3 Schwingungsspektroskopische Untersuchungen

#### 3.8.3.1 Schwingungsabzählung

$\text{Ca}_3\text{Zn}(\text{SeO}_3)_4$  kristallisiert in der Raumgruppe  $I4_1/a$  bzw.  $C_{4h}^6$  (*tI*80,  $Z=4$ ) mit  $N = 40$  Atomen in der primitiven Elementarzelle. Die Atome Ca und Zn besetzen spezielle Lagen  $4a$ ,  $8e$  (2) und  $4b$  ( $\bar{4}$ ), die Selen- und die Sauerstoffatome besetzen allgemeine Lagen  $16f$  (1). Für die irreduzible Darstellung der optischen Moden ergibt sich nach der tabellarischen Methode:

$$\begin{array}{rcl} \Gamma_{\text{Tot.}} & : & 13 A_g \oplus 15 A_u \oplus 15 B_g \oplus 13 B_u \oplus 16 E_g \oplus 16 E_u \quad n_{\text{dim.}} = 120 \\ - \Gamma_{\text{Transl.}} & : & \phantom{13 A_g \oplus} A_u \oplus E_u \quad n_{\text{dim.}} = 3 \\ \hline = \Gamma_{\text{Opt.}} & : & 13 A_g \oplus 14 A_u \oplus 15 B_g \oplus 13 B_u \oplus 16 E_g \oplus 15 E_u \quad n_{\text{dim.}} = 117 \end{array}$$

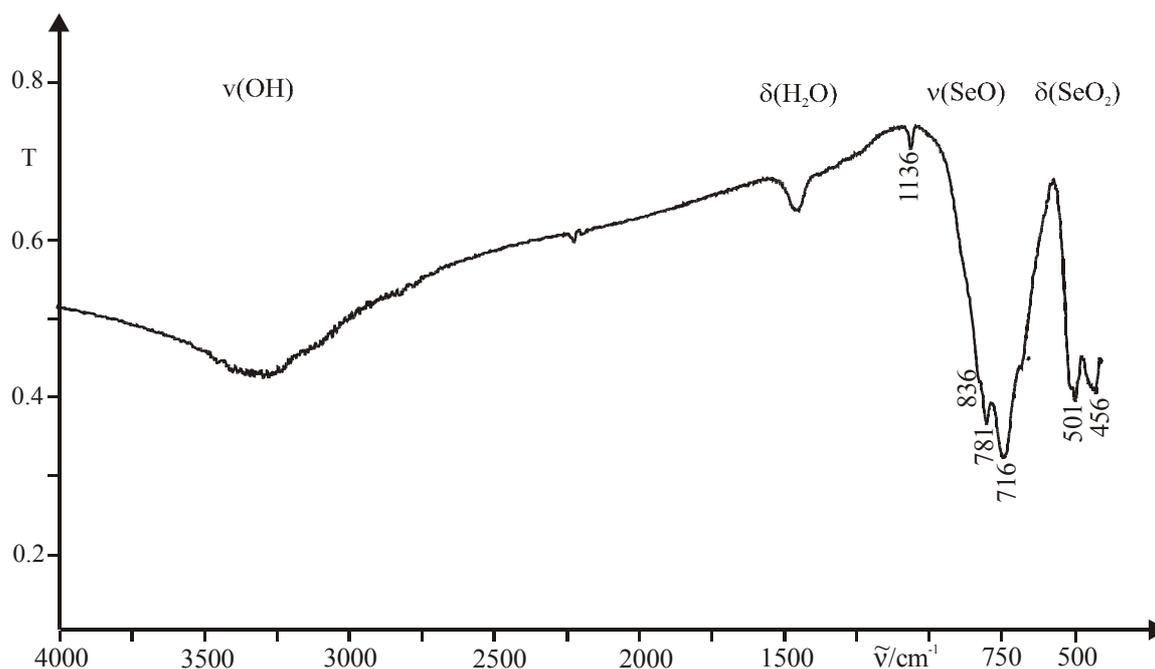
Aus der Charaktertafel der Punktgruppe  $C_{4h}$  ist zu entnehmen, dass die ungeraden Rassen  $A_u$  und  $E_u$  IR-aktiv (29) und die geraden Rassen  $A_g$  und  $E_g$  Raman-aktiv (29) sind.

#### 3.8.3.2 IR-Absorptionsspektrum

Das IR-Absorptionsspektrum einer Probe von  $\text{Ca}_3\text{Zn}(\text{SeO}_3)_4$  (vgl. Abbildung 3.42) zeigt bei Raumtemperatur (293 K) die charakteristischen Absorptionsbanden folgender innerer Schwingungen:

- $\nu_{\text{s/as}}(\text{SeO})$ -Moden der Oxoselenat(IV)-Anionen zwischen 1000 und  $600 \text{ cm}^{-1}$
- $\delta_{\text{s/as}}(\text{SeO}_2)$ -Moden der  $\text{SeO}_3^{2-}$ -Anionen,  $\nu(\text{ZnO})$ -Moden im Bereich von 550 bis  $400 \text{ cm}^{-1}$

Die Banden bei ca.  $3300$  und  $1520 \text{ cm}^{-1}$  sind auf absorbiertes Wasser (Probenvorbereitung) bzw. auf Feuchtigkeit im Probenraum zurückzuführen und deuten insbesondere wegen der sehr geringen Intensität nicht auf Kristallwassermoleküle. Die Bande bei  $1136 \text{ cm}^{-1}$  ist möglicherweise einer Kombinationsbande bzw. einem Oberton der SeO- bzw.  $\text{SeO}_2$ -Fundamentalschwingungen zuzuordnen. Zahl und Lage der SeO-Streck- bzw.  $\text{SeO}_2$ -Deformationsschwingungsbanden deuten auf ein Oxoselenat(IV)-Anion in der asymmetrischen Einheit.

Abbildung 3.42: IR-Absorptionsspektrum von  $\text{Ca}_3\text{Zn}(\text{SeO}_3)_4$  bei 293 K.

### 3.8.3.3 FT-Ramanspektrum

Das bei 293 K aufgenommene FT-Raman-Spektrum von  $\text{Ca}_3\text{Zn}(\text{SeO}_3)_4$  (vgl. Abbildung 3.43) zeigt im Bereich von 1200 bis  $100\text{ cm}^{-1}$  die charakteristischen Banden der SeO-Streckschwingungen ( $700 \leq \nu_{\text{SeO}}/\text{cm}^{-1} \leq 850$ ) und  $\text{SeO}_2$ -Deformationsschwingungen ( $350 \leq \delta_{\text{OSeO}}/\text{cm}^{-1} \leq 455$ ) einer Oxoselenat(IV)-Verbindung, im langwelligen Spektralbereich unterhalb von  $\sim 250\text{ cm}^{-1}$  treten Translationsgitterschwingungen auf, die nicht näher zugeordnet werden können. Im Gegensatz zum RT-IR-Absorptionsspektrum (vgl. Abbildung 3.41) sind hier vier SeO-Streckschwingungsbanden sowie mindestens vier  $\text{SeO}_2$ -Deformationsschwingungsbanden bzw. zwei  $\nu(\text{ZnO})$ -Streckschwingungsbanden zu beobachten. Die Banden bei 824 und  $804\text{ cm}^{-1}$  lassen sich den  $\nu_1(\text{SeO})$ -Moden, die Banden bei 764 und  $723\text{ cm}^{-1}$  den zweifach entarteten  $\nu_3(\text{SeO})$ -Moden zuordnen. Während die Banden bei 520 und  $485\text{ cm}^{-1}$  wahrscheinlich zwei  $\nu(\text{ZnO})$ -Moden zuzuordnen sind, gehören die Banden bei 447 und  $426\text{ cm}^{-1}$  eindeutig zu  $\nu_2(\text{SeO}_2)$ -Moden der Oxoselenat(IV)-Anionen. Die Banden bei 407, 368 und  $333\text{ cm}^{-1}$  sind demnach  $\nu_4(\text{SeO}_2)$ -Moden zuzuordnen. Das Aufspalten der nicht-entarteten  $\nu_1$ - bzw.  $\nu_2$ -Moden ( $\nu_s$  bzw.  $\delta_s$ ) ist nach Rateesh et al. [106 und dort zitierte Literatur] auf Davydov-Aufspaltung bzw. auf große Se-O-Bindungslängendifferenzen zurückzuführen, während die Aufspaltung der zweifach entarteten Moden  $\nu_3$  bzw.  $\nu_4$  ( $\nu_{as}$  bzw.  $\delta_{as}$ ) durch

Symmetrierniedrigung erklärt wird. Dies lässt auf ein kristallographisch unabhängiges Oxoselenat(IV)-Anion in der asymmetrischen Einheit mit maximal *m*-Symmetrie schließen.

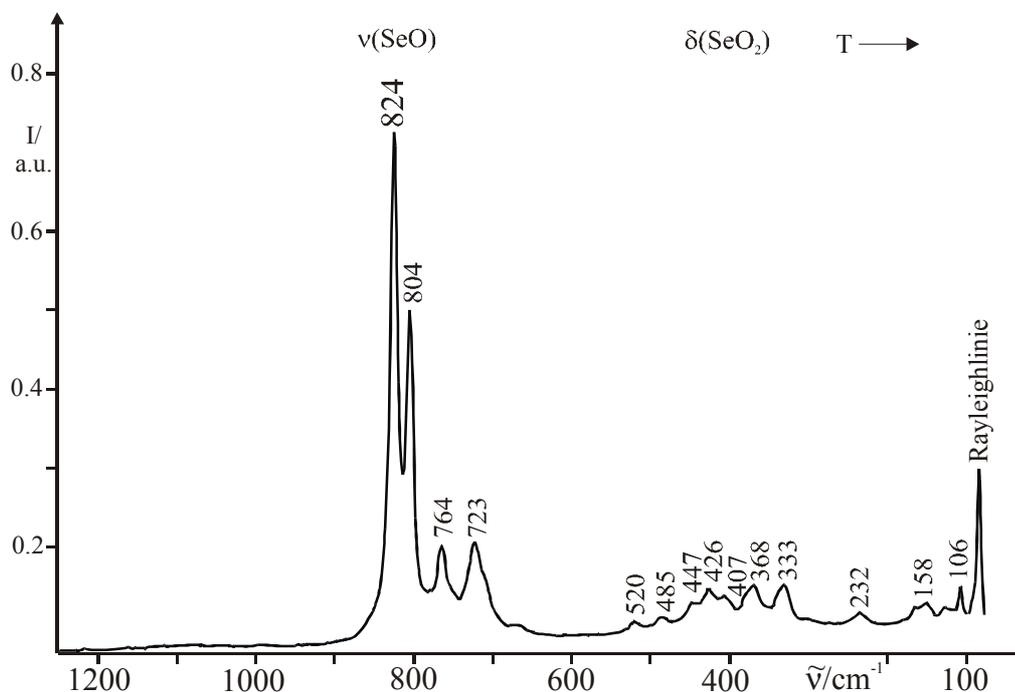


Abbildung 3.43: RT-FT-Raman-Spektrum von  $\text{Ca}_3\text{Zn}(\text{SeO}_3)_4$  bei 293 K.

### 3.8.4 Röntgeneinkristallstrukturanalyse

Ein nach polarisationsmikroskopischen Voruntersuchungen geeigneter Einkristall von  $\text{Ca}_3\text{Zn}(\text{SeO}_3)_4$  wurde mit Apiezon auf einer Glaskapillare befestigt und mit dem Flächen-detektor-Einkreis-Diffraktometer STOE-IPDS mittels  $\phi$ -Scans (351 Aufnahmen,  $\Delta\phi = 1^\circ$ ) unter Verwendung monochromatisierter  $\text{MoK}\alpha$ -Strahlung im Oszillationsmodus bis  $2\Theta = 57.86^\circ$  vermessen. Die Intensitäten wurden für Lorentz-, Polarisations- und numerisch, anhand einer optimierten Flächenbeschreibung (20 Flächen), für Absorptionseffekte korrigiert. Die Reflexstatistik deutet auf das Vorliegen einer zentrosymmetrischen Raumgruppe. Integrale Nichtauslöschungen der Art  $hkl$  mit  $h+k+l = 2n$  (I) sowie zonale bzw. serielle Nichtauslöschungen der Art  $hk0$  mit  $h = 2n$  ( $a \perp c$ ) und  $00l$  mit  $l = 4n$  ( $4_1, 4_3 \parallel c$ ) deuten eindeutig auf die Raumgruppe  $I4_1/a$ . Das unter Anwendung direkter Methoden gefundene Strukturmodell wurde mittels sukzessiver Fourier-Synthesen und Least-Squares-Verfahren (volle Matrix) unter Verwendung von Atomformfaktoren für neutrale Atome verfeinert. Die Messparameter sowie das Ergebnis des letzten Verfeinerungszyklus sind in Tabelle 3.12, Lage- und isotrope Auslenkungsparameter sind in Tabelle 3.13 wiedergegeben. Die anisotropen

Auslenkungsparameter sind im Anhang in Tabelle 11.11 aufgeführt. Die wesentlichen intra- und intermolekularen Abstände und Winkel sind in Tabelle 3.14 zusammengefasst.

Tabelle 3.12: Mess- und Verfeinerungsparameter für  $\text{Ca}_3\text{Zn}(\text{SeO}_3)_4$ 

Name	Tricalcium-zink-tetrakis-(oxoselenat(IV))
Summenformel	$\text{Ca}_3\text{Zn}(\text{SeO}_3)_4$
Molmasse / $\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$	757.45
Temperatur /K	293(2)
Wellenlänge /pm	71.069
Gerät	STOE-IPDS-Einkreis-Einkristalldiffraktometer
Zahl der Aufnahmen	351
$\phi$ -Inkrement /°	1.0
Kristallsystem, Raumgruppe, PS	tetragonal, $I4_1/a$ , $tI80$
Gitterkonstanten /pm, /°	a = 756.00(10) b = 756.00(10) c = 2257.8(5)
Zellvolumen / $\text{nm}^3$	1.2904(4)
Z, röntgen. Dichte / $\text{Mg}\cdot\text{m}^{-3}$	4, 1.949
Absorptionskoeffizient / $\text{mm}^{-1}$	7.236
F(000)	708
Kristallgröße / $\text{mm}^3$	0.35 · 0.28 · 0.2
Messbereich ( $\Theta$ ) /°	2.84 - 27.93
Messbereich (H)	$-9 \leq h \leq 9, -9 \leq k \leq 9, -29 \leq l \leq 29$
Reflexe gemessen / unique / signifikant	10988 / 778 / 760
$R_{\text{int.}}, R_{\sigma}$	0.0530, 0.0154
Vollständigkeit bis $\Theta = 27.93^\circ$	100.0 %
Verfeinerungsmethode	Least-squares (volle Matrix) gegen $F^2$
Daten / Restraints / Parameter	778 / 0 / 47
$S(F^2)$	1.269
Gütefaktoren (beob.)	$R1 = 0.0169, wR2 = 0.0431$
Gütefaktoren (gem.)	$R1 = 0.0176, wR2 = 0.0433$
Extinktionskoeffizient	0.00063(11)
$\Delta\rho_{\text{min.}}, \Delta\rho_{\text{max.}} / 10^{-6} \text{e}\cdot\text{pm}^{-3}$	-0.51(12), 0.43(12)

Tabelle 3.13: Lage- und isotrope Auslenkungsparameter von  $\text{Ca}_3\text{Zn}(\text{SeO}_3)_4$ 

Atom	WS	x	y	z	$U_{\text{eq}}$
Ca1	4a	0.0000	0.2500	0.1250	89.1(18)
Ca2	8e	0.0000	0.2500	0.30102(2)	81.3(14)
Zn	4b	0.0000	0.2500	0.6250	106.7(13)
Se	16f	0.17965(3)	0.08279(3)	0.807929(9)	88.7(10)
O1	16f	0.0824(2)	0.0554(2)	0.87410(7)	171(4)
O2	16f	0.1470(2)	-0.1204(2)	0.77991(7)	169(3)
O3	16f	0.4003(2)	0.0641(2)	0.82430(8)	145(3)

Tabelle 3.14: Ausgewählte Bindungslängen (/pm) und Winkel (°) von  $\text{Ca}_3\text{Zn}(\text{SeO}_3)_4$ 

<b>CaO<sub>8</sub>-Polyeder</b>			
Ca1-O1 <sup>1</sup>	239.16(18)	Ca2-O1 <sup>5</sup>	232.62(16)
Ca1-O1 <sup>2</sup>	239.16(18)	Ca2-O1 <sup>6</sup>	232.62(16)
Ca1-O1 <sup>3</sup>	239.16(18)	Ca2-O2 <sup>1</sup>	235.24(17)
Ca1-O1 <sup>4</sup>	239.16(18)	Ca2-O2 <sup>4</sup>	235.24(17)
Ca1-O2 <sup>4</sup>	260.86(18)	Ca2-O3 <sup>7</sup>	254.61(17)
Ca1-O2 <sup>3</sup>	260.86(18)	Ca2-O3 <sup>8</sup>	254.61(17)
Ca1-O2 <sup>2</sup>	260.86(18)	Ca2-O2 <sup>8</sup>	288.23(19)
Ca1-O2 <sup>1</sup>	260.86(18)	Ca2-O2 <sup>7</sup>	288.23(19)
<b>ZnO<sub>4</sub>-Tetraeder</b>			
Zn-O3 <sup>9</sup>	196.30(16)	Zn-O3 <sup>11</sup>	196.30(16)
Zn-O3 <sup>10</sup>	196.30(16)	Zn-O3 <sup>12</sup>	196.30(16)
<b>SeO<sub>3</sub><sup>2-</sup>-Anionen</b>			
Se-O1	167.78(16)	O1-Se-O2	99.10(9)
Se-O2	167.95(17)	O1-Se-O3	102.95(9)
Se-O3	171.46(17)	O2-Se-O3	98.55(8)

Symmetriepoperatoren:

- |                        |                        |                         |
|------------------------|------------------------|-------------------------|
| 1) -x,-y,-z+1          | 2) -y-1/4,x+1/4,z-3/4  | 3) y+1/4,-x+1/4,z-3/4   |
| 4) x,y+1/2,-z+1        | 5) -y+1/4,x+1/4,-z+5/4 | 6) y-1/4,-x+1/4,-z+5/4  |
| 7) x-1/2,y+1/2,z-1/2   | 8) -x+1/2,-y,z-1/2     | 9) -x+1/2,-y+1/2,-z+3/2 |
| 10) y-1/4,-x+3/4,z-1/4 | 11) x-1/2,y,-z+3/2     | 12) -y+1/4,x-1/4,z-1/4  |

### 3.8.5 Kristallstruktur

$\text{Ca}_3\text{Zn}(\text{SeO}_3)_4$  (*tI*80,  $Z = 4$ ) kristallisiert tetragonal in der Raumgruppe  $I4_1/a$  im  $\text{Ca}_3\text{Co}(\text{SeO}_3)_4$ -Strukturtyp in einer *quasi*-zeotypen Kristallstruktur. Die Atome Ca und Zn besetzen spezielle Lagen  $4a$  ( $\bar{4}$ ) und  $8e$  (2) bzw.  $4b$  ( $\bar{4}$ ), die Selen- und die Sauerstoffatome O1-O3 besetzen allgemeine Lagen  $16f$  (1). Die Calcium-Kationen sind jeweils verzerrt dodekaedrisch von acht Oxoselenat(IV)-Sauerstoffatomen umgeben mit Abständen  $239.16(2) \leq d(\text{Ca-O})/\text{pm} \leq 288.23(2)$ , im Fall des Ca1 in Form einer 4+4-, bei Ca2 in einer 6+2-Koordination (vgl. Tabelle 3.14 und Abbildung 3.44). Das auf einer  $\bar{4}$ -Drehinversionsachse liegende Zink-Kation ist nahezu ideal tetraedrisch ( $\angle \text{Zn-O}: 109.88^\circ$ ) koordiniert, mit Zn-O-Abständen von 196.3(2) pm. Das *pseudo-m*-symmetrische Oxoselenat(IV)-Anion weist die typische trigonal-pyramidale Konfiguration mit Abständen  $167.78(2) \leq d(\text{Se-O})/\text{pm} \leq 171.46(2)$  und O-Se-O-Winkeln von 98.55(8) bis 102.95(9)° (vgl. Tabelle 3.14 und Abbildung 3.44) auf.

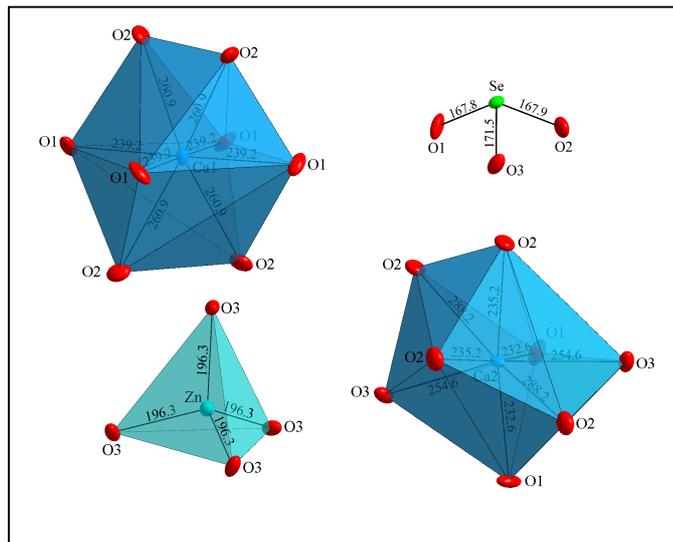


Abbildung 3.44: Koordinationspolyeder und molekulare Baueinheiten in  $\text{Ca}_3\text{Zn}(\text{SeO}_3)_4$  (Maßstab aller Abbildungen identisch, (PDF  $\hat{=}$  50%).

Die  $\text{Ca}(2)\text{O}_8$ -Polyeder sind über gemeinsame Kanten zu Ketten  ${}^1_{\infty}[\text{CaO}_4\text{O}_{2/2}]$  verknüpft, die in aufeinanderfolgenden Schichten parallel (100) abwechselnd um  $90^\circ$  zueinander versetzt in [100] und [010] verlaufen (vgl. Abbildung 3.45).

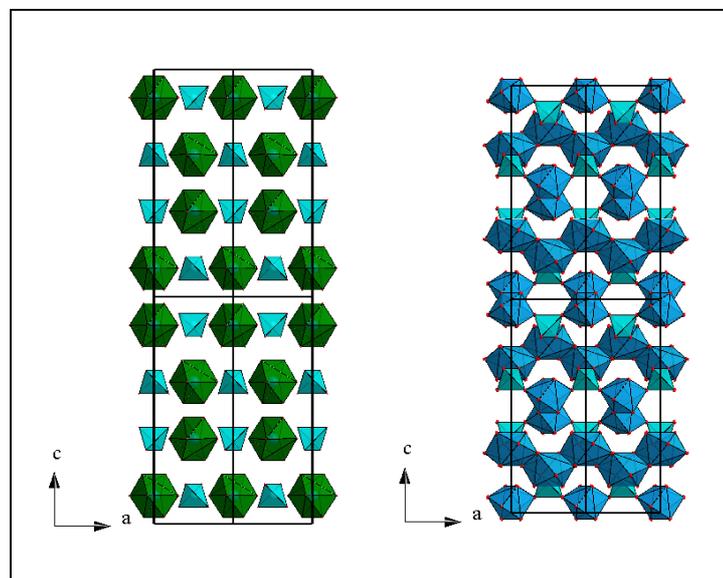


Abbildung 3.45:  $\text{Ca}(1)\text{O}_8$ - (grün) bzw.  $\text{ZnO}_4$ -Polyeder (türkis) in  $\text{Ca}_3\text{Zn}(\text{SeO}_3)_4$  (links, Blick in [010]) sowie Verknüpfung der orthogonal zueinander verlaufenden  ${}^1_{\infty}[\text{Ca}(2)\text{O}_4\text{O}_{2/2}]$ -Ketten ( $\text{Ca}(2)\text{O}_8$ -Polyeder: blau) durch die  $\text{ZnO}_4$ -Tetraeder (rechts, Blick in [010], PDF  $\hat{=}$  50%).

Über gemeinsame Ecken und Kanten verknüpfen sowohl die  $\text{Ca}(1)\text{O}_8$ - als auch die  $\text{ZnO}_4$ -Polyeder diese Ketten zu einem 3D Netzwerk. Die Anionen bilden dabei durch Anordnung um Inversionszentren primitive, tetragonale Stabpackungen in (001) mit Kanälen in [001] (siehe Abbildung 3.46).

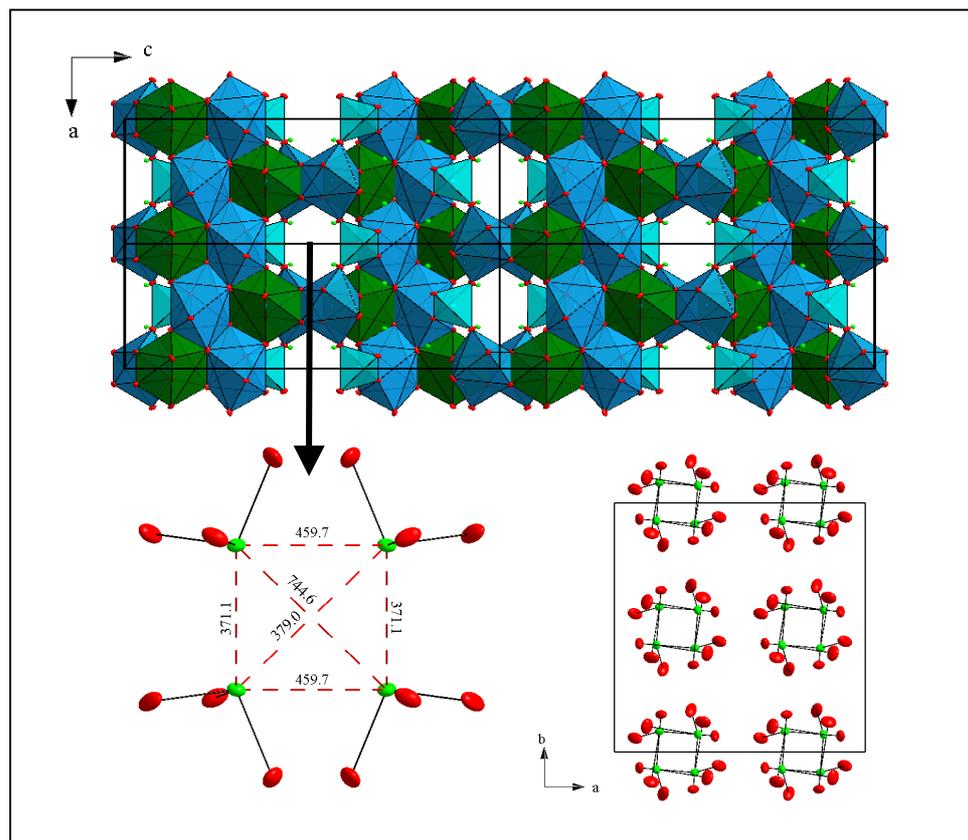


Abbildung 3.46: *Quasi*-zeotype Kristallstruktur (oben, Blick in [010]) mit Kanälen in [100] und [010] (links unten, vergrößert) sowie säulenartige Packung der Oxoselenat(IV)-Anionen in (001) (rechts unten) in  $\text{Ca}_3\text{Zn}(\text{SeO}_3)_4$  (PDF  $\hat{=}$  50%, Abstände in pm).

Die Kanaldurchmesser von  $\varnothing \approx 371.1(3)$  pm in [100] könnten auch unter Berücksichtigung des Raumbedarfs der lone-pairs ( $\sim 110$  pm) der Oxoselenat(IV)-Anionen für die Interkalation kleiner Gastionen bzw. Kristallwassermoleküle ( $V \sim 25 \text{ \AA}^3$ ) ausreichend Platz bieten (vgl. Abbildung 3.46). Wegen der i.a. großen Stabilität des Oxoselenat-(IV)-Gerüsts (vgl. thermoanalytische Untersuchungen, Kap.3.8.2) scheint Hochtemperatur-Ionenaustausch möglich zu sein.

### 3.9 Kalium-M<sup>II</sup>-tris(hydrogenoxoselenate(IV))

Saure Oxoselenate(IV), insbesondere die der Typen M<sup>I</sup>HSeO<sub>3</sub> [74, 107] und M<sup>I</sup>HSeO<sub>3</sub>·H<sub>2</sub>SeO<sub>3</sub> mit den Alkalimetallen M<sup>I</sup> = Li, Na, K [8, 9, 67, 69 - 73], sind wegen der starken Wasserstoffbrücken sowie des großen Dipolmoments der Hydrogenoxoselenat(IV)-Anionen und der damit verbundenen ferroischen Eigenschaften von hohem funktionsmaterialwissenschaftlichen Interesse. Derartige Salze finden Verwendung als Ferro-, Piezo- oder Pyroelektrika bzw. als Sensoren, Detektoren oder Frequenzverdoppler in der Lasertechnik [8, 10]. Dabei sind die im OH-Streckschwingungsbereich der Hydroxylgruppen der Hydrogenoxoselenat(IV)-Anionen in den IR-Spektren dieser Verbindungen auftretenden, nach Hadzi benannten AB- bzw. ABC-Bandensysteme und deren Transformation bis heute nicht vollständig geklärt [23, 108 - 110].

Saure *quasi*-ternäre Oxoselenate(IV) sind bisher nicht in der Literatur beschrieben worden. Die hier vorgestellte isotype Verbindungsreihe KM<sup>II</sup>(HSeO<sub>3</sub>)<sub>3</sub> mit M<sup>II</sup> = Mg, Mn, Co, Ni, Zn stellt damit die ersten Vertreter derartiger, saurer *quasi*-ternärer Oxoselenate(IV) dar.

#### 3.9.1 Präparation

Gleiche Volumina frisch hergestellter K<sub>2</sub>SeO<sub>3</sub>-Lösung (15 Vol.-%), gesättigter Kaliumchlorid-Lösung sowie 10%iger Metall(II)-Salzlösung werden unter Rühren und Erwärmen vereint. Dann wird durch Zusatz einer adäquaten Menge festen Selendioxids ein pH-Wert von etwa 3 eingestellt, wobei sich ein eventuell vorher entstandener Niederschlag der schwerlöslichen *quasi*-binären Oxoselenate(IV)) löst. Das Reaktionsgemisch wird anschließend etwa eine halbe Stunde unter Rühren bis zum Sieden erhitzt. Die klare Lösung wird in eine Kristallisierschale (V = 50 ml) überführt, mit einem Papierfilter bedeckt und erschütterungsfrei bei Raumtemperatur über eine Dauer von vier bis zwölf Wochen eingeeengt. Bei etwa pH = 1 bilden sich dünne, z.T. stark verwachsene, gefärbte Kristallplatten sowie farblose Quader (H<sub>2</sub>SeO<sub>3(s)</sub>). Zur Isolierung des Produkts wird die anhaftende Selenige Säure vorsichtig mit Wasser und dann mit Ethanol ausgewaschen und schließlich im Exsikkator sieben Tage getrocknet. Das kristalline Produkt KM<sup>II</sup>(HSeO<sub>3</sub>)<sub>3</sub> ist an der Luft beständig und kristallisiert in Form sphenoidischer Kristallplatten, die nach rasterelektronenmikroskopischen Aufnahmen stark verwachsen sind (vgl. Abbildung 3.47). Qualitative Elementanalysen (EDX) ergaben keine Hinweise auf Kontamination durch die im Reaktionsgemisch vorliegenden Anionen.

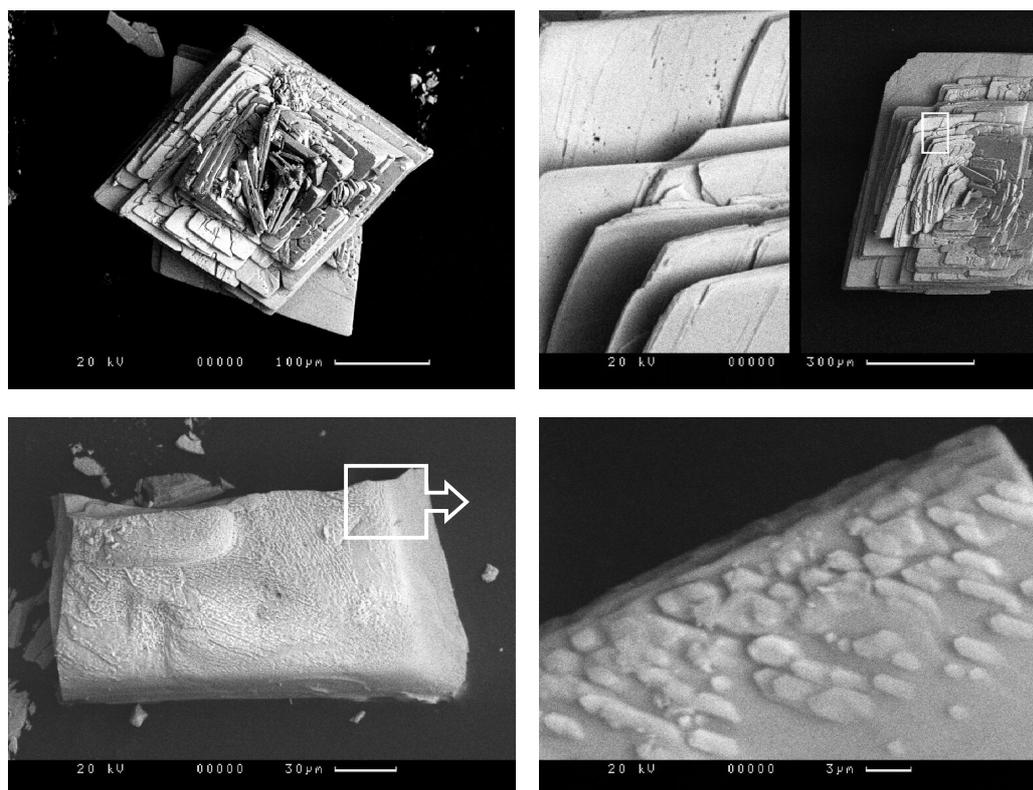


Abbildung 3.47: Rasterelektronenmikroskopische Aufnahmen plättchenförmiger, stark verwachsener Kristalle von  $\text{KCo}(\text{HSeO}_3)_3$  (oben, „Cobaltrose“) und  $\text{KZn}(\text{HSeO}_3)_3$  (unten, Skalierung jeweils unten rechts in den Aufnahmen).

### 3.9.2 Thermoanalytische Untersuchungen

#### 3.9.2.1 DSC-Untersuchung

Im untersuchten Temperaturintervall  $173 \leq T/\text{K} \leq 295$  wurden bei den Verbindungen  $\text{KM}^{\text{II}}(\text{HSeO}_3)_3$  ( $\text{M}^{\text{II}} = \text{Mn}, \text{Co}, \text{Ni}, \text{Zn}$ ) keine thermischen Effekte beobachtet, die auf eine fest-fest-Phasenumwandlung hindeuten könnten. Aufgrund zu geringer Probenmengen konnten von  $\text{KMg}(\text{HSeO}_3)_3$  keine thermoanalytischen Untersuchungen durchgeführt werden.

#### 3.9.2.2 TG/-DTA-Untersuchung

Thermogravimetrische und differenzthermoanalytische Untersuchungen frisch gemörserter Proben (35-60 mg) der Verbindungen  $\text{KM}^{\text{II}}(\text{HSeO}_3)_3$  ( $\text{M}^{\text{II}} = \text{Mn}, \text{Co}, \text{Ni}, \text{Zn}$ ) zeigen im Temperaturbereich von 450 bis 650 K einen kontinuierlichen Massenverlust (vgl. Abbildung 3.48). Die beobachteten Massenverluste von  $\Delta m_{\text{exp.}} = -5.52\%$  (Co),  $-5.4\%$  (Ni),  $-5.3\%$  (Mn) und  $-3.52\%$  (Zn) bei Temperaturen zwischen 467 K und 560 K (Onset-, Maxima und Offset-

temperaturen siehe Abbildung 3.48) deuten, wie auch die simultan durchgeführten DTA-Untersuchungen mit Ausnahme von  $\text{KZn}(\text{HSeO}_3)_3$ , auf einen einstufigen endothermen Reaktionsverlauf. Die beobachteten Massenverluste entsprechen innerhalb der Fehlergrenzen ( $\Delta m_{\text{exp.}}/\Delta m_{\text{theo.}} = 1.48\%$  (Co),  $3.66\%$  (Ni) und  $9.4\%$  (Mn)) der Abgabe von  $3/2$  Molekülen Wasser pro Formelumsatz, bei  $\text{KZn}(\text{HSeO}_3)_3$  mit  $\Delta m_{\text{exp.}}/\Delta m_{\text{theo.}} = 4.51\%$  der Abgabe von einem Molekül Wasser pro Formelumsatz. Die schwach endothermen Effekte bei etwa 330 K gehen mit minimalen Massenänderungen einher, die sich nicht signifikant vom Knudsen-Effekt unterscheiden.

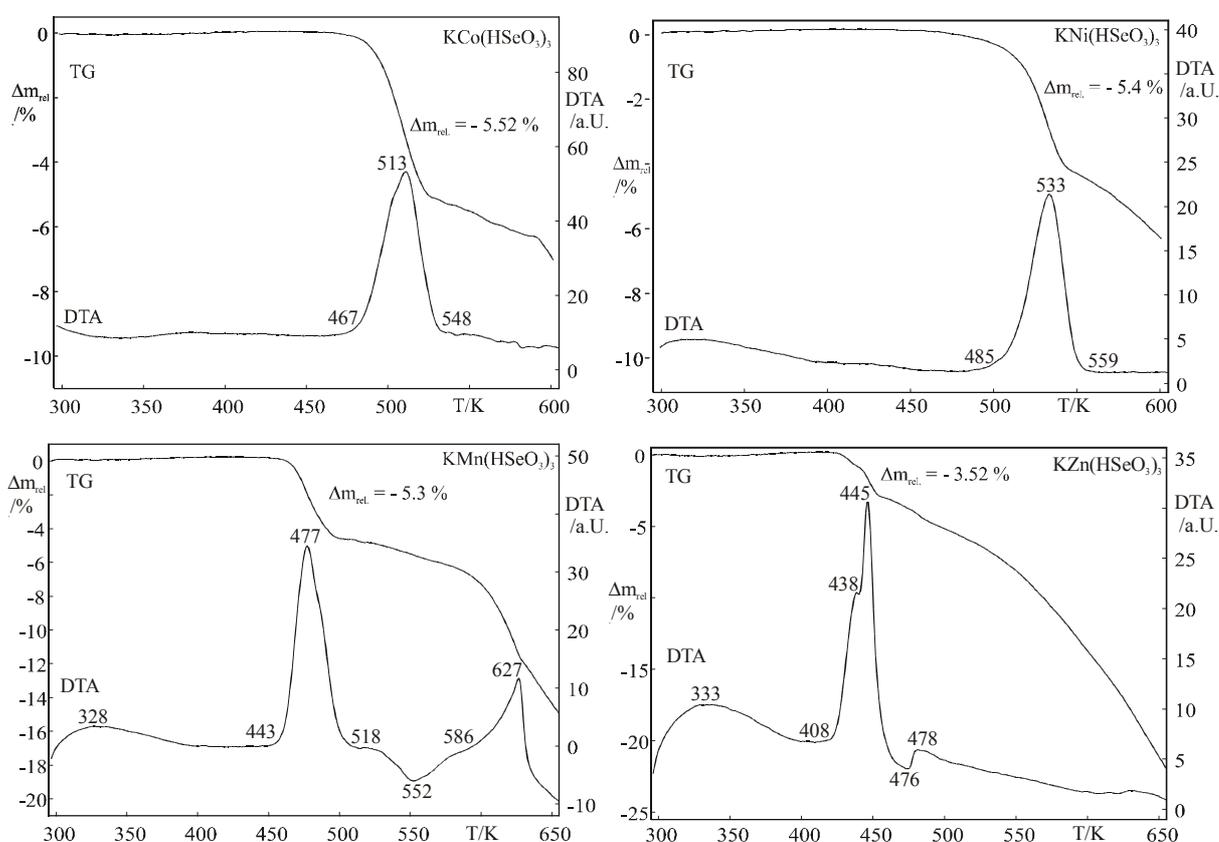
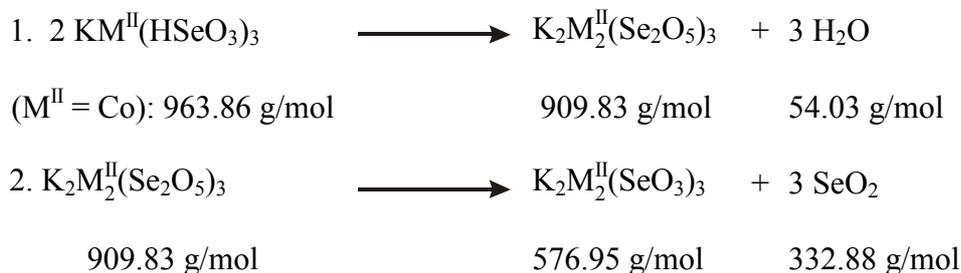


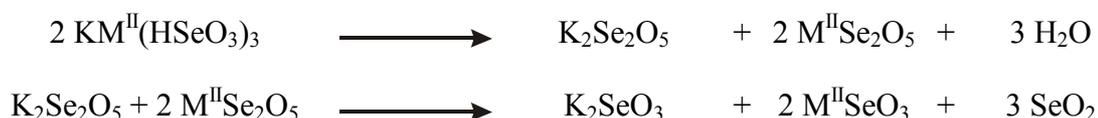
Abbildung 3.48: Thermische Zersetzung der Verbindungen  $\text{KM}^{\text{II}}(\text{HSeO}_3)_3$  ( $\text{M}^{\text{II}} = \text{Co}, \text{Ni}, \text{Mn}, \text{Zn}$ , Aufheizrate 10 K/min, Temperaturen in K).

Die dabei gebildeten Dioxoselenate(IV) konnten durch schwingungsspektroskopische Untersuchungen eindeutig nachgewiesen werden (Abbruch der Messungen nach Wasserabgabe). Im Anschluss an diese Teilreaktion sind bei allen Proben kontinuierliche Massenverluste zu verzeichnen, die z.T. mit exothermen (Mn, 552 K) und endothermen Effekten (Mn, 667 K) einhergehen. Aufgrund des starken Aufblähens der Proben zu voluminösen, porösen Massen und aufgrund der Freisetzung von  $\text{SeO}_2$  wurden die Untersuchungen zur Schonung der

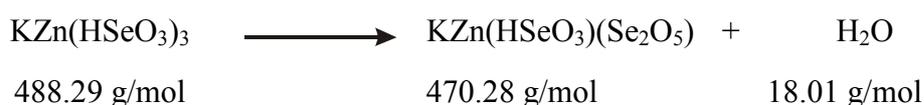
Apparatur bei 600 bzw. 650 K abgebrochen. Die irreversiblen Zersetzungen von  $\text{KM}^{\text{II}}(\text{HSeO}_3)_3$  ( $\text{M}^{\text{II}} = \text{Mn, Co, Ni}$ ) verlaufen daher gemäß:



Ob dabei tatsächlich wasserfreie *quasi*-ternäre Di- bzw. Oxoselenate(IV) der Zusammensetzung  $\text{K}_2\text{M}_2^{\text{II}}(\text{SeO}_3)_3$  entstehen oder die Reaktion gemäß:



zu einem heterogenen Gemisch führt, kann abschließend nicht belegt werden. Pulverröntgenographische Untersuchungen der resultierenden voluminösen, glasartig-amorphen Rückstände konnten nicht zur Klärung dieses Sachverhaltes beitragen. Die Schwingungsspektren weisen auf ein wasserfreies Dioxoselenat(IV) hin. Die thermische Zersetzung von  $\text{KZn}(\text{HSeO}_3)_3$  verläuft im Gegensatz zu den Verbindungen  $\text{KM}^{\text{II}}(\text{HSeO}_3)_3$  ( $\text{M}^{\text{II}} = \text{Mn, Co, Ni}$ ) im Rahmen der Messgenauigkeit unter Abgabe nur eines Mols Wasser pro Formelumsatz ( $\Delta m_{\text{exp}} / \Delta m_{\text{theo.}} = 4.51\%$ ) in zwei Schritten. Die DTA-Kurve zeigt einen endothermen Effekt, der bei  $T_{\text{onset}} = 408 \text{ K}$  beginnt, zwei Maxima bei 438 und 445 K durchläuft und bei  $T_{\text{offset}} = 476 \text{ K}$  abgeschlossen ist. Dieser zweistufige Prozess ist mit Massenänderungen von  $\Delta m_{\text{exp.}} = -1.2\%$  und  $\Delta m_{\text{exp.}} = -2.32\%$  begleitet, die auf die Abgabe von  $1/3$  bzw.  $2/3$  Mol  $\text{H}_2\text{O}$  pro Formelumsatz hindeutet. Der große kontinuierliche Massenverlust im Anschluss an diese Reaktion ist ebenfalls auf die Abgabe von  $\text{SeO}_2$  zurückzuführen und wurde aus o.g. Gründen zur Schonung der Apparatur bei 650 K abgebrochen. Die thermische Zersetzung von  $\text{KZn}(\text{HSeO}_3)_3$  verläuft demnach gemäß:



Das Zwischenprodukt konnte nach Abbruch der Reaktion bei 480 K isoliert werden. Das RT-IR-Absorptionsspektrum zeigt die für ein Hydrogenoxoselenat(IV)- bzw. Dioxoselenat(IV) typischen Banden. Auch wenn dieser Reaktionsverlauf von dem der Verbindungen

$\text{KM}^{\text{II}}(\text{HSeO}_3)_3$  ( $\text{M}^{\text{II}} = \text{Mn, Co, Ni}$ ) abweicht, sind die gebildeten Zwischenprodukte typisch für die thermischen Zersetzungen von Hydrogenoxoselenaten(IV) [23].

### 3.9.3 Schwingungsspektroskopische Untersuchungen

#### 3.9.3.1 Schwingungsabzählung

Die isotypen Verbindungen  $\text{KM}^{\text{II}}(\text{HSeO}_3)_3$  mit  $\text{M}^{\text{II}} = \text{Mg, Mn, Co, Ni, Zn}$  kristallisieren in der Raumgruppe  $\text{P}2_1/c$  bzw.  $\text{C}_{2h}^5$  (*mP*68,  $Z = 4$ ) mit  $N = 68$  Atomen in der primitiven Elementarzelle. Bis auf die  $\text{M}^{\text{II}}$ -Kationen ( $\text{M}^{\text{II}}1: 2a$  (2),  $\text{M}^{\text{II}}2: 2b$  (2)) besetzen alle Atome allgemeine Lagen  $2e$  (1). Für die irreduzible Darstellung der optischen Moden ergibt sich nach der tabellarischen Methode:

$$\begin{array}{r}
 \Gamma_{\text{Tot.}} \quad : \quad 48 A_g \oplus 54 A_u \quad \oplus \quad 48 B_g \quad \oplus \quad 54 B_u \quad n_{\text{dim.}} = 204 \\
 - \Gamma_{\text{Transl.}} \quad : \quad \quad \quad 1 A_u \quad \oplus \quad \quad \quad \oplus \quad 2 B_u \quad n_{\text{dim.}} = 3 \\
 \hline
 = \Gamma_{\text{Opt.}} \quad : \quad 48 A_g \oplus 53 A_u \quad \oplus \quad 48 B_g \quad \oplus \quad 52 B_u \quad n_{\text{dim.}} = 201
 \end{array}$$

Aus der Charaktertafel der Punktgruppe  $\text{C}_{2h}$  ist zu entnehmen, dass die ungeraden Rassen  $A_u$  und  $B_u$  IR-aktiv und die geraden Rassen  $A_g$  und  $B_g$  Raman-aktiv sind (Alternativverbot). In den IR-Spektren (FIR, MIR, NIR) sind demnach 105 Banden, in den Raman-Spektren 96 Banden zu erwarten.

#### 3.9.3.2 IR-Absorptionsspektren

Die IR-Absorptionsspektren der isotypen Verbindungen  $\text{KM}^{\text{II}}(\text{HSeO}_3)_3$  ( $\text{M}^{\text{II}} = \text{Mg, Mn, Co, Ni, Zn}$ ) bei 100 und 298 K (vgl. Abbildung 3.49 und Abbildung 3.50 (nur für  $T = 100$  K dargestellt)) zeigen bei 100 K die charakteristischen Absorptionsbanden folgender innerer Schwingungen:

- $\nu(\text{OH})$ -Moden zwischen  $3500$  und  $3250 \text{ cm}^{-1}$  (anhaftende Feuchtigkeit)
- AB-Bandendublett  $\nu(\text{OH})_{\text{A,B}}$  der Hydroxylgruppen der Hydrogenoxoselenat(IV)-Anionen bei  $2700$  (A) und  $2400$  (B)  $\text{cm}^{-1}$
- $\delta(\text{H}_2\text{O})$ -Moden zwischen  $1750$  und  $1500 \text{ cm}^{-1}$  (anhaftende Feuchtigkeit)
- $\delta(\text{OH})$ -Moden der Hydroxylgruppen der Hydrogenoxoselenat(IV)-Anionen zwischen  $1260$  und  $1220 \text{ cm}^{-1}$
- $\nu(\text{SeO})$ - und  $\delta(\text{SeO}_2)$ -Moden der  $\text{HSeO}_3^-$ -Anionen im Bereich von  $850$  bis  $400 \text{ cm}^{-1}$

Die OH-Streckschwingungsbanden der Hydroxylgruppen der Hydrogenoxoselenat(IV)-Anionen spalten in ein AB-Bandensystem auf, dessen Transmissionsfenster bei etwa  $2500\text{ cm}^{-1}$  liegt. Dies entspricht dem Oberton des Mittelwerts der in-plane-Deformationsschwingungsfrequenzen  $2\bar{\delta}_{\text{OH}} = 2 \cdot 1255\text{ cm}^{-1} = 2510\text{ cm}^{-1}$ . Lage und Intensität des AB-Bandendubletts deuten, in Übereinstimmung mit den Ergebnissen der Röntgeneinkristallstrukturanalyse (vgl. Kapitel 3.9.5), nach den Korrelationen von Unterderweide [23] auf O...O-Abstände von etwa 260 bis 265 pm. Die nahezu gleichen Intensitäten der A- und B-Banden deuten auf starke Fermi-Resonanzkopplung der  $\nu(\text{OH})$ -Moden mit den ungestörten Obertönen der in-plane-Deformationsschwingungen  $2\delta(\text{OH})$  der Hydroxylgruppen der Hydrogenoxoselenat(IV)-Anionen. Die Frequenzen der B-Banden ( $\sim 2400\text{ cm}^{-1}$ ) liegen geringfügig unterhalb der Obertöne der ungestörten in-plane-Deformationsschwingungen,  $2\delta(\text{OH})$ . Die out-of-plane-Deformationsschwingungen,  $\gamma(\text{OH})$ , liegen mit  $< 850\text{ cm}^{-1}$  zu niederfrequent, als das die Bandenmultipletts zwischen  $1750\text{ cm}^{-1}$  und  $1500\text{ cm}^{-1}$  als potentielle C-Banden diskutiert werden könnten. Durch Obertöne oder Kombinationsschwingungen spalten sowohl die A- als auch B-Banden in mehrere Subbanden auf, die B-Banden sind in den TT-Spektren moduliert. Dies deutet auf unterschiedliche H-Brückensysteme hin. Derartige Effekte werden häufig in sauren Salzen mit sehr starken bis starken H-Brücken beobachtet und sind auf die Kopplung der ungestörten Hydroxyl-Streckschwingungen,  $\nu(\text{OH})$ , mit niederfrequenten Phononen zurückzuführen [111].

Die in den RT-Spektren unstrukturierten Bandenmultipletts zwischen  $1750\text{ cm}^{-1}$  und  $1500\text{ cm}^{-1}$  gewinnen in den TT-Spektren deutlich an Intensität und Schärfe und sind entweder anhaftender Feuchtigkeit ( $\delta(\text{OH})$ -Deformationsschwingungen von  $\text{H}_2\text{O}$ ) oder ungestörten Obertönen der out-of-plane-Deformationsschwingungen,  $2\gamma(\text{OH})$ , zuzuordnen, die zusätzlich mit Obertönen oder Kombinationsschwingungen moduliert sein können. Da die  $\gamma(\text{OH})$ -Moden i.a. nur anhand des Isotopenshifts bei volldeuterierten Proben zugeordnet werden können, ist hier eine genaue Zuordnung nicht möglich. Im Bereich zwischen  $1270$  und  $1200\text{ cm}^{-1}$  sind jeweils deutlich zwei in-plane-Deformationsschwingungen,  $\delta(\text{SeOH})$ , der Hydrogenoxoselenat(IV)-Anionen zu erkennen. Erst bei höherer Auflösung (vgl. Abbildung 3.49) ist zu erkennen, dass die höherfrequenten Banden dieses Dubletts eine Schulter zeigen, was in Übereinstimmung mit den Ergebnissen der Einkristallstrukturanalyse (vgl. Kap. 3.9.5), auf drei kristallographisch unabhängige Hydrogenoxoselenat(IV)-Anionen in der asymmetrischen Einheit schließen lässt.



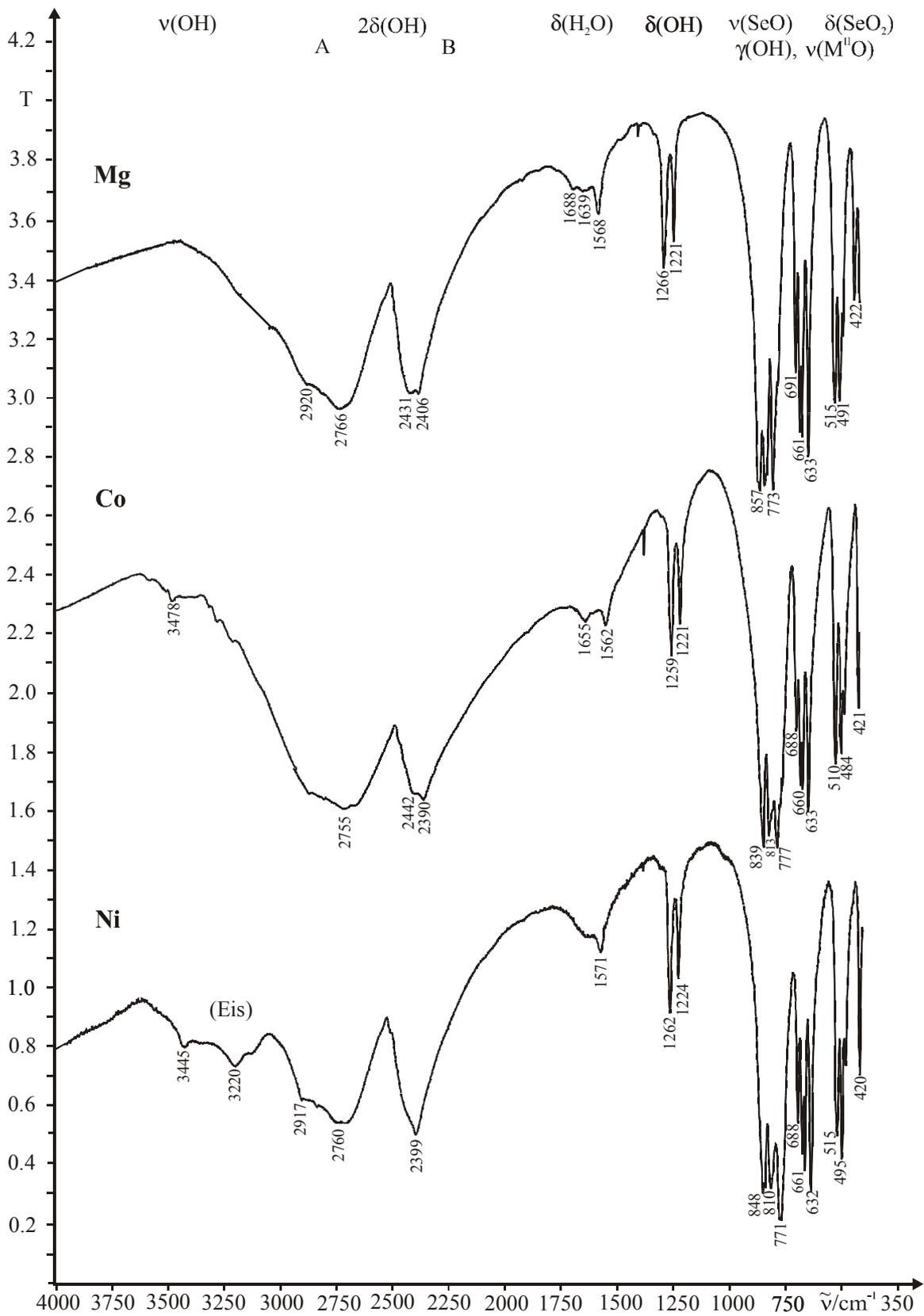


Abbildung 3.50: IR-Absorptionsspektren der Verbindungen  $\text{KM}^{\text{II}}(\text{HSeO}_3)_3$  ( $\text{M}^{\text{II}} = \text{Mg}, \text{Co}, \text{Ni}$ ) bei 100 K.

Analog zu den IR-Absorptionsspektren der *quasi*-binären Hydrogenoxoselenate(IV)  $M^{II}(HSeO_3)_2 \cdot nH_2O$  [23] beeinflussen Art und Größe des Metallkations deutlich die Lage dieser Banden (siehe Abbildung 3.49 und 3.50). Unter der Annahme, dass sowohl die  $\delta(OH)$ - (als auch die  $\gamma(OH)$ -) Moden bei steigender H-Brückenstärke, d.h. bei Abnahme der Abstände  $O-H \cdots O$ , zu höheren Frequenzen verschoben werden [23], sind die hochfrequenten  $\delta(OH)$ -Moden jeweils den H-Brücken  $O13-H13 \cdots O12$  bzw.  $O23-H23 \cdots O22$  (vgl. Kapitel 3.9.5) zuzuordnen, während die niederfrequenten Moden jeweils der H-Brücke  $O33-H33 \cdots O11$  (vgl. Kapitel 3.9.5) zuzuordnen sind. Die nur geringe Aufspaltung der hochfrequenten Banden ist möglicherweise auf zufällige Entartung dieser Schwingungen der betreffenden Hydrogenoxoselenat(IV)-Anionen (Se1 und Se2, vgl. Kapitel 3.9.6) zurückzuführen. Die eindeutige Zuordnung der Streck- und Deformationsschwingungsbanden der Hydroxylgruppen erfordert bei sauren Salzen mit starken H-Brücken in der Regel die Aufzeichnung der Spektren volldeutrierter Proben. Dies ist bei diesen Hydrogenoxoselenaten(IV) aufgrund der konkurrierenden Bildung stabiler, volldeutrierter *quasi*-binärer Hydrogenoxoselenate(IV) problematisch und gelang im Fall der Verbindungen  $KM^{II}(HSeO_3)_3$  ( $M^{II} = Mg, Mn, Co, Ni, Zn$ ) nicht. Unterhalb  $1000\text{ cm}^{-1}$  treten die geminalen bzw. terminalen Streck- und Deformationsschwingungen der Hydrogenoxoselenat(IV)-Anionen, out-of-plane-Deformationsschwingungen,  $\gamma(SeOH)$ , sowie  $M^{II}$ -O-Streckschwingungsmoden auf. Eine Zuordnung dieser Moden ist exemplarisch für  $KZn(HSeO_3)_3$  in Tabelle 3.15 wiedergegeben.

Tabelle 3.15: Zuordnung der inneren Schwingungen ( $900\text{-}300\text{ cm}^{-1}$ ) von  $KZn(HSeO_3)_3$ 

Raman-RT ( $/\text{cm}^{-1}$ )	IR-RT ( $/\text{cm}^{-1}$ )	IR-TT ( $/\text{cm}^{-1}$ )	Zuordnung
859	846	850	$\nu_s(SeO)_{\text{term.}}$
836	807	843	
829		817	
746	777	798	$\nu_{\text{as}}(SeO)_{\text{term.}}$ (+ $\gamma(OH)$ ?)
		781	
		768	
		754	
661	679	688	$\nu_{\text{as}}(SeO)_{\text{gem.}}$ (SeOH)
652	666	670	
629	658	660	
	628	634	
	495	500	$\nu(M^{II}\text{-O})$
481	476	477	$\delta(SeO_2)_{\text{term.}}$
466	459	464	

Fortsetzung Tabelle 3.15:

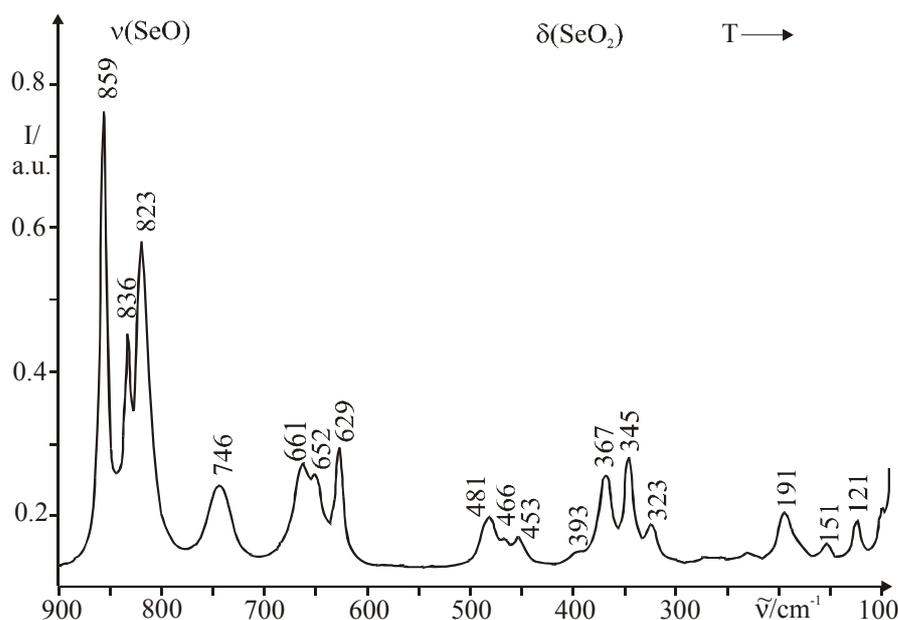
453	424	422	
393			$\delta(\text{SeO}_2)_{\text{gem.}} (\text{OSeOH})$
367			
345			
323			

Insbesondere das TT-FT-Raman-Spektrum (vgl. Kapitel 3.9.3.3, Abbildung 3.51) zeigt im Bereich der SeO-Streck- bzw. SeO<sub>2</sub>-Deformationsschwingungsbanden jeweils drei Banden, was in Übereinstimmung mit den Ergebnissen der Röntgeneinkristallstrukturanalyse (vgl. Kapitel 3.9.5) auf drei kristallographisch unabhängige Hydrogenoxoselenat(IV)-Anionen in der asymmetrischen Einheit deutet.

Eine genauere Zuordnung der Banden unterhalb 1000 cm<sup>-1</sup> ist aufgrund der Koinzidenz der  $\nu(\text{SeO})$ - und  $\gamma(\text{OH})$ -Moden sowie der  $\nu(\text{M}^{\text{II}}\text{O})$ - und  $\delta(\text{SeO}_2)$ -Moden nicht möglich. Das Aufspalten der  $\nu(\text{SeO})$ - bzw.  $\delta(\text{SeO}_2)$ -Banden im TT-IR-Absorptionsspektrum (vgl. Abbildungen 3.49 und 3.50 und Tabelle 3.15) mit  $\Delta\nu \pm 3$  bzw. 9 cm<sup>-1</sup> deutet auf Faktorgruppenaufspaltung. Hinweise auf eine Phasenumwandlung liegen nicht vor.

### 3.9.3.3 FT-Ramanspektren

Das bei 100 K aufgenommene FT-Raman-Spektrum von KZn(HSeO<sub>3</sub>)<sub>3</sub> (vgl. Abbildung 3.51, KM<sup>II</sup>(HSeO<sub>3</sub>)<sub>3</sub> (M<sup>II</sup> = Co, Ni, Mn) siehe Anhang, Abbildungen 11.1 bis 11.3) zeigt im Bereich von 900 bis 100 cm<sup>-1</sup> die charakteristischen SeO-Streck- ( $600 \leq \nu_{\text{SeO}}/\text{cm}^{-1} \leq 850$ ) und SeO<sub>2</sub>-Deformationsschwingungsbanden ( $300 \leq \delta_{\text{OSeO}}/\text{cm}^{-1} \leq 500$ ) einer Hydrogenoxoselenat(IV)-Verbindung, im langwelligen Spektralbereich unterhalb von ~250 cm<sup>-1</sup> treten Translationsgitterschwingungen auf, die nicht näher zugeordnet werden können. Das Vorliegen von drei SeO-Streckschwingungs- bzw. SeO<sub>2</sub>-Deformationsschwingungsbanden deutet auf drei kristallographisch unabhängige Hydrogenoxoselenat(IV)-Anionen in der asymmetrischen Einheit. Eine detailliertere Zuordnung ist in Tabelle 3.15 wiedergegeben.

Abbildung 3.51: TT-FT-Raman-Spektrum von  $\text{KZn}(\text{HSeO}_3)_3$  bei 100 K.

### 3.9.4 Pulverröntgenographische Untersuchungen

Sowohl  $\text{KNi}(\text{HSeO}_3)_3$  als auch  $\text{KMg}(\text{HSeO}_3)_3$  ließen sich trotz wiederholter Versuche nur in Form mikrokristalliner Pulver darstellen. Die gemessenen Pulverdiffraktogramme wurden daher mit denen der im  $\text{KZn}(\text{HSeO}_3)_3$ -Typ kristallisierenden Verbindungen (Zn, Co, Mn) verglichen bzw. einem auf Basis der Einkristalldaten dieser Verbindungen berechneten Diffraktogramm gegenübergestellt (vgl. Abbildung 3.52).

Alle erhaltenen Diffraktogramme wurden mit Pseudo-Voigt-Funktionen angepasst und die so erhaltenen Reflexlagen mit dem Louer-Algorithmus [45] indiziert. Nach Festlegung der Raumgruppe ( $P2_1/c$ ) wurden die Gitterkonstanten mittels least-squares-Verfahren verfeinert. Die Ergebnisse sind in Tabelle 3.16 zusammengefasst.

Tabelle 3.16: Aus Röntgen-Pulverdiffraktogrammen erhaltene Gitterkonstanten (in  $P2_1/c$ ) und Messparameter der Verbindungen des Typs  $\text{KM}^{\text{II}}(\text{HSeO}_3)_3$  ( $\text{M}^{\text{II}} = \text{Mg}, \text{Mn}, \text{Co}, \text{Ni}, \text{Zn}$ )

Verbindung	GK/Å	$V/\text{Å}^3$	Zahl der Reflexe, FOM	Einfach indiziert, $\langle \Delta\Theta \rangle$
$\text{KNi}(\text{HSeO}_3)_3$	a = 13.352(3) b = 7.4716(2) c = 9.0633(2)	$\beta = 97.344(2)$ 897.7(4)	120, 98	61, 0.011

Fortsetzung Tabelle 3.16:

KCo(HSeO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	a = 13.474(3) b = 7.5296(2) c = 9.1229(2)	β = 97.690(5)	917.3(3)	98, 142	59, 0.016
KMg(HSeO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	a = 13.418(3) b = 7.5366(2) c = 9.1817(2)	β = 97.878(2)	919.8(3)	118, 124	52, 0.014
KZn(HSeO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	a = 13.523(2) b = 7.5511(5) c = 9.1351(8)	β = 97.734(6)	924.4(2)	154, 188	73, 0.007
KMn(HSeO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	a = 13.691(1) b = 7.675(4) c = 9.341(2)	β = 98.651(3)	970.4(5)	117, 106	54, 0.016

Das Anwachsen der Zellvolumina in der Reihe Ni < Co ~ Mg < Zn < Mn ist im Einklang mit dem nach den Ionenradien (KZ = 6, Shannon [112]) zu erwartenden Trend. Versuche, die Kristallstruktur von KNi(HSeO<sub>3</sub>)<sub>3</sub> durch eine Rietveld-Verfeinerung, ausgehend von dem Strukturmodell von KMn(HSeO<sub>3</sub>)<sub>3</sub> zu lösen, waren aufgrund der starken Texturerscheinungen, der Komplexität der Kristallstruktur und demzufolge der großen Zahl der Parameter nicht erfolgreich ( $R_p = 0.52$ ,  $wR_{\text{Bragg}} = 0.044$ ,  $wR_F = 0.197$ ). Die Isotypie konnte auch für  $M^{\text{II}} = \text{Ni}$  anhand eines Vergleichs zwischen gemessenem mit den berechneten Diffraktogramm belegt werden (vgl. Abbildung 3.52).

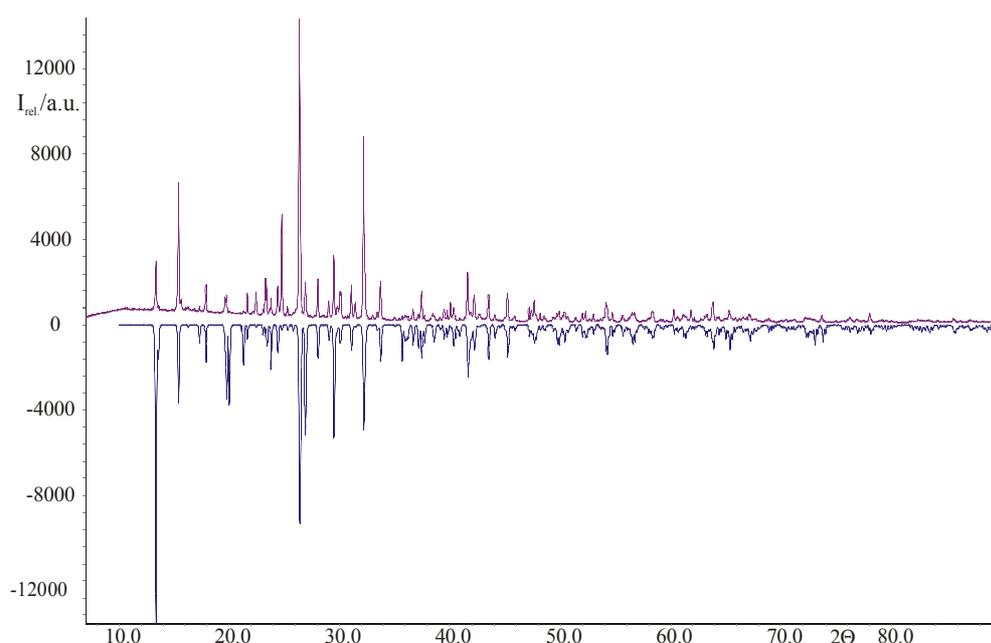


Abbildung 3.52: Gemessenes (oben) sowie anhand des Strukturmodells von KMn(HSeO<sub>3</sub>)<sub>3</sub> berechnetes Pulverdiffraktogramm (unten) von KNi(HSeO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>.

### 3.9.5 Röntgeneinkristallstrukturanalyse

Aufgrund der charakteristischen, plättchenförmigen Gestalt der Einkristalle der Verbindungen  $\text{KM}^{\text{II}}(\text{HSeO}_3)_3$  ( $\text{M}^{\text{II}} = \text{Mn, Co, Zn}$ ) sowie der starken Verwachsungen (siehe Kapitel 3.9.1) wurden die Reflexintensitäten auf dem Flächendetektor-Einkreis-Diffraktometer STOE-IPDS gemessen. Die nach polarisationsmikroskopischen Voruntersuchungen ausgewählten Einkristalle der Verbindungen  $\text{KM}^{\text{II}}(\text{HSeO}_3)_3$  ( $\text{M}^{\text{II}} = \text{Mn, Co, Zn}$ ) wurden jeweils mit Apiezon auf einer Glaskapillare befestigt und mittels  $\phi$ -Scans (Zahl der Bilder und  $\phi$ -Inkrement siehe Tabelle 3.18) mit monochromatisierter  $\text{MoK}\alpha$ -Strahlung bis  $2\Theta = 60.74^\circ$  (für Zn; Co und Mn siehe Tabellen 11.14 bis 11.21 im Anhang) vermessen. In allen Fällen lagen nicht-meroedrische (Zn, Mn, Co) Verzwilligungen vor. Sowohl bei  $\text{KZn}(\text{HSeO}_3)_3$  als auch bei  $\text{KMn}(\text{HSeO}_3)_3$  wiesen die Individuen (Kontaktzwillinge) jedoch nur geringe Verdrehungen zueinander auf ( $< 2^\circ$ ) und waren daher nicht zu trennen. Die aufgrund der (partiellen) Koinzidenz verfälschten Daten weisen daher leicht erhöhte Gütefaktoren und Restelektronendichten auf. Im Fall von  $\text{KCo}(\text{HSeO}_3)_3$  konnten die Individuen eines nicht-merodrisch verzwilligten Einkristalls erfolgreich getrennt werden. Die Intensitäts- und Reflexverteilung der beiden Individuen von  $\text{KCo}(\text{HSeO}_3)_3$  ist in Tabelle 3.17 zusammengefasst.

Tabelle 3.17: Intensitäts- und Reflexverteilung sowie Orientierungsmatrizen der nicht-meroedrischen Zwillingsindividuen von  $\text{KCo}(\text{HSeO}_3)_3$

<b>Individuum 1</b>	<b>Individuum 2</b>
7379 Reflexe	7351 Reflexe
mittlere Intensität: 5888.79	mittlere Intensität: 3848.05
Orientierungsmatrix/ $\text{\AA}^{-1}$ :	Orientierungsmatrix/ $\text{\AA}^{-1}$ :
$\begin{pmatrix} -0.08342 & -0.05142 & -0.0464 \\ 0.07220 & -0.05345 & -0.0409 \\ 0.00392 & -0.10968 & 0.04174 \end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix} -0.06491 & 0.05155 & 0.04648 \\ 0.08836 & 0.05355 & 0.04074 \\ -0.12653 & 0.10949 & -0.04181 \end{pmatrix}$

Die Intensitäten wurden für Lorentz-, Polarisations- und numerisch, anhand einer optimierten Flächenbeschreibung, für Absorptionseffekte korrigiert. Die Reflexstatistik deutete jeweils auf das Vorliegen einer zentrosymmetrischen Raumgruppe. Die beobachteten zonalen bzw. seriellen Nicht-Auslöschungen der Form  $h0l$  mit  $l = 2n$  ( $c \perp b$ ) und  $0k0$  mit  $k = 2n$  ( $2_1 \parallel b$ ) und die monokline Metrik deuten auf die Raumgruppe  $\text{P}2_1/c$ . Die Verfeinerung der Gitterkonstanten erfolgte anhand der Lagen von 8000 Reflexen unter Festsetzung der

monoklinen Metrik. Das unter Anwendung direkter Methoden gefundene Strukturmodell wurde mittels sukzessiver Fourier-Synthesen und Least-Squares-Verfahren (volle Matrix) unter Verwendung von Atomformfaktoren für neutrale Atome verfeinert. Nach Einführung anisotroper Auslenkungsparameter für die Schweratome konnten die Lagen aller Wasserstoffatome aus Differenz-Fourier-Karten ermittelt werden. Die isotropen Auslenkungsparameter der Wasserstoffatome wurden an das 1.5-fache der äquivalent isotropen Auslenkungsparameter des bindenden Hydroxyl-Sauerstoffatoms gekoppelt und mittels des DFIX-Restraints [54] auf den Zielwert von 92 pm fixiert.

Die Meßparameter sowie das Ergebnis des letzten Verfeinerungszyklus sind für  $\text{KZn}(\text{HSeO}_3)_3$  in Tabelle 3.18 wiedergegeben. Die Lage- und äquivalent isotropen Auslenkungsparameter sowie die anisotropen Auslenkungsparameter sind im Anhang in den Tabellen 11.12 und 11.13 aufgeführt. Die wesentlichen intra- und intermolekularen Abstände und Winkel von  $\text{KZn}(\text{HSeO}_3)_3$  sind in Tabelle 3.19 zusammengefasst. Die Ergebnisse der Röntgeneinkristallstrukturanalysen von  $\text{KCo}(\text{HSeO}_3)_3$  und  $\text{KMn}(\text{HSeO}_3)_3$  sind im Anhang, Tabellen 11.14 bis 11.21 aufgeführt.

Tabelle 3.18: Mess- und Verfeinerungsparameter für  $\text{KZn}(\text{HSeO}_3)_3$ 

Name	Kalium-zink-tris(hydrogenoxoselenat(IV))
Summenformel	$\text{KZn}(\text{HSeO}_3)_3$
Molmasse / $\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$	976.75
Temperatur /K	293(2)
Wellenlänge /pm	71.073
Gerät	STOE-IPDS-Einkreis-Einkristalldiffraktometer
Zahl der Aufnahmen	241
$\phi$ -Inkrement /°	1.5
Kristallsystem, Raumgruppe, PS	monoklin, $P2_1/c$ , $mP68$
Gitterkonstanten /pm, /°	$a = 1353.0(3)$ $b = 754.9(2)$ $\beta = 97.77(3)$ $c = 914.1(2)$
Zellvolumen / $\text{nm}^3$	0.9251(4)
Z, röntgen. Dichte / $\text{Mg}\cdot\text{m}^{-3}$	2, 3.507
Absorptionskoeffizient / $\text{mm}^{-1}$	14.933
F(000)	904
Kristallgröße / $\text{mm}^3$	$0.28 \cdot 0.22 \cdot 0.14$
Messbereich ( $\Theta$ ) /°	3.04 - 30.37
Messbereich ( $H$ )	$-19 \leq h \leq 19, -10 \leq k \leq 10, -12 \leq l \leq 12$
Reflexe gemessen / unique / signifikant	19228 / 2752 / 2514
$R_{\text{int.}}, R_{\sigma}$	0.0665, 0.0298
Vollständigkeit bis $\Theta = 30.37^\circ$	98.8 %

Fortsetzung Tabelle 3.18:

Absorptionskorrektur	numerisch (20 Flächen)
T <sub>Min.</sub> , T <sub>Max.</sub>	0.0500, 0.2955
Verfeinerungsmethode	Least-squares (volle Matrix) gegen F <sup>2</sup>
Daten / Restraints / Parameter	2752 / 3 / 140
S(F <sup>2</sup> )	1.253
Gütefaktoren (beob.)	R1 = 0.0579, wR2 = 0.1471
Gütefaktoren (gem.)	R1 = 0.0619, wR2 = 0.1488
Extinktionskoeffizient	0.0039(5)
$\Delta\rho_{\min.}, \Delta\rho_{\max.} / 10^{-6} \text{e} \cdot \text{pm}^{-3}$	-1.5(3), 2.2(3)

Tabelle 3.19: Ausgewählte Bindungslängen (/pm) und Winkel (°) von KZn(HSeO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>

<b>KO<sub>8</sub>-Polyeder</b>				
K-O21 <sup>1</sup>	273.4(7)	K-O13	297.1(8)	
K-O33 <sup>2</sup>	273.2(9)	K-O23 <sup>2</sup>	302.2(7)	
K-O31 <sup>3</sup>	278.1(8)	K-O23 <sup>4</sup>	303.8(8)	
K-O32 <sup>3</sup>	296.3(8)	K-O31 <sup>2</sup>	332.7(8)	
<b>ZnO<sub>6</sub>-Polyeder</b>				
Zn1-O21 <sup>5</sup>	208.7(6)	Zn2-O12 <sup>10</sup>	206.8(7)	
Zn1-O21 <sup>6</sup>	208.7(6)	Zn2-O12 <sup>7</sup>	206.8(7)	
Zn1-O22 <sup>7</sup>	210.4(7)	Zn2-O11	209.3(6)	
Zn1-O22 <sup>8</sup>	210.4(7)	Zn2-O11 <sup>11</sup>	209.3(6)	
Zn1-O31	214.2(7)	Zn2-O32 <sup>11</sup>	214.1(7)	
Zn1-O31 <sup>9</sup>	214.2(7)	Zn2-O32	214.1(7)	
<b>SeO<sub>2</sub>OH<sup>-</sup>-Anionen</b>				
Se1-O11	167.3(7)	O11-Se1-O12	100.3(3)	
Se1-O12	168.9(7)	O11-Se1-O13	102.1(4)	
Se1-O13	174.9(8)	O12-Se1-O13	100.2(4)	
Se2-O21	167.0(7)	O21-Se2-O22	103.0(3)	
Se2-O22	169.5(6)	O21-Se2-O23	100.7(4)	
Se2-O23	176.7(7)	O22-Se2-O23	100.0(3)	
Se3-O31	165.5(7)	O31-Se3-O32	102.0(4)	
Se3-O32	167.3(7)	O31-Se3-O33	98.2(4)	
Se3-O33	178.0(7)	O32-Se3-O33	101.4(4)	
<b>H-Brücken</b>				
	d(O-H)	d(H...O)	d(O...O)	∠(OHO)
O13-H13...O12 <sup>2</sup>	92(2)	174(5)	264.0(10)	163(14)
O23-H23...O22 <sup>5</sup>	92(2)	170(2)	262.4(10)	178(14)
O33-H33...O11	92(2)	196(12)	266.4(10)	132(13)
O33-H33...O12	92(2)	261(6)	348.2(11)	159(13)

Symmetrieoperatoren:

- |                       |                    |                      |
|-----------------------|--------------------|----------------------|
| 1) x+1,y,z            | 2) -x+1,-y,-z+1    | 3) -x+1,y+1/2,-z+1/2 |
| 4) -x+1,y+1/2,-z+3/2  | 5) -x,-y,-z+1      | 6) x,y,z-1           |
| 7) x,-y+1/2,z-1/2     | 8) -x,y-1/2,-z+1/2 | 9) -x,-y,-z          |
| 10) -x+1,y-1/2,-z+1/2 | 11) -x+1,-y,-z     |                      |

### 3.9.6 Kristallstruktur

Die isotypen Verbindungen  $\text{KM}^{\text{II}}(\text{HSeO}_3)_3$  ( $\text{M}^{\text{II}} = \text{Mg}, \text{Mn}, \text{Co}, \text{Ni}, \text{Zn}$ ) kristallisieren monoklin in der Raumgruppe  $\text{P2}_1/\text{c}$  ( $m\text{P}68$ ,  $Z = 2$ ) in einem neuen Strukturtyp. Im folgenden wird die Kristallstruktur anhand des Strukturmodells von  $\text{KZn}(\text{HSeO}_3)_3$  diskutiert. Die Zink-Kationen besetzen zwei spezielle Lagen (Zn1:  $2a$  ( $\bar{1}$ ), Zn2:  $2b$  ( $\bar{1}$ )), Kalium sowie die drei kristallographisch unabhängigen  $\text{SeO}_2\text{OH}^-$ -Anionen allgemeine Lagen  $4e(1)$  (vgl. Abbildung 3.53).

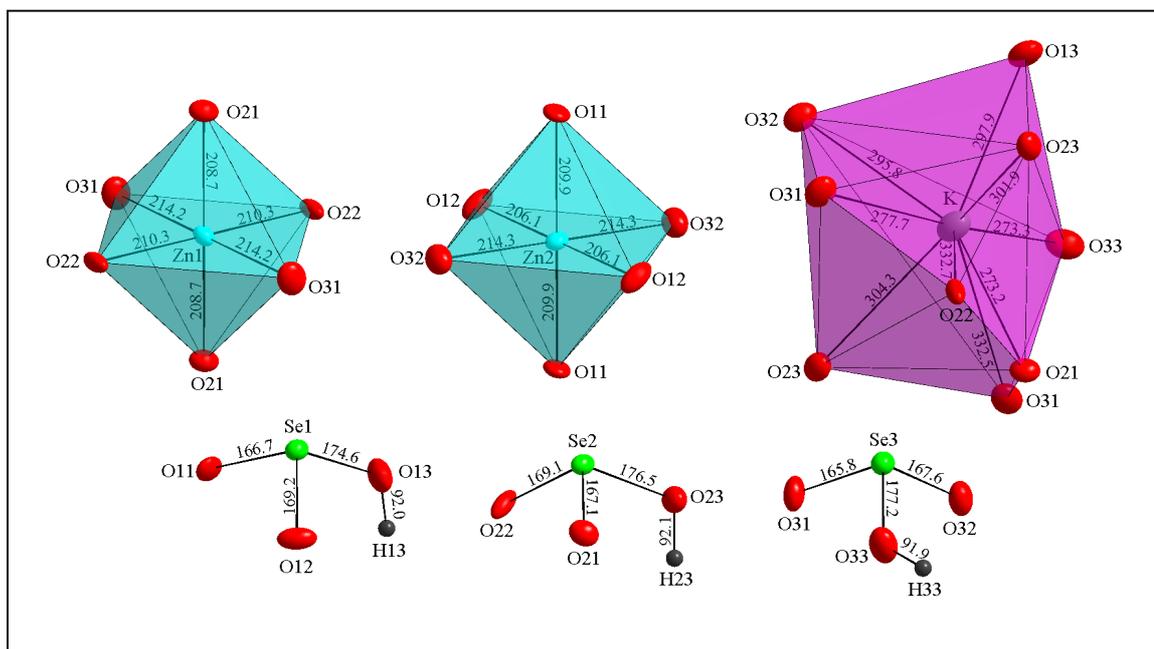


Abbildung 3.53: Koordinationspolyeder und molekulare Baueinheiten in  $\text{KZn}(\text{HSeO}_3)_3$  (Maßstab aller Abbildungen identisch, PDF  $\hat{=}$  50%, Abstände in pm).

Die  $\text{Zn}^{2+}$ -Kationen sind schwach verzerrt oktaedrisch von Sauerstoffatomen jeweils zweier monodental agierender Hydrogenoxoselenat(IV)-Anionen koordiniert mit Abständen  $206.8(7) \leq d(\text{Zn}-\text{O})/\text{pm} \leq 214.2(7)$  (siehe Abbildung 3.53). Die drei kristallographisch unabhängigen, mono- und bidental agierenden Hydrogenoxoselenat(IV)-Anionen zeigen die für diese Anionen typischen Se-O-Bindungslängendifferenzen ( $\Delta d(\text{Se}-\text{O}) = 7.6\text{-}12.5$  pm), die Bindungsabstände variieren daher von 167.3 (7) bis 178.0(7) pm (vgl. Abbildung 3.53). Die Kalium-Kationen sind von Sauerstoffatomen drei verschiedener Hydrogenoxoselenat(IV)-Anionen stark verzerrt, dreifach überdacht trigonal prismatisch mit Abständen  $273.4(7) \leq d(\text{K}-\text{O})/\text{pm} \leq 332.7(8)$  in Form einer 7+2-Koordination umgeben (vgl. Abbildung 3.53), wobei die Hydrogenoxoselenat(IV)-Anionen mono- (Se1) und bidental (Se2, Se3) wirken.

Die  $\text{ZnO}_6$ -Oktaeder liegen in der Struktur isoliert vor und werden über cyclooktanartige Dimere  $\text{H}_2\text{Se}_2\text{O}_6^{2-}$  der Hydrogenoxoselenat(IV)-Anionen (Se3) zu einem 3D Netzwerk  ${}^3[\text{Zn}_3(\text{SeO}_2\text{OH})_3]$  verknüpft (vgl. Abbildung 3.54). Dabei ordnen sich die kristallographisch unterschiedlichen Zink-Kationen zu verschiedenen Schichten  ${}^2[\text{Zn}(\text{HSeO}_3)_2]$  parallel (100) aus (Abbildung 3.54). Die  $\text{KO}_9$ -Polyeder bilden, über gemeinsame Kanten verknüpft (O23, O31), Stränge  ${}^1[\text{KO}_{7/1}\text{O}_{2/2}]$  in [001], die über gemeinsame Kanten (Zn1) und Ecken (Zn2) mit den Zink-Kationen sowie Hydrogenoxoselenat(IV)-Anionen eine 3D Netzwerkstruktur aufbauen (siehe Abbildungen 3.54 und 3.56).

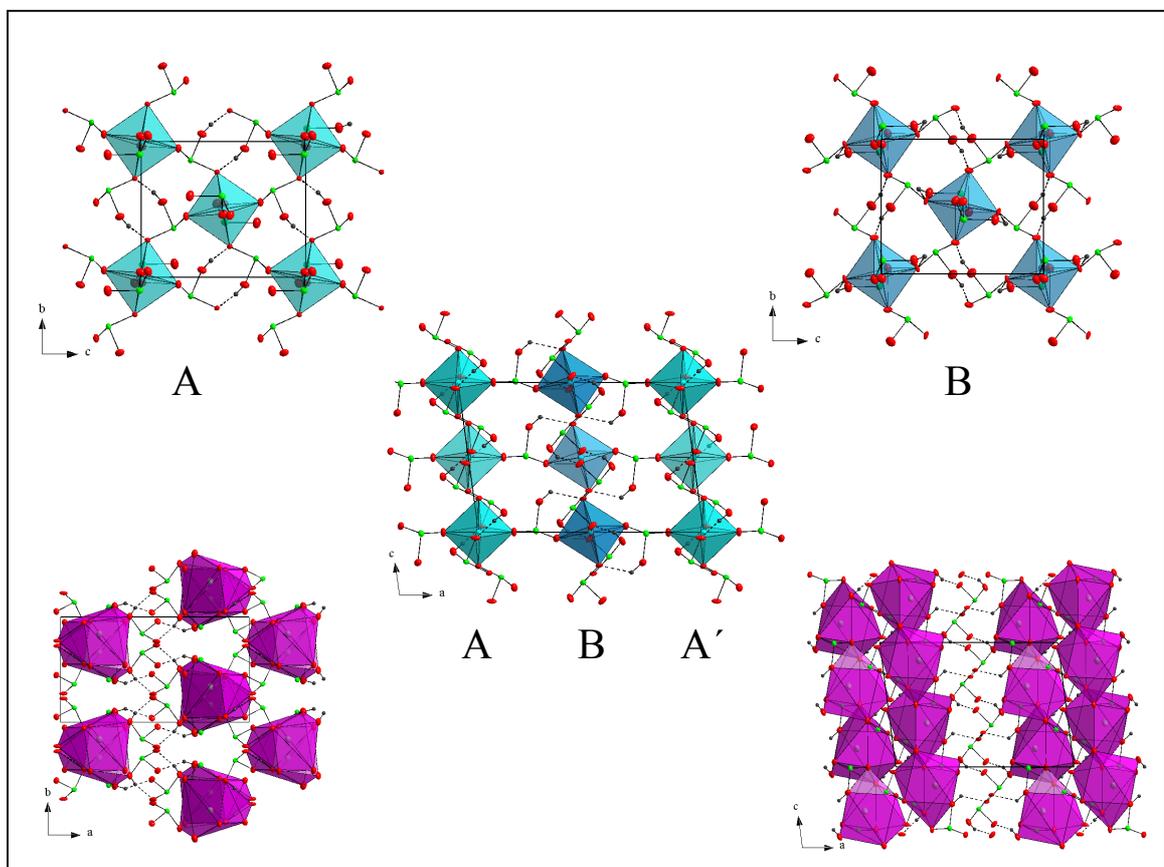


Abbildung 3.54: Verknüpfung und Packung der  $\text{ZnO}_6$ - sowie  $\text{KO}_9$ -Polyeder in  $\text{KZn}(\text{HSeO}_3)_3$ . Separierte Schichten  ${}^2[\text{Zn}(\text{HSeO}_3)_2]$  parallel (100) ( $\text{Zn}(1)\text{O}_6$ -Oktaeder cyanfarben (links oben),  $\text{Zn}(2)\text{O}_6$ -Oktaeder blau (rechts oben), Blick jeweils in [100]) sowie deren Abfolge (mitte, Blick in [010]). Verknüpfung der  ${}^1[\text{KO}_{7/1}\text{O}_{2/2}]$ -Ketten über Hydrogenoxoselenat(IV)-Anionen zu einem 3D Netzwerk (Blick in  $[00\bar{1}]$ ) (links unten), Blick in [010] (rechts unten, PDF  $\hat{=}$  50%).

Die Hydrogenoxoselenat(IV)-Anionen bilden als mittelstarke bis starke H-Brücken-Donoren H-verbrückte dimere bzw. oligomere Teilstrukturen [17]. Während die  $\text{HSe}(2)\text{O}_3^-$ -Anionen isolierte, cyclooktanartige Dimere  $\text{H}_2\text{Se}_2\text{O}_6^{2-}$  um Inversionszentren  $2c$  bei  $(0, 0, \frac{1}{2})$  mit  $C_i$ -Symmetrie bilden, werden von den  $\text{HSe}(1)\text{O}_3^-$ -Anionen durch  $\text{HSe}(3)\text{O}_3^-$ -Anionen in  $1',5'$ -Position verzweigte cyclooktanartige Dimere  $\text{H}_4\text{Se}_4\text{O}_{12}^{4-}$  um  $2d$  bei  $(\frac{1}{2}, 0, \frac{1}{2})$  gebildet (vgl. Abbildung 3.54 und 3.55). Jede Spezies für sich gesehen, bildet primitive Schichten (siehe Abbildung 3.55).

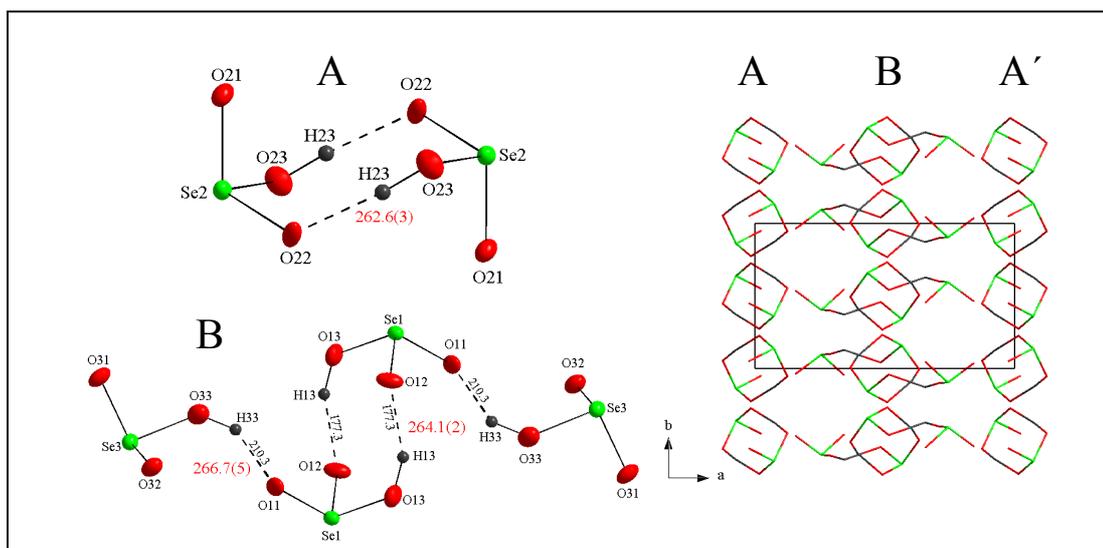


Abbildung 3.55: 0D Anionenteilstrukturen von  $\text{KZn}(\text{HSeO}_3)_3$ . Cyclooktanartiges Dimer  $\text{H}_2\text{Se}_2\text{O}_6^{2-}$  (links oben), durch  $\text{Se}(3)\text{O}_3^{2-}$ -Anionen in  $1',5'$ -Position verzweigtes cyclooktanartiges Dimer  $\text{H}_4\text{Se}_4\text{O}_{12}^{4-}$  (links unten) sowie Packung der Dimere in  $[001]$  (rechts, Stabmodell, PDF  $\hat{=}$  50%, Abstände in pm).

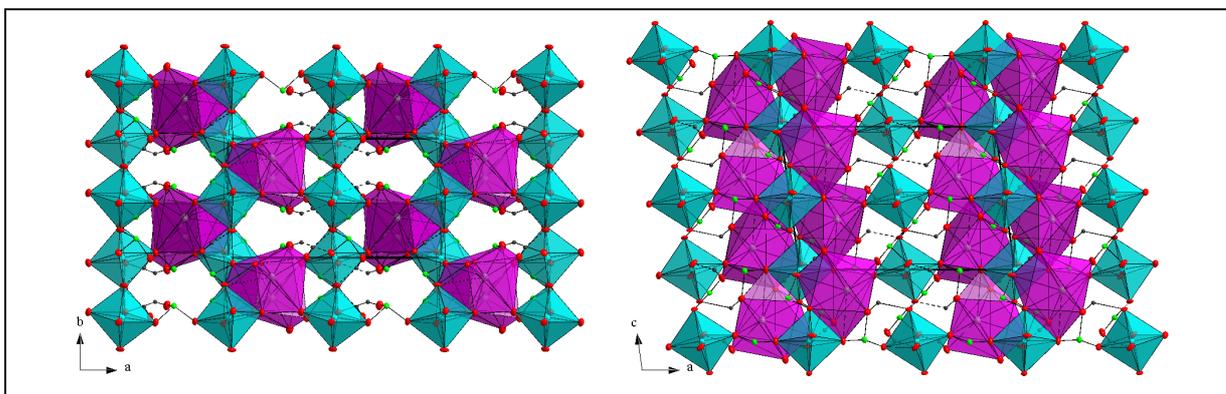


Abbildung 3.56: Kristallstruktur von  $\text{KZn}(\text{HSeO}_3)_3$  mit Blick in  $[00\bar{1}]$  (links) und  $[010]$  (rechts), (Maßstab aller Abbildungen identisch, PDF  $\hat{=}$  50%).

## 4 Neutrale *quasi*-binäre Oxoselenate(IV)

### 4.1 Tetra-(Lithium-oxoselenat(IV))-trihydrat

Neutrale *quasi*-binäre Lithiumoxoselenate(IV) wurden erstmals 1857 von J. J. Berzelius beschrieben [113]. Aufgrund der hohen Hygroskopie, insbesondere der schweren Alkalimetalloxoselenate(IV), gelang die Darstellung von einkristallinen neutralen *quasi*-binären Alkalimetalloxoselenaten(IV) bisher nicht. Die Existenz von Lithiumoxoselenat(IV)-hydraten ist umstritten. L. F. Nilson beschrieb 1874 eine Verbindung der Zusammensetzung  $\text{Li}_2\text{SeO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$  [114], in späteren Arbeiten von A. Rosenheim und L. Krause (1928) wurde die Stöchiometrie dieses Hydrate zu  $\text{Li}_2\text{SeO}_3 \cdot \frac{1}{4}\text{H}_2\text{O}$  bestimmt [115]. 1968 gelang T. Klushina die Darstellung sowie die pulverröntgenographische und thermogravimetrische Charakterisierung von (einkristallinem)  $\text{Li}_2\text{SeO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$  [116]. Die Ergebnisse der thermogravimetrischen Untersuchungen bestätigen die Existenz des von Rosenheim et al. postulierten  $\text{Li}_2\text{SeO}_3 \cdot \frac{1}{4}\text{H}_2\text{O}$ . Eine strukturechemische Verifizierung gelang, ebenso wie die Indizierung des gemessenen Pulverdiffraktogramms von  $\text{Li}_2\text{SeO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ , nicht. Besonders widersprüchlich sind die Ergebnisse der schwingungsspektroskopischen Untersuchungen von  $\text{Li}_2\text{SeO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$  durch den gleichen Autor, die fünf Jahre später veröffentlicht wurden [117]. Das IR-Spektrum weist im für Kristallwasser typischen OH-Streckschwingungsbereich keine Banden auf. Die Zusammensetzung wird von den Autoren mit  $\text{Li}_2(\text{OH})(\text{HSeO}_3)$  angegeben, was aber mit den schwingungsspektroskopischen Daten nicht vereinbar ist. Das hier beschriebene  $\text{Li}_2\text{SeO}_3 \cdot \frac{3}{4}\text{H}_2\text{O}$  ist demzufolge das erste strukturechemisch charakterisierte, neutrale *quasi*-binäre Lithiumoxoselenat(IV).

#### 4.1.1 Präparation

Dreißig Milliliter einer 10%igen, frisch dargestellten Lithiumoxoselenat(IV)-Lösung werden mit 30 ml einer gesättigten Lithiumchlorid-Lösung und nachfolgend mit einer 10%igen Kupferacetat-Dihydrat-Lösung (30 ml) vorsichtig überschichtet und schräg in ein auf  $T = 373$  K temperiertes Ölbad eingebracht. Nach ca. zwei Wochen bilden sich duktile transparente Einkristalle (Platten, vgl. Abbildung 4.1) von  $\text{Li}_2\text{SeO}_3 \cdot \frac{3}{4}\text{H}_2\text{O}$  mit Kantenlängen von ca. 0.3 mm, sowie grüne Einkristalle von  $\text{CuSeO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  (oP42, Chalkomenit) im Verhältnis  $\sim 1:4$ . Die Kristalle wurden abgesaugt, mit Wasser und Ethanol gewaschen und über Sicapent im Exsikkator getrocknet. Durch halbquantitative EDX-Analyse (Abbildung 4.1) konnte Selen nachgewiesen werden, während der Nachweis von Lithium flammenspektroskopisch

(Rotemission) erfolgte. Anzeichen auf Verunreinigungen lagen nicht vor. Das Produkt ist hydrolyse- und oxydationsbeständig.

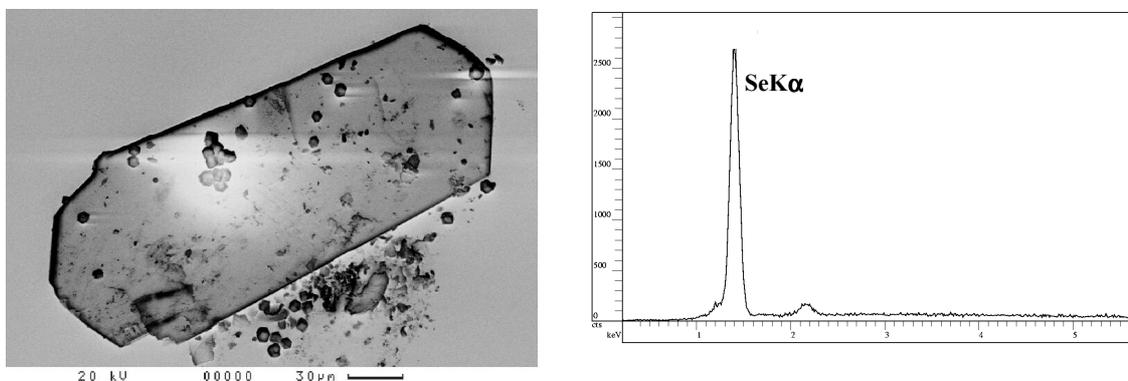


Abbildung 4.1: Rasterelektronenmikroskopische Aufnahme eines plättchenförmigen Einkristalls von  $\text{Li}_2\text{SeO}_3 \cdot \frac{3}{4}\text{H}_2\text{O}$  (links, Skalierung siehe rechts unten) und EDX-Spektrum (rechts).

## 4.1.2 Thermoanalytische Untersuchungen

### 4.1.2.1 DSC-Untersuchungen

Tieftemperatur-DSC-Untersuchungen im Temperaturintervall  $173 \leq T/\text{K} \leq 295$  an einer frisch gemörserten Probe von  $\text{Li}_2\text{SeO}_3 \cdot \frac{3}{4}\text{H}_2\text{O}$  ergaben keinen Hinweis auf das Vorliegen einer fest-fest-Phasenumwandlung.

### 4.1.2.2 TG/DTA-Untersuchungen

Die thermogravimetrischen und differenzthermoanalytischen Untersuchungen einer frisch gemörserten Probe von  $\text{Li}_2\text{SeO}_3 \cdot \frac{3}{4}\text{H}_2\text{O}$  unter Stickstoffatmosphäre zeigen im Bereich von 300 bis 520 K einen Massenverlust von  $\Delta m_{\text{rel.}} = -8.2\%$ , der mit zwei endothermen Effekten ( $T_{\text{Onset}} = 366 \text{ K}$ ,  $T_{\text{Max.}} = 377 \text{ K}$ , sowie  $T_{\text{Onset}} = 438 \text{ K}$ ,  $T_{\text{Max.}} = 497 \text{ K}$ , vgl. Abbildung 4.2) einhergeht. Der Massenverlust von insgesamt  $\Delta m_{\text{rel.}} = -8.2\%$  entspricht innerhalb der Fehlergrenzen ( $\Delta m_{\text{rel.}}/\Delta m_{\text{theo.}} = 6.33\%$ ) der Abgabe von  $\frac{3}{4}$  Molekülen  $\text{H}_2\text{O}$  pro Formelumsatz. Die Entwässerung ist irreversibel und erfolgt in zwei Stufen: Im ersten Schritt werden zwischen 346 und 430 K pro Formelumsatz  $\frac{1}{4}$  der Kristallwassermoleküle abgegeben, während im zweiten Reaktionsschritt zwischen 438 und 520 K die Probe vollständig entwässert. Versuche, das Zwischenprodukt durch Abbruch bei 440 K zu isolieren, führten zu einer

voluminösen, porösen Masse ähnlich einer erstarrten Schmelze, welche sich röntgenamorph verhielt.

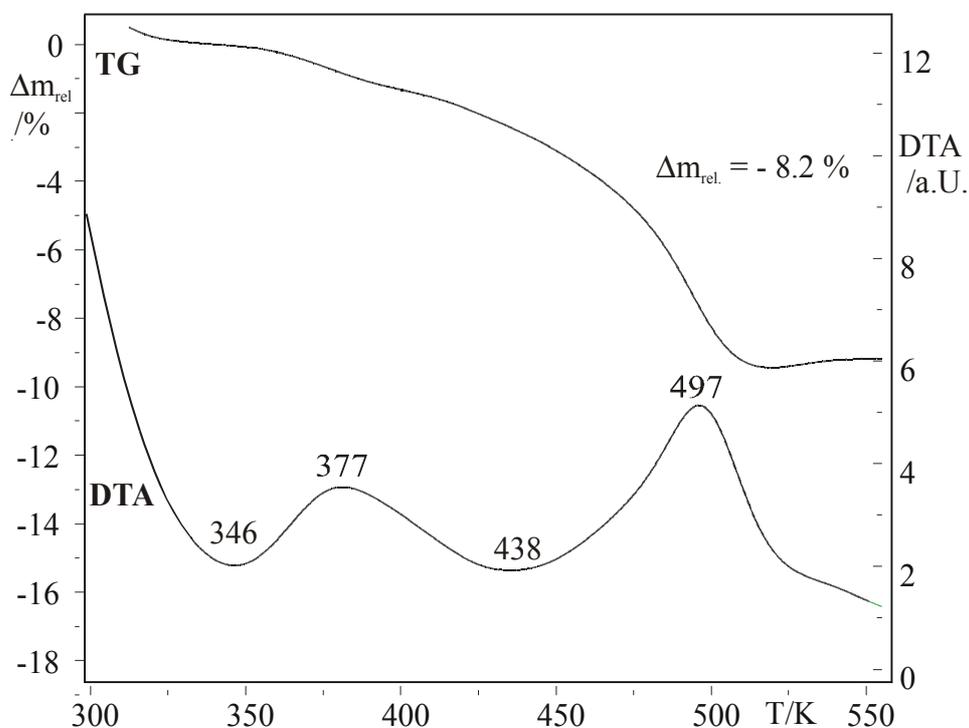


Abbildung 4.2: Thermische Zersetzung von  $\text{Li}_2\text{SeO}_3 \cdot \frac{3}{4}\text{H}_2\text{O}$  (Aufheizrate 10 K/min, Temperaturen in K).

Die irreversible Entwässerung von  $\text{Li}_2\text{SeO}_3 \cdot \frac{3}{4}\text{H}_2\text{O}$  verläuft zweistufig gemäß:



Ob die Entwässerung über  $\text{Li}_2\text{SeO}_3 \cdot \frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$  als echte, metastabile Zwischenstufe verläuft, lässt sich nicht eindeutig belegen. Auszuschließen ist jedoch eine Entwässerung über das von Kushlina als Dehydrationsprodukt von  $\text{Li}_2\text{SeO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$  beschriebene  $\text{Li}_2\text{SeO}_3 \cdot \frac{1}{4}\text{H}_2\text{O}$  [116], dessen Pulverdiffraktogramm große Ähnlichkeit zu dem des hier beschriebenen  $\text{Li}_2\text{SeO}_3 \cdot \frac{3}{4}\text{H}_2\text{O}$  aufweist. Es könnte sich bei dem dort beschriebenen  $\text{Li}_2\text{SeO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$  also tatsächlich um ein falsch charakterisiertes  $\text{Li}_2\text{SeO}_3 \cdot \frac{3}{2}\text{H}_2\text{O}$  handeln.

### 4.1.3 Schwingungsspektroskopische Untersuchungen

#### 4.1.3.1 Schwingungsabzählung

$\text{Li}_2\text{SeO}_3 \cdot 3/4\text{H}_2\text{O}$  kristallisiert in der Raumgruppe  $C2/c$  bzw.  $C_{2h}^6$  ( $mC132$ ,  $Z=8$ ) mit  $N = 66$  Atomen in der primitiven Elementarzelle. Mit Ausnahme des Atoms  $\text{Ow}2$  ( $4e$ , Lage-symmetrie 2) besetzen alle Atome allgemeine Lagen  $8f$  (1). Für die irreduzible Darstellung der optischen Moden ergibt sich nach der tabellarischen Methode:

$$\begin{array}{rcl}
 \Gamma_{\text{Tot.}} & : & 49 A_g \oplus 49 A_u \oplus 50 B_g \oplus 50 B_u \quad n_{\text{dim.}} = 198 \\
 - \Gamma_{\text{Transl.}} & : & \phantom{49 A_g \oplus} 1 A_u \oplus \phantom{50 B_g \oplus} 2 B_u \quad n_{\text{dim.}} = 3 \\
 \hline
 = \Gamma_{\text{Opt.}} & : & 49 A_g \oplus 48 A_u \oplus 50 B_g \oplus 48 B_u \quad n_{\text{dim.}} = 195
 \end{array}$$

Aus der Charaktertafel der Punktgruppe  $C_{2h}$  ist zu entnehmen, dass die ungeraden Rassen  $A_u$  und  $B_u$  IR-aktiv und die geraden Rassen  $A_g$  und  $B_g$  Raman-aktiv sind (Alternativverbot). In den IR-Spektren (FIR, MIR, NIR) sind demnach 96 Banden, in den Raman-Spektren 99 Banden zu erwarten.

#### 4.1.3.2 IR-Absorptionsspektren

Die IR-Absorptionsspektren einer Probe von  $\text{Li}_2\text{SeO}_3 \cdot 3/4\text{H}_2\text{O}$  bei 293, 223, 173 und 100 K (vgl. Abbildung 4.3) zeigen bei Tieftemperatur (100 K) die charakteristischen Absorptionsbanden folgender innerer Schwingungen:

- $\nu(\text{OH})$ -Moden der Kristallwassermoleküle zwischen  $3600$  und  $2900 \text{ cm}^{-1}$
- Kombinationsschwingungen  $\delta(\text{H}_2\text{O}) + \text{R}(\text{H}_2\text{O})$  zwischen  $2400$  und  $2280 \text{ cm}^{-1}$
- $\delta(\text{H}_2\text{O})$ -Moden der Kristallwassermoleküle im Bereich von  $1750$  bis  $1550 \text{ cm}^{-1}$
- $\nu_{\text{s/as}}(\text{SeO})$ -Moden von Oxoselenat(IV)-Anionen sowie Kristallwasserlibrationen  $\text{R}(\text{H}_2\text{O})$  zwischen  $1000$  und  $620 \text{ cm}^{-1}$
- $\delta_{\text{s/as}}(\text{SeO}_2)$ -Moden von Oxoselenat(IV)-Anionen im Bereich von  $580$  bis  $400 \text{ cm}^{-1}$

Die IR-Absorptionsspektren zeigen bei 293 K im Bereich der OH-Streckschwingungsbanden der Kristallwassermoleküle drei Banden, die bei 100 K in sechs Banden aufspalten und z.T. deutlich an Intensität gewinnen. Die  $\delta(\text{H}_2\text{O})$ -Banden bei  $1675 \text{ cm}^{-1}$  und  $1607 \text{ cm}^{-1}$

deuten auf zwei kristallographisch unabhängige Kristallwassermoleküle in der asymmetrischen Einheit.

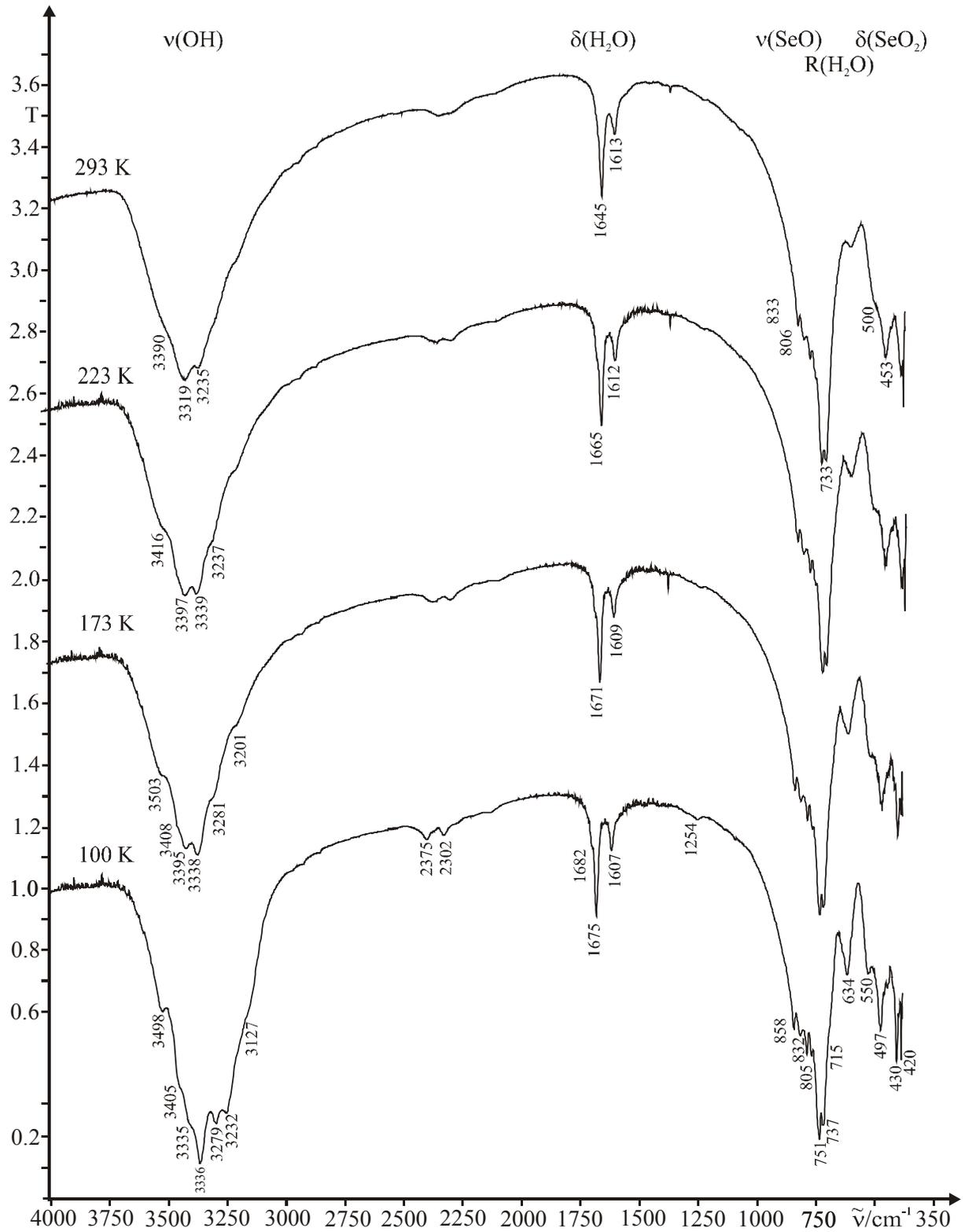


Abbildung 4.3: IR-Absorptionsspektren von  $\text{Li}_2\text{SeO}_3 \cdot \frac{3}{4}\text{H}_2\text{O}$  bei 293, 223, 173 und 100 K.

Die Lage der  $\nu(\text{OH})$ - bzw.  $\delta(\text{H}_2\text{O})$ -Banden lässt, in Übereinstimmung mit den Ergebnissen der röntgenographischen Untersuchungen (vgl. Kapitel 4.1.4), nach den etablierten Frequenz-Abstands-Korrelationen [80] auf schwache Wasserstoffbrücken schließen. Die schwachen Banden bei 2375 bzw. 2302  $\text{cm}^{-1}$  sind, wie häufig bei Oxoselenat(IV)-hydraten beobachtet wird, auf Kombinationsbanden ( $\delta(\text{H}_2\text{O}) + \nu(\text{H}_2\text{O})$ ) zurückzuführen und können demzufolge ebenfalls auf zwei kristallographisch unabhängige Kristallwassermoleküle deuten. Im Bereich der  $\nu(\text{SeO})$ -Streck- bzw.  $\delta(\text{SeO}_2)$ -Deformationsschwingungsbanden der Oxoselenat(IV)-Anionen kommt es zu deutlichen Aufspaltungen der Banden. Insbesondere im Bereich der Kristallwasserlibrationen gewinnt die Bande bei 634  $\text{cm}^{-1}$  deutlich an Intensität. Die große Zahl der in den TT-Absorptionsspektren aufgelösten Banden der Oxoselenat(IV)-Anionen deutet auf mehrere kristallographisch unabhängige  $\text{SeO}_3^{2-}$ -Anionen.

Versuche teildeuterte Proben von  $\text{Li}_2\text{SeO}_3 \cdot \frac{3}{4}\text{H}_2\text{O}$  herzustellen führten stets zu teildeuterten Proben von  $\text{CuSeO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ .

#### 4.1.3.3 FT-Raman-Spektrum

Das bei 100 K aufgenommene FT-Raman-Spektrum von  $\text{Li}_2\text{SeO}_3 \cdot \frac{3}{4}\text{H}_2\text{O}$  (vgl. Abbildung 4.4) zeigt im Bereich von 1000 bis 100  $\text{cm}^{-1}$  die charakteristischen  $\text{SeO}$ -Streck- ( $720 \leq \nu_{\text{SeO}}/\text{cm}^{-1} \leq 850$ ) und  $\text{SeO}_2$ -Deformationsschwingungsbanden ( $320 \leq \delta_{\text{OSeO}}/\text{cm}^{-1} \leq 480$ ) einer Oxoselenat(IV)-Verbindung, im langwelligen Spektralbereich unterhalb von  $\sim 250 \text{ cm}^{-1}$  treten Translationsgitterschwingungen auf, die nicht näher zugeordnet werden können. Die Banden bei 846 und 823  $\text{cm}^{-1}$  lassen sich  $\nu_1(\text{SeO})$ -Moden, die Banden bei 792, 750 und 728  $\text{cm}^{-1}$  den  $\nu_3(\text{SeO})$ -Moden zuordnen, was auf zwei kristallographisch unabhängige Oxoselenat(IV)-Anionen schließen lässt. Im Spektralbereich von 540 bis 290  $\text{cm}^{-1}$  treten etwa zehn Banden auf ( $\nu_2(\text{SeO}_2)$ - und  $\nu_4(\text{SeO}_2)$ -Moden), die auf Faktorgruppenaufspaltung bzw. Aufhebung der Entartung der  $\nu_4(\text{SeO}_2)$ -Moden zurückzuführen sind.

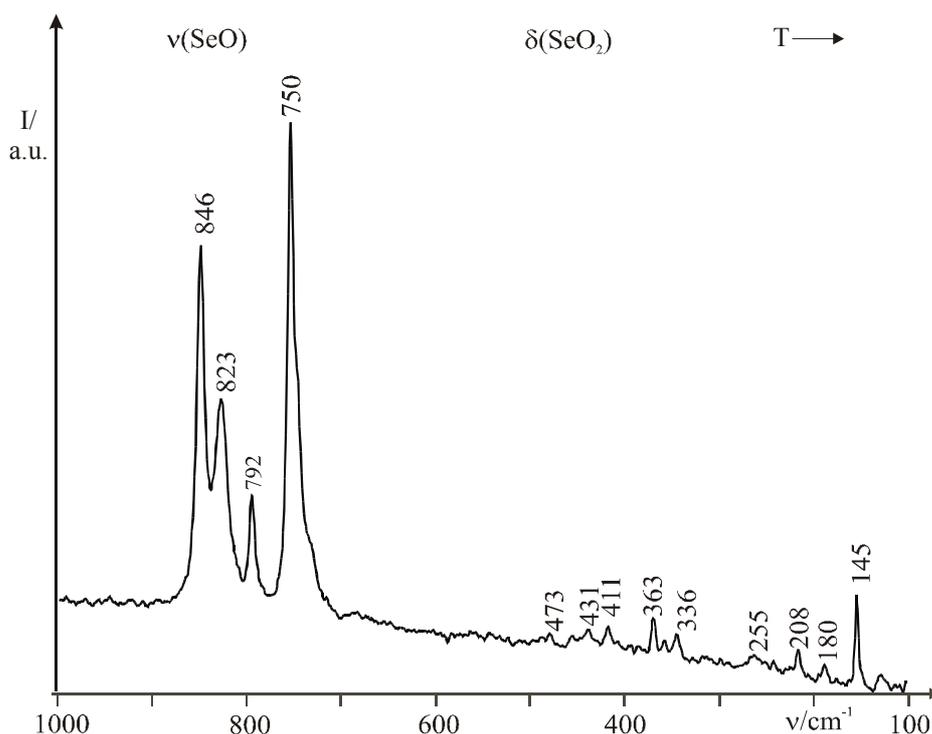


Abbildung 4.4: TT-FT-Raman-Spektrum von  $\text{Li}_2\text{SeO}_3 \cdot \frac{3}{4}\text{H}_2\text{O}$  bei 100 K.

#### 4.1.4 Röntgeneinkristallstrukturanalyse

Ein nach polarisationsmikroskopischen Voruntersuchungen geeigneter Einkristall von  $\text{Li}_2\text{SeO}_3 \cdot \frac{3}{4}\text{H}_2\text{O}$  wurde mit Apiezon auf einer Glaskapillare befestigt und mit dem Flächen-detektor-Einkreis-Diffraktometer STOE-IPDS mittels  $\phi$ -Scans (305 Aufnahmen,  $\Delta\phi = 1^\circ$ ) unter Verwendung monochromatisierter  $\text{MoK}\alpha$ -Strahlung bis  $2\Theta = 57.92^\circ$  vermessen. Die Intensitäten wurden für Lorentz-, Polarisations- und numerisch, anhand einer optimierten Flächenbeschreibung (7 Flächen) für Absorptionseffekte korrigiert. Die Reflexstatistik deutet auf das Vorliegen einer zentrosymmetrischen Raumgruppe, integrale und zonale Nichtauslöschungen der Art  $hkl$  mit  $h+k = 2n$  (C-Zentrierung) und  $h0l$  mit  $h+l = 2n$  ( $c \perp b$ ) deuten auf die Raumgruppen  $C2/c$  bzw.  $Cc$ . Das sowohl unter Anwendung direkter Methoden als auch mit der Patterson-Methode gefundene Strukturmodell wurde in der Raumgruppe  $C2/c$  mittels sukzessiver Fourier-Synthesen und Least-Squares-Verfahren (volle Matrix) unter Verwendung von Atomformfaktoren für neutrale Atome verfeinert. Nach Einführung anisotroper Auslenkungsparameter für die Schweratome konnten die Lagen aller Wasserstoffatome aus Differenz-Fourier-Karten ermittelt werden. Die isotropen Auslenkungsparameter der Wasserstoffatome wurden an das 1.5-fache der äquivalent isotropen Auslenkungsparameter des bindenden Kristallwasser-Sauerstoffatoms gekoppelt und konnten frei verfeinert werden.

Die Messparameter sowie das Ergebnis des letzten Verfeinerungszyklus sind in Tabelle 4.1 wiedergegeben. Die Lage- und äquivalent isotropen Auslenkungsparameter sowie die anisotropen Auslenkungsparameter sind im Anhang in den Tabellen 11.22 und 11.23 wiedergegeben. Die wesentlichen intra- und intermolekularen Abstände und Winkel sind in Tabelle 4.2 zusammengefasst.

Tabelle 4.1: Mess- und Verfeinerungsparameter für  $\text{Li}_2\text{SeO}_3 \cdot \frac{3}{4}\text{H}_2\text{O}$ 

Name	Tetra-(Lithium-oxoselenat(IV))-trihydrat		
Summenformel	$\text{Li}_2\text{SeO}_3 \cdot \frac{3}{4}\text{H}_2\text{O}$		
Molmasse / $\text{g} \cdot \text{mol}^{-1}$	309.71		
Temperatur /K	293(2)		
Wellenlänge /pm	71.073		
Kristallsystem, Raumgruppe, PS	monoklin, $C2/c$ , $mC132$		
Gerät	STOE-IPDS-Einkreis-Einkristalldiffraktometer		
Zahl der Aufnahmen	305		
$\phi$ -Inkrement / $^\circ$	1.0		
Absorptionskorrektur	numerisch (7 Flächen)		
Gitterkonstanten /pm / $^\circ$	a = 1865.1(3) $\alpha = 90$ b = 488.25(9) $\beta = 97.986(17)$ c = 1667.0(3) $\gamma = 90$		
Zellvolumen / $\text{nm}^3$	1.5033(4)		
Z, röntgen. Dichte / $\text{Mg} \cdot \text{m}^{-3}$	8, 2.737		
Absorptionskoeffizient / $\text{mm}^{-1}$	9.832		
F(000)	1152		
Kristallgröße / $\text{mm}^3$	0.3 · 0.22 · 0.11		
Messbereich ( $\Theta$ ) / $^\circ$	2.47 - 27.96		
Messbereich (H)	-24 $\leq$ h $\leq$ 24, -6 $\leq$ k $\leq$ 6, -21 $\leq$ l $\leq$ 21		
Reflexe gemessen / unique / signifikant	10445 / 1809 / 1512		
$R_{\text{int.}}$ , $R_\sigma$	0.0770, 0.0424		
Vollständigkeit bis $\Theta = 27.96^\circ$	99.6 %		
Verfeinerungsmethode	Least-squares (volle Matrix) gegen $F^2$		
Daten / Restraints / Parameter	1809 / 0 / 133		
$S(F^2)$	1.029		
Gütefaktoren (beob.)	$R1 = 0.0369$ , $wR2 = 0.0869$		
Gütefaktoren (gem.)	$R1 = 0.0435$ , $wR2 = 0.0896$		
$\Delta\rho_{\text{min.}}$ , $\Delta\rho_{\text{max.}}$ / $10^{-6} \text{e} \cdot \text{pm}^{-3}$	-1.07(3), 0.22(3)		

Tabelle 4.2: Ausgewählte Bindungslängen (/pm) und Winkel (/ $^\circ$ ) von  $\text{Li}_2\text{SeO}_3 \cdot \frac{3}{4}\text{H}_2\text{O}$ 

<b>LiO<sub>4</sub>-Tetraeder</b>			
Li1-O21 <sup>1</sup>	192.3(7)	Li3-O22 <sup>5</sup>	194.3(8)
Li1-O13 <sup>1</sup>	196.5(7)	Li3-O12 <sup>6</sup>	197.2(7)
Li1-O12 <sup>2</sup>	197.6(8)	Li3-O23 <sup>1</sup>	197.4(8)

Fortsetzung Tabelle 4.2:

Li1-O11	200.5(7)	Li3-O22	216.6(8)		
Li2-Ow1	192.0(9)	Li4-O22 <sup>5</sup>	195.8(7)		
Li2-O21	195.8(7)	Li4-O11	198.4(8)		
Li2-O23 <sup>1</sup>	197.1(8)	Li4-O13 <sup>2</sup>	199.0(7)		
Li2-O11	200.6(8)	Li4-O12 <sup>7</sup>	206.7(6)		
<b>SeO<sub>3</sub><sup>2-</sup>-Anionen</b>					
Se1-O11	169.8(3)	O11-Se1-O12	101.86(13)		
Se1-O12	170.3(3)	O11-Se1-O13	102.51(12)		
Se1-O13	170.7(3)	O12-Se1-O13	102.80(13)		
Se2-O21 <sup>1</sup>	167.3(3)	O21-Se2-O22	102.34(15)		
Se2-O22 <sup>1</sup>	170.5(3)	O21-Se2-O23	103.36(13)		
Se2-O23 <sup>1</sup>	171.9(3)	O22-Se2-O23	100.99(14)		
<b>H-Brücken</b>		<b>d(O-H)</b>	<b>d(H...O)</b>	<b>d(O...O)</b>	<b>∠(OHO)</b>
Ow1-H11...O23 <sup>9</sup>		67(9)	219(9)	283.0(5)	159(9)
Ow1-H12...Ow2		78(8)	208(7)	284.0(5)	164(7)
Ow2-H21...O13 <sup>10</sup>	2x	73(6)	230(7)	293.7(3)	146(6)

Symmetrieoperatoren:

- |                            |                            |                           |
|----------------------------|----------------------------|---------------------------|
| 1) $x, y-1, z$             | 2) $-x+1/2, y-1/2, -z+1/2$ | 3) $-x+1/2, -y+1/2, -z+1$ |
| 4) $x, y+1, z$             | 5) $-x+1/2, -y+3/2, -z+1$  | 6) $x, -y+1, z+1/2$       |
| 7) $-x+1/2, y+1/2, -z+1/2$ | 8) $x, -y+1, z-1/2$        | 9) $-x+1, -y+2, -z+1$     |
| 10) $-x+1, y-1, -z+1/2$    |                            |                           |

#### 4.1.5 Kristallstruktur

$\text{Li}_2\text{SeO}_3 \cdot 3/4\text{H}_2\text{O}$  (*m*C132,  $Z = 8$ ) kristallisiert monoklin in der Raumgruppe  $C2/c$  in einem neuen Schichtstrukturtyp. Das Atom Ow2 besetzt die spezielle Lage  $4e$  (2). Alle anderen Atome dagegen die allgemeine Lage  $8f$  (1). Die vier kristallographisch unterschiedlichen Lithium-Kationen Li1-Li4 sind (z.T. schwach verzerrt) tetraedrisch durch Oxoselenat(IV)-Sauerstoffatome, O<sub>Se</sub>, jeweils zwei verschiedener Oxoselenat(IV)-Gruppen sowie durch ein Kristallwassermolekül (Ow1 im Li(2)O<sub>3</sub>(H<sub>2</sub>O)-Tetraeder) mit Abständen  $192.0(9) \leq d(\text{Li-O})/\text{pm} \leq 216.6(8)$  koordiniert (vgl. Abbildung 4.5). Die beiden kristallographisch unterschiedlichen, trigonal-pyramidalen Oxoselenat(IV)-Anionen zeigen *pseudo-m*-Symmetrie mit Se-O-Abständen zwischen 167.3(3) und 171.9(3) pm (vgl. Abbildung 4.5). Die LiO<sub>4</sub>-Tetraeder sind über gemeinsame Ecken zu verzweigten, sesselförmigen Sechsringen verknüpft, wobei trimere Baugruppen [Li<sub>3</sub>O<sub>9</sub>] mit *pseudo-m*-Symmetrie gebildet werden (vgl. Abbildung 4.6), wie sie in cyclischen Metasilikaten, wie z.B. *Benitoit* BaTi[Si<sub>3</sub>O<sub>9</sub>] auftreten [74].

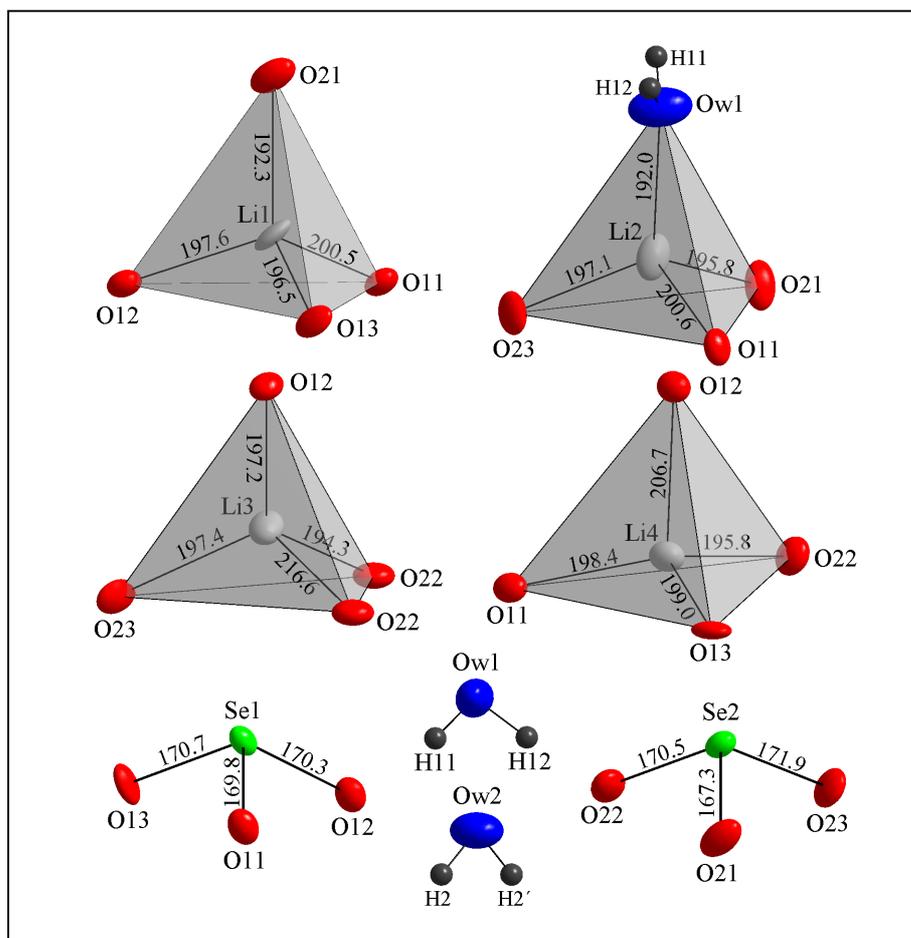


Abbildung 4.5: Koordinationspolyeder und molekulare Baueinheiten in  $\text{Li}_2\text{SeO}_3 \cdot \frac{3}{4}\text{H}_2\text{O}$  (Maßstab aller Abbildungen identisch, PDF  $\hat{=}$  50%, Abstände in pm).

Die  $[\text{Li}_3\text{O}_9]$ -Gruppen sind jedoch nicht isoliert, sondern bilden über drei gemeinsame Kanten *via* O12 und O22  $\text{Li}_8\text{O}_{20}$ -Baueinheiten, sogenannte *pseudo-Zweierketten* nach Liebau [93] (vgl. Abbildung 4.6), die über gemeinsame Ecken (O13) Stränge  $^1[\text{Li}_8\text{O}_{20}]$  in [001] bilden. Die Zweierketten sind über Ecken (O11) und Oxoselenat(IV)-Anionen zu Schichten  $^2[\text{Li}_4\text{Se}_4\text{O}_{14}]$  parallel (100) verknüpft (vgl. Abbildung 4.6). Diese Schichten sind über schwache Wasserstoffbrücken exostratialer sowie „freier“ Kristallwassermoleküle (Ow2) in [100] verknüpft.

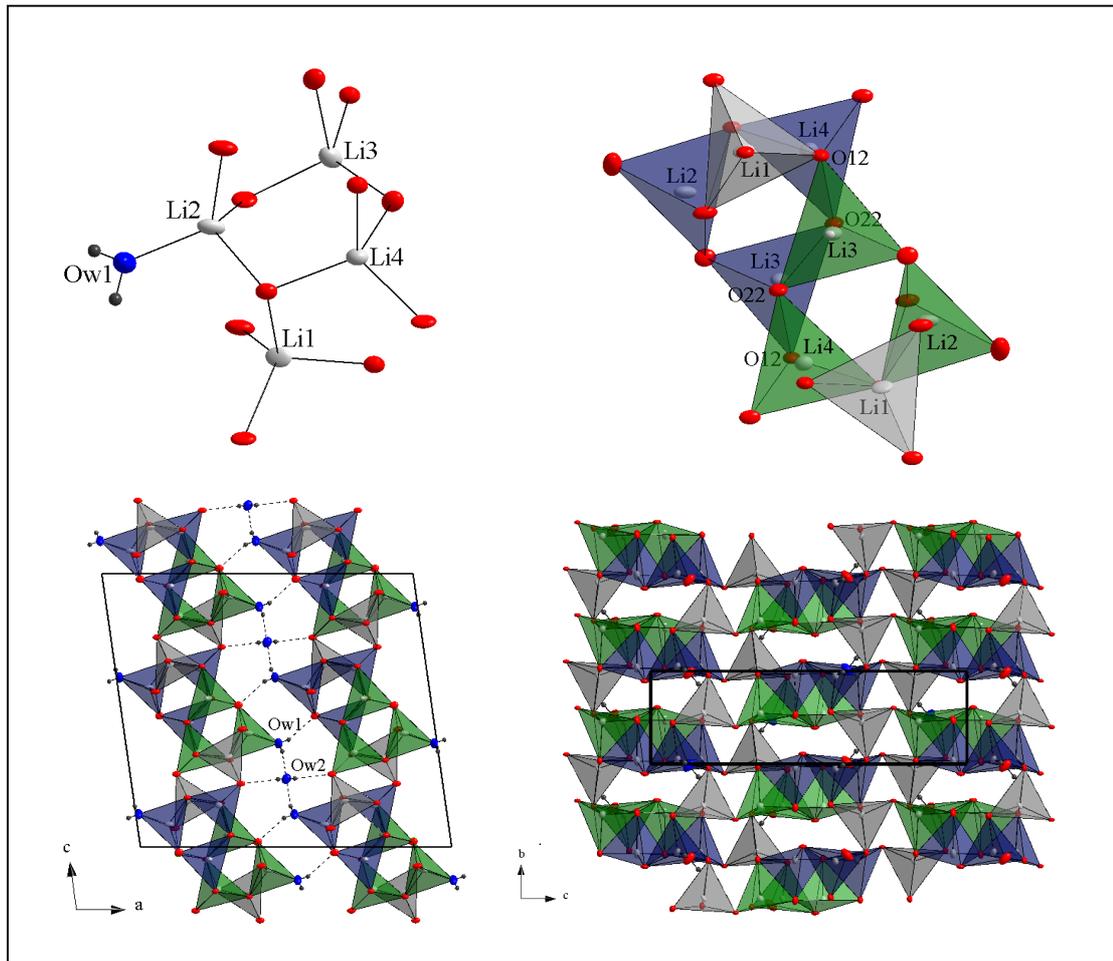


Abbildung 4.6:  $[\text{Si}_3\text{O}_9]^{6-}$ -analoge,  $\text{LiO}_4$ -verbrückte Trimere (links oben), die über gemeinsame Kanten zu  $[\text{Li}_8\text{O}_{20}]$ -Baugruppen verbunden sind (rechts oben). Über gemeinsame Ecken (O13) zu *pseudo*-Zweierketten entlang  $[001]$  verknüpfte  $[\text{Li}_8\text{O}_{20}]$ -Baugruppen (links unten) die über Ecken (O11) und Oxoselenat(IV)-Anionen zu Schichten  ${}^2_\infty[\text{Li}_4\text{Se}_4\text{O}_{14}]$  parallel  $(100)$  verknüpft sind (rechts unten, PDF  $\hat{=} 50\%$ , Selenatome nicht eingezeichnet).

#### 4.1.5.1 Wasserstoffbrückensystem und Anionenteilstruktur

In  $\text{Li}_2\text{SeO}_3 \cdot \frac{3}{4}\text{H}_2\text{O}$  liegen zwei kristallographisch unterschiedliche Kristallwassermoleküle vor (vgl. Abbildung 4.7). Ow1 ist metallkoordiniert ( $\text{LiO}_3(\text{H}_2\text{O})$ -Tetraeder) und weist eine trigonal-planare Konfiguration (Typ D, Klasse 1) auf. Ow2 liegt als „freies“ Kristallwassermolekül mit einer tetraedrischen Konfiguration (Typ E, Klasse 2) vor und dient ausschließlich, wie auch das exostratiale Kristallwasser-Sauerstoffatom Ow1, zur Verknüpfung der Schichten  ${}^2_\infty[\text{Li}_4\text{Se}_4\text{O}_{14}]$  in  $[100]$ . Hierbei werden gewinkelte, schwache Wasserstoffbrücken mit Abständen  $283.0(5) \leq d(\text{O} \cdots \text{O})/\text{pm} \leq 293.7(3)$  gebildet. Das Kristallwasser-Sauerstoff-

atom Ow1 zeigt die für diese Konfiguration typische, eindimensionale Auslenkungsanomalie der PDF senkrecht zur H-Brückenebene. Damit konnte erstmals auch für den Fall der Koordination eines KWM durch ein sehr kleines, niedriggeladenes Kation die strukturelle Instabilität von Kristallwassermolekülen nachgewiesen werden (vgl. insbesondere Kapitel 3.2 und 3.3). Das auf einer zweizähligen Achse liegende Kristallwassermolekül Ow2 ist stark verzerrt tetraedrisch von zwei Kristallwassermolekülen sowie zwei Oxoselenat(IV)-Anionen umgeben. Die dabei gebildeten tetraedrischen Einheiten  ${}^0_{\infty}[(\text{SeO}_3)_4(\text{H}_2\text{O})_3]$  sind säulenartig in (010) gepackt (vgl. Abbildung 4.7). Derartige, offene 0D Anionenteilstrukturen wurden bisher nur in den Kristallstrukturen der Drittelhydrate  $3\text{M}^{\text{II}}(\text{SeO}_3)\cdot\text{H}_2\text{O}$  ( $\text{M}^{\text{II}} = \text{Mg}, \text{Mn}, \text{Co}, \text{Ni}, \text{Zn}$ ) bzw.  $\text{M}_3^{\text{II}}\text{M}_2^{\text{III}}(\text{SeO}_3)_6\cdot 2\text{H}_2\text{O}$  ( $\text{M}^{\text{II}} = \text{Mg}, \text{Co}$ ;  $\text{M}^{\text{III}} = \text{Fe}$ ) gefunden (vgl. Kapitel 7).

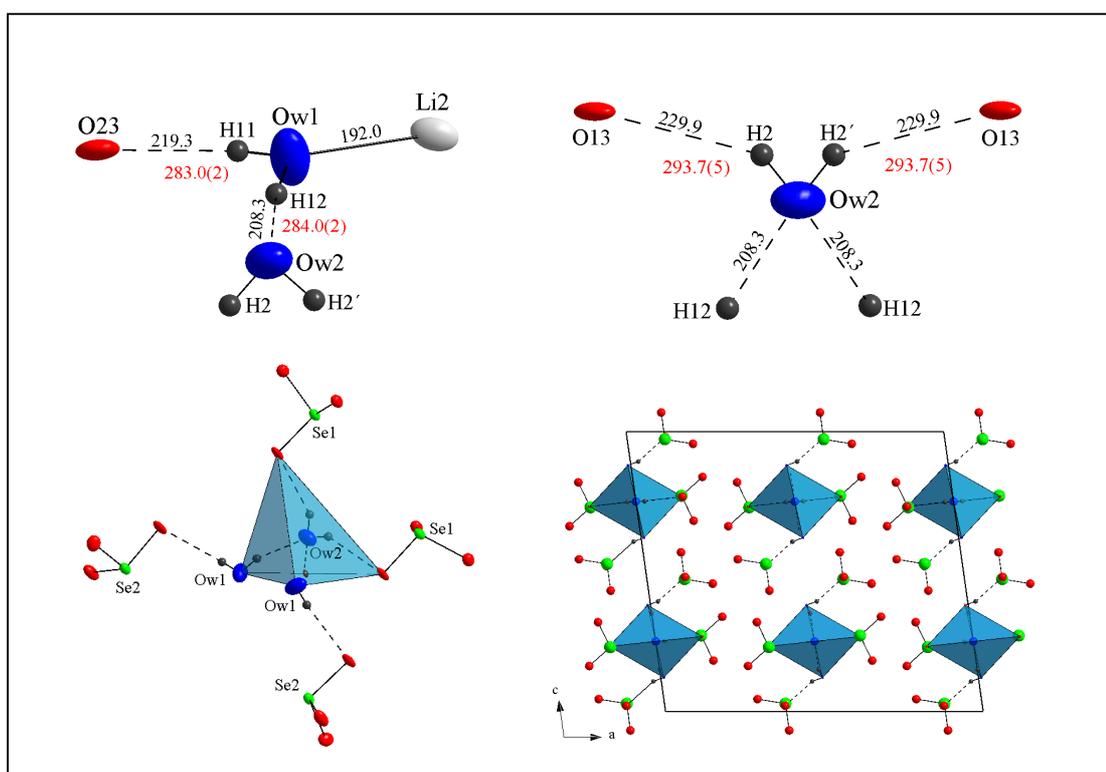


Abbildung 4.7: Umgebung der Kristallwassermoleküle Ow1 (links oben) und Ow2 (rechts oben) in  $\text{Li}_2\text{SeO}_3\cdot\frac{3}{4}\text{H}_2\text{O}$  sowie H-verbrückte tetraedrische 0D  ${}^0_{\infty}[(\text{SeO}_3)_4(\text{H}_2\text{O})_3]$ -Einheiten (links unten) und deren Packung in (010) (rechts unten, PDF  $\hat{=}$  50%).

## 4.2 Tetramanganoxoselenat(IV)-trihydrat

Die Kristallstrukturen der niederen *quasi*-binären Oxoselenat(IV)-hydrate sind bisher nur für das  $3/4$ -Hydrat  $4\text{CdSeO}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  [118] sowie die isotype Reihe der  $1/3$ -Hydrate  $3\text{M}^{\text{II}}\text{SeO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$  ( $\text{M}^{\text{II}} = \text{Mg}, \text{Mn}, \text{Co}, \text{Ni}, \text{Zn}$ ) [14, 15, 20, 119, 120] bekannt, in denen die bisher kürzesten H-Brücken bei neutralen Oxoselenat(IV)- bzw. Oxosalzhydraten mit O...O-Abständen bis 256 pm ( $3\text{NiSeO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ) auftreten [119, 120]. Das von Valkonen beschriebene  $4\text{CdSeO}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  ist zwar durch eine Röntgeneinkristallstrukturanalyse charakterisiert worden, es fehlt aber eine detaillierte Kristallstrukturbeschreibung. Da zusätzlich die Kristallwasser-Wasserstoffatomlagen nicht bestimmt wurden, ist insbesondere das Wasserstoffbrückensystem ungeklärt [118].

$4\text{MnSeO}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  wurde erstmals von U. Bäumer [20] beschrieben, jedoch als wasserfreies Oxoselenat(IV) identifiziert. Bei Versuchen zur Darstellung *quasi*-ternärer Oxoselenate(IV) konnte im Rahmen dieser Arbeit Tetramanganoxoselenat(IV)-trihydrat erstmals phasenrein und einkristallin dargestellt werden. Darüber hinaus gelang M. Wagener [19] der experimentelle Nachweis, dass  $4\text{MnSeO}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  im Temperaturbereich von ca. 313-373 K die thermodynamisch stabile Verbindung im System  $\text{MnO}-\text{SeO}_2-\text{H}_2\text{O}$  ist. Sowohl  $\alpha\text{-MnSeO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ , als auch  $\text{MnSeO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ , und wahrscheinlich auch  $\beta\text{-MnSeO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ , entwässern *in situ* zu dieser thermodynamisch stabilen Verbindung (siehe Kapitel 4.3). Aufgrund der strukturellen Ähnlichkeiten der o.g. Verbindungen könnte dies auf eine topotaktische Phasenumwandlung hindeuten, wie sie ähnlich schon von K. Unterderweide für  $\text{Ca}(\text{HSeO}_3)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$  postuliert wurde [15].

M. Wagener gelang darüber hinaus erstmals die Darstellung mikrokristalliner Proben von zu  $4\text{CdSeO}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  isotypem  $4\text{CoSeO}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  [19]. K. Boldt beobachtete bei der pulverröntgenographischen Untersuchung des Entwässerungsverhaltens der *quasi*-binären Oxoselenat(IV)-dihydrate, dass die polymorphen  $\text{CuSeO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ -Modifikationen sowie ( $\alpha$ -) $\text{MnSeO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  über niedere, pulverröntgenographisch nicht näher identifizierbare, Hydratstufen verläuft [14].

### 4.2.1 Präparation

Jeweils gleiche Volumina (30 ml) einer frisch dargestellten 0,5 molaren  $\text{K}_2\text{SeO}_3$ -Lösung (pH 3 - 4), einer gesättigten  $\text{M}^{\text{I}}\text{Cl}$ -Lösung ( $\text{M}^{\text{I}} = \text{Li}, \text{K}, \text{Na}$ ) und einer 10%igen  $\text{MnCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ -Lösung werden in einem 100 ml-Reagenzglas vorsichtig überschichtet. Die resultierende farblose Lösung wird nun bei 373 K nach Arend kristallisiert [38, 39]. Nach einem Tag setzen sich tiefrosafarbene Kristalle am Boden des Reagenzglases ab. Nach einer Kristallisationszeit

von i.d.R. 4 Wochen wird das Produkt filtriert, mit Wasser und Ethanol gewaschen und über Sicapent im Exsikkator drei Tage getrocknet. Eine alternative Präparationsvorschrift durch Überschichtung und Diffusion bei Raumtemperatur ist in [19] angegeben. Das resultierende, einkristalline Produkt fällt in Form stark verwachsener, duktiler Kristallnadeln mit Kantenlängen bis zu 2 mm an und ist oxydations- und hydrolysebeständig.

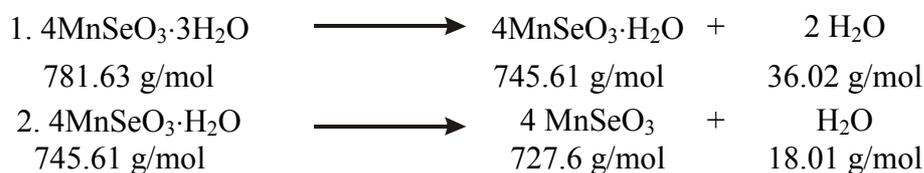
## 4.2.2 Thermoanalytische Untersuchungen

### 4.2.2.1 DSC-Untersuchung

Im untersuchten Temperaturintervall  $173 \leq T/K \leq 295$  wurden keine thermischen Effekte beobachtet, die auf eine fest-fest-Phasenumwandlung hindeuten können.

### 4.2.2.2 TG/-DTA-Untersuchung

Das Thermogramm einer frisch gemörsterten Probe von  $4\text{MnSeO}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  zeigt im Temperaturbereich von 500 bis 620 K einen kontinuierlichen Masseverlust von  $\Delta m_{\text{rel.}} = -6.34\%$  (vgl. Abbildung 4.8). Die simultan durchgeführte DTA-Untersuchung deutet auf einen zwei-stufigen, endothermen Reaktionsverlauf, der im ersten Schritt bei 500 K einsetzt, ein Maximum bei  $T = 522$  durchläuft und bei 550 K abgeschlossen ist. Der beobachtete Masseverlust von  $\Delta m_{\text{exp.}} = -4.18\%$  entspricht innerhalb der Fehlergrenzen ( $\Delta m_{\text{exp.}}/\Delta m_{\text{theo.}} = 9.28\%$ ) der Abgabe von zwei Molekülen Wasser pro Formeleinheit. Im zweiten, endothermen Reaktionsschritt (Maximum bei 579 K,  $T_{\text{offset}} = 613$  K) mit einem Massenverlust von  $\Delta m_{\text{exp.}} = -2.16\%$  wird ein weiteres Kristallwassermolekül pro Formelumsatz abgegeben ( $\Delta m_{\text{exp.}}/\Delta m_{\text{theo.}} = 6.3\%$ ). Die Entwässerung von  $4\text{MnSeO}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  verläuft demzufolge gemäß:



Die Abkühlkurve gibt keinerlei Hinweis auf einen reversiblen Verlauf dieser Entwässerung, die Beobachtung von K. Boldt bzgl. der Rehydratation von  $\text{MnSeO}_3$  zu  $\text{MnSeO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  [14] konnte weder schwingungsspektroskopisch noch pulverdiffraktometrisch bestätigt werden.

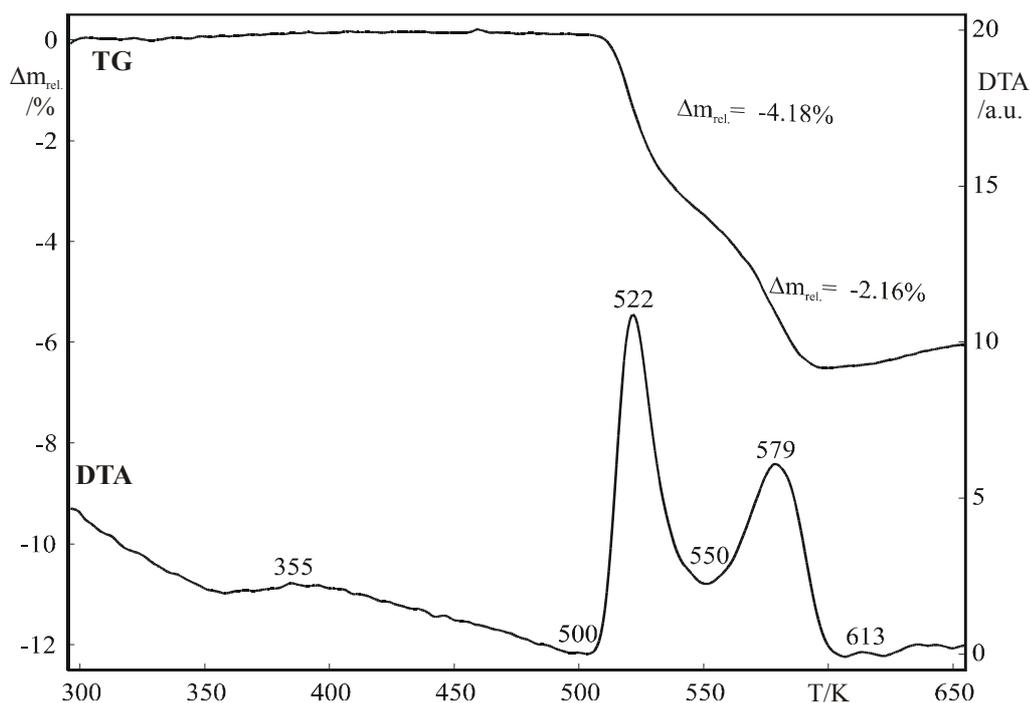


Abbildung 4.8: Thermische Zersetzung von  $4\text{MnSeO}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  (Aufheizrate 10 K/min, Temperaturen in K).

## 4.2.3 Schwingungsspektroskopische Untersuchungen

### 4.2.3.1 Schwingungsabzählung

$4\text{MnSeO}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  kristallisiert monoklin in der Raumgruppe  $P2_1$  bzw.  $C_2^2$  ( $mP58$ ,  $Z = 2$ ) mit  $N = 58$  Atomen in der primitiven Elementarzelle. Alle Atome besetzen allgemeine Lagen  $2a$  (1). Für die irreduzible Darstellung der optischen Moden ergibt sich nach der tabellarischen Methode:

$$\begin{array}{rcl}
 \Gamma_{\text{Tot.}} & : & 87 \text{ A } \oplus \quad 87 \text{ B } \quad n_{\text{dim.}} = 174 \\
 - \Gamma_{\text{Transl.}} & : & \quad \text{A } \oplus \quad \quad 2 \text{ B } \quad n_{\text{dim.}} = 3 \\
 \hline
 = \Gamma_{\text{Opt.}} & : & 86 \text{ A } \oplus \quad 85 \text{ B } \quad n_{\text{dim.}} = 171
 \end{array}$$

Aus der Charaktertafel der Punktgruppe  $C_2$  ist zu entnehmen, dass alle Rassen IR- als auch Raman-aktiv sind.

#### 4.2.3.2 IR-Absorptionsspektren

Die IR-Absorptionsspektren einer isotopenverdünnten Probe (fünf Volumenprozent D<sub>2</sub>O) von 4MnSeO<sub>3</sub>·3H<sub>2</sub>O bei 100 und 293 K (vgl. Abbildung 4.9) zeigen bei Tieftemperatur die charakteristischen Absorptionsbanden folgender innerer Schwingungen:

- $\nu(\text{OH})$ -Moden der Kristallwassermoleküle zwischen 3500 und 2850 cm<sup>-1</sup>
- Kombinationsschwingungen und/oder Obertöne um 2700 und 2320 bis 1850 cm<sup>-1</sup>
- Entkoppelte  $\nu(\text{OD})$ -Moden matrixisolierter HDO-Moleküle zwischen 2580 und 2400 cm<sup>-1</sup>
- $\delta(\text{H}_2\text{O})$ -Moden der Kristallwassermoleküle im Bereich von 1680 bis 1550 cm<sup>-1</sup>
- Entkoppelte  $\delta(\text{HDO})$ -Moden matrixisolierter HDO-Moleküle zwischen 1390 und 1300 cm<sup>-1</sup>
- Kombinationsschwingungen und/oder Obertöne zwischen 1250 und 1100 cm<sup>-1</sup>
- $\nu_{\text{s/as}}(\text{SeO})$  von Oxoselenat(IV)-Anionen zwischen 1000 und 550 cm<sup>-1</sup>
- $\delta_{\text{s/as}}(\text{SeO}_2)$ -Moden von Oxoselenat(IV)-Anionen,  $\nu(\text{MnO})$ -Moden oder Librationen  $R(\text{H}_2\text{O})$  der Kristallwassermoleküle im Bereich von 550 bis 400 cm<sup>-1</sup>.

Die IR-Absorptionsspektren zeigen bei 100 K im Bereich der OH-Streckschwingungen,  $\nu(\text{OH})$ , der Kristallwassermoleküle ein breites Multibandensystem aus sechs Banden. Im Bereich der  $\delta(\text{H}_2\text{O})$ -Moden sind drei Banden zu beobachten, was auf drei kristallographisch unabhängige Kristallwassermoleküle in der asymmetrischen Einheit schließen lässt. Die Lagen der  $\nu(\text{OH})$ - bzw.  $\delta(\text{H}_2\text{O})$ -Banden lassen nach den etablierten Frequenz-Abstand-Korrelationen [80], in Übereinstimmung mit den Ergebnissen der röntgenographischen Untersuchungen (vgl. Kapitel 4.2.4), auf schwache bis starke Wasserstoffbrücken schließen. Im Bereich der entkoppelten OD-Streckschwingungen matrixisolierter HDO-Moleküle können nur zwei Banden (2561 und 2477 cm<sup>-1</sup>) aufgelöst werden, im Bereich der HDO-Deformationsschwingungen treten ebenfalls nur zwei Banden auf. Dies steht im Widerspruch zu den Ergebnissen der röntgenographischen Untersuchungen (Kapitel 4.2.4), nach denen drei kristallographisch unabhängige Kristallwassermoleküle vorliegen. Der H/D-Isotopenshift von 1.25 bis 1.28 deutet ebenfalls auf mittelstarke Wasserstoffbrücken. Problematisch sind die sowohl im  $\nu(\text{OD})$ - als auch  $\delta(\text{HDO})$ -Absorptionsbereich auftretenden Modulationen bzw. Überlagerungen mit Kombinationsbanden bzw. Obertönen (vgl. Abbildung 4.9). Eine Zuordnung der OD-Streckschwingungen zu den röntgenographisch bestimmten O···O-Abständen ist daher nicht möglich. Die Banden bei 2310 und 2190 cm<sup>-1</sup> sind Kombinationsbanden

( $\delta(\text{H}_2\text{O}) + \text{R}(\text{H}_2\text{O})$ ) zuzuordnen, die Bande bei  $1886 \text{ cm}^{-1}$  einem Oberton  $2\nu_1(\text{SeO})$ . Im Bereich der SeO-Streckschwingungen der Oxoselenat(IV)-Anionen kommt es zu einer Aufspaltung der Banden in zwei Bereiche: Insbesondere die Banden bei  $958$  und  $948 \text{ cm}^{-1}$  sind für SeO-Streckschwingungen von Oxoselenat(IV)-Anionen ungewöhnlich hochfrequent. Die große Zahl der Banden deutet auf mehrere kristallographisch unterschiedliche Oxoselenat(IV)-Anionen in der asymmetrischen Einheit.

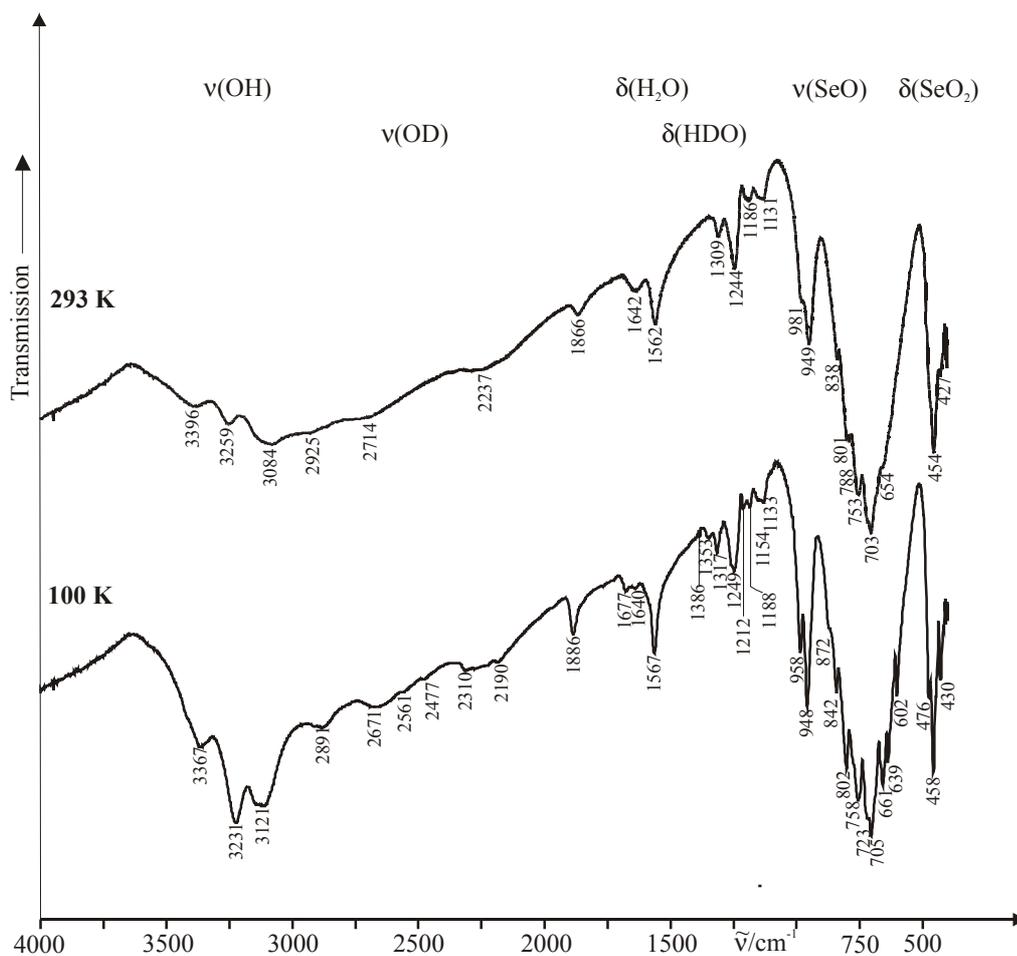
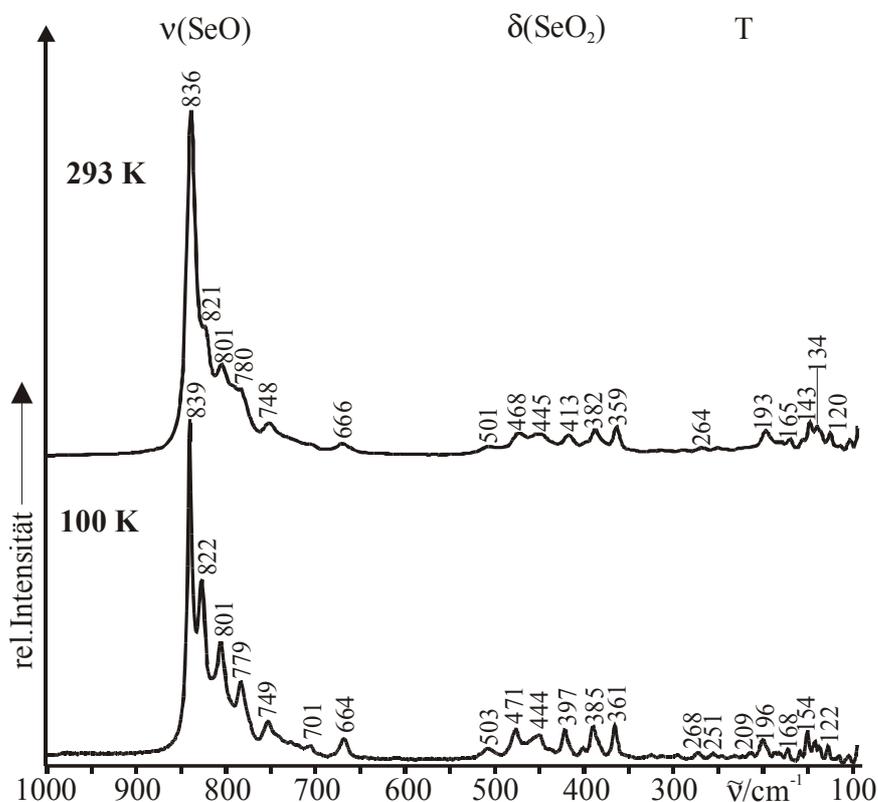


Abbildung 4.9: IR-Absorptionsspektren einer isotopenverdünnten Probe ( $5 \text{ Vol.-% D}_2\text{O}$ ) von  $4\text{MnSeO}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  bei  $293$  und  $100 \text{ K}$ .

## 4.2.3.3 FT-Raman-Spektren

Die bei 293 und 100 K aufgenommenen FT-Raman-Spektren von  $4\text{MnSeO}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  (vgl. Abbildung 4.10) zeigen im Bereich von  $1000$  bis  $100\text{ cm}^{-1}$  die charakteristischen SeO-Streckschwingungs- ( $660 \leq \nu_{\text{SeO}}/\text{cm}^{-1} \leq 850$ ) und  $\text{SeO}_2$ -Deformationsschwingungsbanden ( $350 \leq \delta_{\text{OSeO}}/\text{cm}^{-1} \leq 510$ ) einer Oxoselenat(IV)-Verbindung. Im langwelligen Spektralbereich unterhalb von  $\sim 280\text{ cm}^{-1}$  treten Translationsgitterschwingungen auf, die nicht näher zugeordnet werden können. Im Bereich der symmetrischen SeO-Streckschwingungen ( $\nu_1(\text{SeO})$ -Moden) sind bei 100 K vier Banden ( $839, 822, 801$  und  $779\text{ cm}^{-1}$ ) aufgelöst, die Banden bei  $779, 701$  und  $664\text{ cm}^{-1}$  sind asymmetrischen SeO-Streckschwingungen ( $\nu_3(\text{SeO})$ -Moden) zuzuordnen. Im Bereich von  $510$  bis  $350\text{ cm}^{-1}$  können sieben Banden aufgelöst werden, die den symmetrischen bzw. asymmetrischen  $\text{SeO}_2$ -Deformationsschwingungen ( $\nu_2(\text{SeO}_2)$ - bzw.  $\nu_4(\text{SeO}_2)$ - Moden) der Oxoselenat(IV)-Anionen zuzuordnen sind. Dies lässt auf vier kristallographisch unabhängige Oxoselenat(IV)-Anionen schließen. Anzeichen auf Davydov-Aufspaltung liegen nicht vor.

Abbildung 4.10: FT-Raman-Spektren von  $4\text{MnSeO}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  bei 293 und 100 K.

#### 4.2.4 Röntgeneinkristallstrukturanalyse

Polarisationsmikroskopische Voruntersuchungen, wie auch parallel von M. Wagener durchgeführte rasterelektronenmikroskopische Untersuchungen [19], zeigten starke Verwachsungen der nadelförmigen, duktilen Kristalle von  $4\text{MnSeO}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ . Einkristallstrukturuntersuchungen mit dem Vierkreisdiffraktometer CAD 4 zeigten radial zur Ewald-Kugel ( $\omega$ - $2\theta$ -Plot) bei einigen Reflexen (4 0 0, 5 2 1, 0 0 6 etc.) deutliche Doppelmaxima. Aufgrund der besseren Möglichkeit der Trennung nicht-meroeдрischer Kristalle erfolgte die Bestimmung des intensitätsgewichteten reziproken Gitters auf dem Flächendetektor-Einkreis-Diffraktometer STOE-IPDS mit Graphit-monochromatisierter  $\text{MoK}\alpha$ -Strahlung bis  $2\Theta = 62.18^\circ$  (181 Bilder,  $\Delta\phi = 2^\circ$ ). Dabei konnte eine nicht-meroeдрische Verzwilligung mit um ca.  $5^\circ$ -verdrehten, etwa gleich großen Individuen festgestellt werden (vgl. Tabelle 4.3).

Tabelle 4.3 : Intensitäts- und Reflexverteilung sowie Orientierungsmatrizen der nicht-meroeдрischen Zwillingsdomänen von  $4\text{MnSeO}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$

<b>Individuum 1</b>	<b>Individuum 2</b>
6930 Reflexe	6912 Reflexe
mittlere Intensität: 16453.4	mittlere Intensität: 16128.2
Orientierungsmatrix/ $\text{\AA}^{-1}$ :	Orientierungsmatrix/ $\text{\AA}^{-1}$ :
$\begin{pmatrix} 0.03180 & 0.02891 & 0.10795 \\ 0.01274 & 0.11049 & -0.02329 \\ -0.11610 & 0.01989 & -0.02604 \end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix} -0.11730 & -0.02870 & -0.04135 \\ 0.02787 & -0.11055 & -0.00824 \\ 0.14586 & -0.01955 & 0.10504 \end{pmatrix}$

Die Intensitätsdaten wurden für Lorentz- und Polarisierungseffekte korrigiert. Eine anhand einer optimierten Flächenbeschreibung durchgeführte numerische Korrektur für Absorptionseffekte ergab aufgrund des nadelförmigen Habitus keine signifikant besseren Gütefaktoren. Die Reflexstatistik deutete nicht eindeutig auf das Vorliegen einer zentrosymmetrischen bzw. azentrischen Raumgruppe (siehe  $N(Z)$ -Test, Abbildung 4.11).

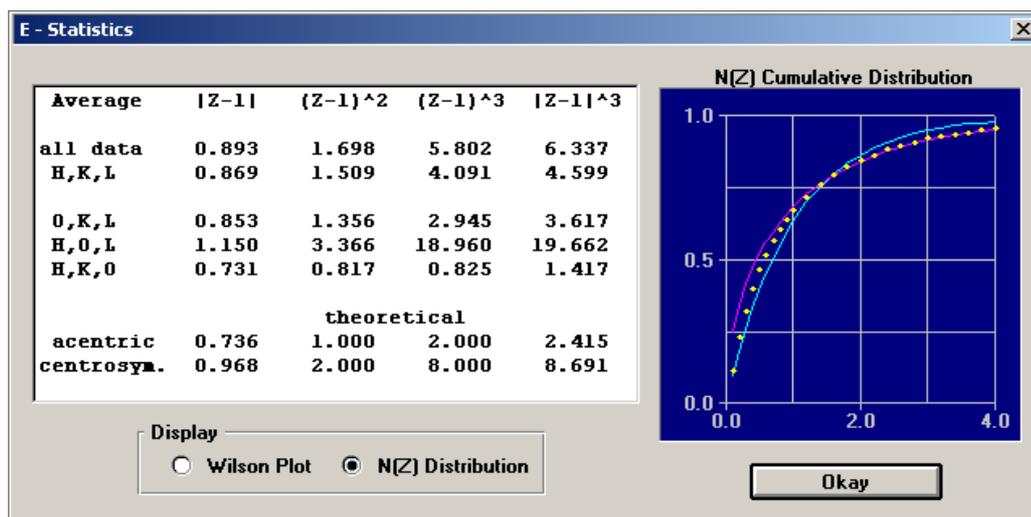


Abbildung 4.11: Ergebnis des N(Z)-Tests (Programm XRed, [60]) für  $4\text{MnSeO}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  (Screenshot des Programms XRed [60]).

Serielle Nichtauslöschungen der Art  $0k0$  mit  $k = 2n$  ( $2_1 \parallel b$ ) deuten auf die Raumgruppen  $P2_1$  bzw.  $P2_1/m$ . Die Lösung der Kristallstruktur erfolgte in der Raumgruppe  $P2_1$  anhand der Intensitätsdaten von Individuum 2 (vgl. Tabelle 4.3). Die Lagen der Schweratome Mn und Se konnten dabei sowohl mit direkten Methoden als auch nach der Pattersonmethode gefunden werden. Das anfängliche Strukturmodell wurde mittels sukzessiver Fourier-Synthesen und Least-Squares-Verfahren (volle Matrix) unter Verwendung von Atomformfaktoren für neutrale Atome verfeinert. Nach Einführung anisotroper Auslenkungsparameter für die Schweratome konnten die Lagen aller Wasserstoffatome aus Differenz-Fourier-Karten ermittelt werden. Die isotropen Auslenkungsparameter der Wasserstoffatome wurden an das 1.5-fache der äquivalent isotropen Auslenkungsparameter des bindenden Kristallwassermoleküls gekoppelt und der O-H-Bindungsabstand mit dem DFIX-Restraint [54] auf den Zielwert 92 pm fixiert. Die Sauerstoffatome O11-O43 mussten aufgrund z.T. negativer Auslenkungsparameter mit dem ISOR-Restraint [54] verfeinert werden. Die aufgrund der (partiellen) Koinzidenz verfälschten Daten weisen insgesamt leicht erhöhte Gütefaktoren und Restelektronendichten auf (vgl. Tabelle 4.4). Das Strukturmodell konvergierte bei einem Absolutstrukturparameter  $x = 0.35(2)$ . Aufgrund der polaren zweizähligen Schraubenachse sind zwei energetisch identische Orientierungen möglich. In der Näherung des idealen Mosaikkristalls bestehen dabei keine Kopplungen zwischen unterschiedlichen Kristalliten, so dass die zwei möglichen, einander inversionssymmetrischen Orientierungen im Falle eines racemischen Zwillings mit gleicher Wahrscheinlichkeit, und daher auch mit gleicher Häufigkeit, verwirk-

licht werden können. Im vorliegenden Fall konvergierte das Strukturmodell bei  $x = 0.35(2)$  was auf einen geringen Volumenanteil eines Inversionszwillings deutet. Daher wurde dieser Volumenanteil als Parameter in eine entsprechende Verfeinerung als Inversionszwillings aufgenommen.

Die Messparameter sowie das Ergebnis des letzten Verfeinerungszyklus sind in Tabelle 4.4 aufgeführt. Lage- und äquivalent isotrope Auslenkungsparameter sowie die anisotropen Auslenkungsparameter sind im Anhang, Tabellen 11.24 und 11.25, wiedergegeben. Die wesentlichen Bindungslängen und -abstände sind in Tabelle 4.5 aufgeführt.

Tabelle 4.4: Mess- und Verfeinerungsparameter für  $4\text{MnSeO}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 

Name	Tetramanganoxoselenat(IV)-trihydrat
Summenformel	$4\text{MnSeO}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$
Molmasse / $\text{g} \cdot \text{mol}^{-1}$	781.65
Temperatur /K	293(2)
Wellenlänge / $\mu\text{m}$	71.073
Gerät	STOE-IPDS-Einkreis-Einkristalldiffraktometer
Zahl der Aufnahmen	181
$\phi$ -Inkrement / $^\circ$	2
Kristallsystem, Raumgruppe, PS	monoklin, $P2_1$ , $mP58$
Gitterkonstanten / $\mu\text{m}$ , / $^\circ$	$a = 902.8(2)$ $b = 862.4(2)$ $\beta = 116.59(3)$ $c = 988.0(2)$
Zellvolumen / $\text{nm}^3$	0.6879(3)
Z, röntgen. Dichte / $\text{Mg} \cdot \text{m}^{-3}$	2, 3.774
Absorptionskoeffizient / $\text{mm}^{-1}$	14.250
F(000)	724
Kristallgröße / $\text{mm}^3$	$0.38 \cdot 0.20 \cdot 0.12$
Messbereich ( $\Theta$ ) / $^\circ$	3.30 - 31.09
Messbereich (H)	$-13 \leq h \leq 13$ , $-11 \leq k \leq 11$ , $-13 \leq l \leq 14$
Reflexe gemessen / unique / signifikant	6912 / 2704 / 2432
$R_{\text{int.}}$ , $R_\sigma$	0.0536, 0.0429
Vollständigkeit bis $\Theta = 31.09$	67.1 %
Verfeinerungsmethode	Least-squares (volle Matrix) gegen $F^2$
Reflexe / Restraints / Parameter	2704 / 79 / 227
$S(F^2)$	1.075
Gütefaktoren (beob.)	$R1 = 0.0423$ , $wR2 = 0.1130$
Gütefaktoren (gem.)	$R1 = 0.0492$ , $wR2 = 0.1192$
Absolutstruktur Parameter x	0.35(2)
$\Delta\rho_{\text{min.}}$ , $\Delta\rho_{\text{max.}}$ / $10^{-6} \text{e} \cdot \text{pm}^{-3}$	-1.55(3), 1.54(3)

Tabelle 4.5: Ausgewählte Bindungslängen (/pm) und Winkel (°) von 4MnSeO<sub>3</sub>·3H<sub>2</sub>O

<b>MnO<sub>n</sub>-Polyeder</b>				
Mn1-O21 <sup>1</sup>	212.5(8)	Mn3-Ow2 <sup>3</sup>	213.3(8)	
Mn1-O31 <sup>1</sup>	214.0(8)	Mn3-O33	213.6(8)	
Mn1-Ow3	216.6(7)	Mn3-O22	216.1(9)	
Mn1-O11	221.7(10)	Mn3-O42 <sup>5</sup>	220.8(8)	
Mn1-O42	222.0(8)	Mn3-O32 <sup>4</sup>	222.7(7)	
Mn1-O23 <sup>2</sup>	229.7(7)	Mn3-O13 <sup>4</sup>	225.4(9)	
Mn2-O22 <sup>3</sup>	211.7(9)	Mn4-Ow1 <sup>7</sup>	211.8(8)	
Mn2-O32 <sup>4</sup>	214.3(8)	Mn4-O41 <sup>8</sup>	217.2(8)	
Mn2-O33	219.8(7)	Mn4-O31 <sup>1</sup>	220.4(8)	
Mn2-O43	220.0(8)	Mn4-O11	222.0(9)	
Mn2-O13	224.8(9)	Mn4-O21 <sup>2</sup>	225.6(7)	
Mn2-O41	225.8(8)	Mn4-O23 <sup>6</sup>	211.7(8)	
<b>SeO<sub>3</sub><sup>2-</sup>-Anionen</b>				
Se1-O11	168.5(8)	O11-Se1-O12	102.0(5)	
Se1-O12	166.1(7)	O12-Se1-O13	102.9(4)	
Se1-O13	171.2(6)	O11-Se1-O13	103.7(3)	
Se2-O21	170.6(7)	O23-Se2-O22	101.6(4)	
Se2-O22	170.6(6)	O23-Se2-O21	102.1(4)	
Se2-O23	167.5(8)	O22-Se2-O21	102.5(4)	
Se3-O31	166.5(6)	O31-Se3-O32	102.2(4)	
Se3-O32	169.4(8)	O31-Se3-O33	100.2(4)	
Se3-O33	171.2(8)	O32-Se3-O33	102.9(4)	
Se4-O41	170.2(8)	O41-Se4-O42	103.1(4)	
Se4-O42	170.7(8)	O41-Se4-O43	95.2(4)	
Se4-O43	169.6(7)	O42-Se4-O43	100.7(4)	
<b>H-Brücken</b>				
	d(O-H)	d(H···O)	d(O···O)	∠(OHO)
Ow1-Hw11···Ow3	91(8)	183(4)	272.5(2)	163(2)
Ow1-Hw12···O12 <sup>1</sup>	92(0)	187(7)	264.2(3)	139(2)
Ow2-Hw21···O43 <sup>2</sup>	92(0)	182(6)	270.0(3)	157(9)
Ow2-Hw22···O12 <sup>1</sup>	91(9)	186(1)	272.8(3)	156(2)
Ow3-Hw31···O13	91(8)	193(2)	257.2(4)	125(1)
Ow3-Hw32···O12 <sup>3</sup>	92(5)	186(6)	260.2(3)	134(9)

Symmetrieoperatoren:

- |                   |                     |                    |
|-------------------|---------------------|--------------------|
| 1) x+1,y,z        | 2) -x+1,y-1/2,-z    | 3) -x+1,y-1/2,-z+1 |
| 4) x+1,y+1/2,-z+1 | 5) x-1,y,z          | 6) x+1,y-1,z       |
| 7) x,y-1,z        | 8) -x+2,y-1/2,-z+1  | 9) x+1,y+1/2,-z    |
| 10) x-1,y+1,z     | 11) -x+2,y+1/2,-z+1 | 12) x,y+1,z        |

#### 4.2.5 Kristallstruktur

$4\text{MnSeO}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  (*mP58*,  $Z = 2$ ) kristallisiert monoklin in der azentrischen, polaren Raumgruppe  $P2_1$  im  $4\text{CdSeO}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ -Strukturtyp [118]. Alle Atome besetzen allgemeine Lagen  $2a$  (1). Die asymmetrische Einheit enthält vier kristallographisch unabhängige Mangan(II)-Kationen, vier verschiedene Oxoselenat(IV)-Anionen sowie drei kristallographisch unabhängige, metallgebundene Kristallwassermoleküle (vgl. Abbildung 4.12). Die bis auf das bidentale  $\text{Se}(4)\text{O}_3^{2-}$ -Anion monodental agierenden, trigonal-pyramidalen Oxoselenat(IV)-Anionen wiesen z.T. *pseudo-m*-Symmetrie auf mit Bindungslängen  $166.1(7) \leq d(\text{Se-O})/\text{pm} \leq 171.2(8)$  und O-Se-O-Winkeln von  $95.2(4)$  bis  $103.7(3)^\circ$  und binden, mit Ausnahme von O41 und O42, pro Oxoselenat(IV)-Sauerstoffatom jeweils zwei Mangan-Kationen. Diese sind (z.T. stark) verzerrt oktaedrisch durch Oxoselenat(IV)-Sauerstoffatome bzw. Kristallwassermoleküle koordiniert unter Bildung von  $\text{MnO}_5(\text{H}_2\text{O})$ - (Mn1, Mn3, Mn4) bzw.  $\text{MnO}_6$ -Polyedern (Mn2). Die  $\text{MnO}_6$ -Oktaeder sind über gemeinsame Kanten (Mn1 und Mn3 *via* O21, O23, O11 und O31, Mn2 und Mn4 *via* O13, O22, O32 und O33) jeweils zu *quasi*-komplementären zickzack-Strängen  $^1_\infty[\text{Mn}_2\text{O}_{4/2}\text{O}_{2/1}(\text{H}_2\text{O})_{2/1}]$  bzw.  $^1_\infty[\text{Mn}_2\text{O}_{4/2}\text{O}_{3/1}(\text{H}_2\text{O})_{1/1}]$  mit apikalen bzw. *trans*-ständigen Kristallwassermolekülen in Richtung der  $2_1$ -Schraubenachsen parallel [010] um 0,  $y$ , 0 (siehe Abbildung 4.13) verknüpft.

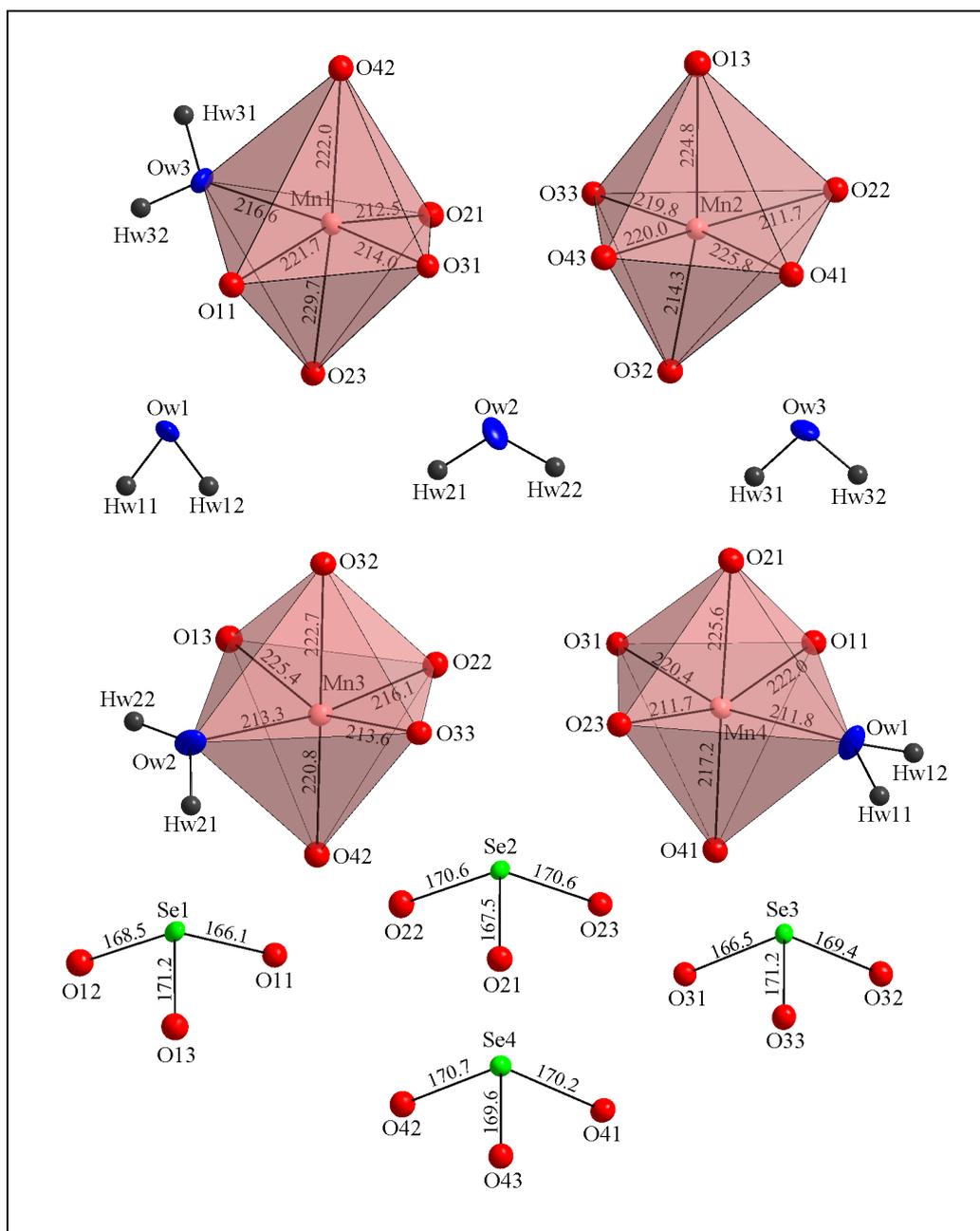


Abbildung 4.12: Koordinationspolyeder und molekulare Baueinheiten in  $4\text{MnSeO}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  (Maßstab aller Abbildungen identisch, PDF  $\hat{=}$  50%, Abstände in pm).

Die Winkel zwischen aufeinanderfolgenden Dimeren beträgt ca.  $45^\circ$  (siehe Abbildungen 4.13 und 4.14). Diese zick-zack-förmigen Stränge sind über mittelschwache, nahezu lineare, interpolyhedrale Wasserstoffbrücken (Ow1-Hw11...Ow3 und Ow2-Hw21...O43) verbunden. Über Oxoselenat(IV)-Anionen sowie gemeinsame Sauerstoffatome sind diese Zweier-Ketten, nach Liebau [93], über gemeinsame Ecken (O42) zu Schichten  $\infty^2[\text{Mn}_4(\text{SeO}_3)_3(\text{H}_2\text{O})_3]$  parallel (101) miteinander verknüpft (vgl. Abbildung 4.14). Diese Schichten ergeben, bezogen auf

eine topologische Betrachtung der oxoverbrückten Kationen (Kationenteilstruktur vgl. Abbildung 4.14) ein  $\text{Cr}_5\text{B}_3$ -analoges 2D Netzwerk aus wannenförmigen Hexacyclen (vgl. Abbildung 4.13 und 4.14) entsprechend eines  $6^3$ -Netzes nach Schläfli [94].

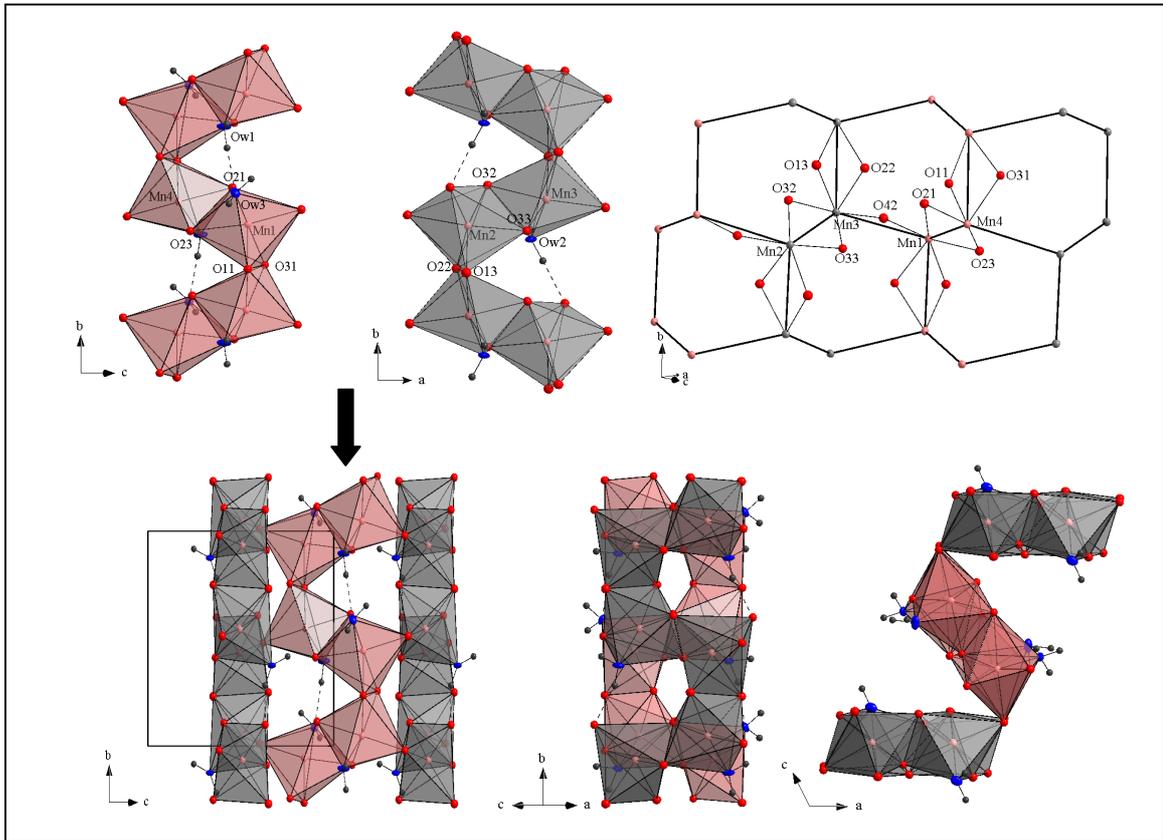


Abbildung 4.13: Polyederverknüpfung in  $4\text{MnSeO}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ . Zu komplementären Strängen  ${}^1_{\infty}[\text{Mn}_2\text{O}_{4/2}\text{O}_{2/1}(\text{H}_2\text{O})_{2/1}]$  in  $[010]$  verknüpfte  $\text{MnO}_6$ -Polyeder, die über gemeinsame Ecken zu Schichten  ${}^2_{\infty}[\text{Mn}_4(\text{SeO}_3)_3(\text{H}_2\text{O})_3]$  parallel  $(101)$  verknüpft sind sowie oxoverbrückte Kationentopologie (rechts oben, s. Text, PDF  $\hat{=} 50\%$ ).

Die Schichten  ${}^2_{\infty}[\text{Mn}_4(\text{SeO}_3)_3(\text{H}_2\text{O})_3]$  sind über Oxoselenat(IV)-Anionen und mittelstarke H-Brücken miteinander in  $[\bar{1}01]$  verknüpft (vgl. Abbildungen 4.15 und 4.16).

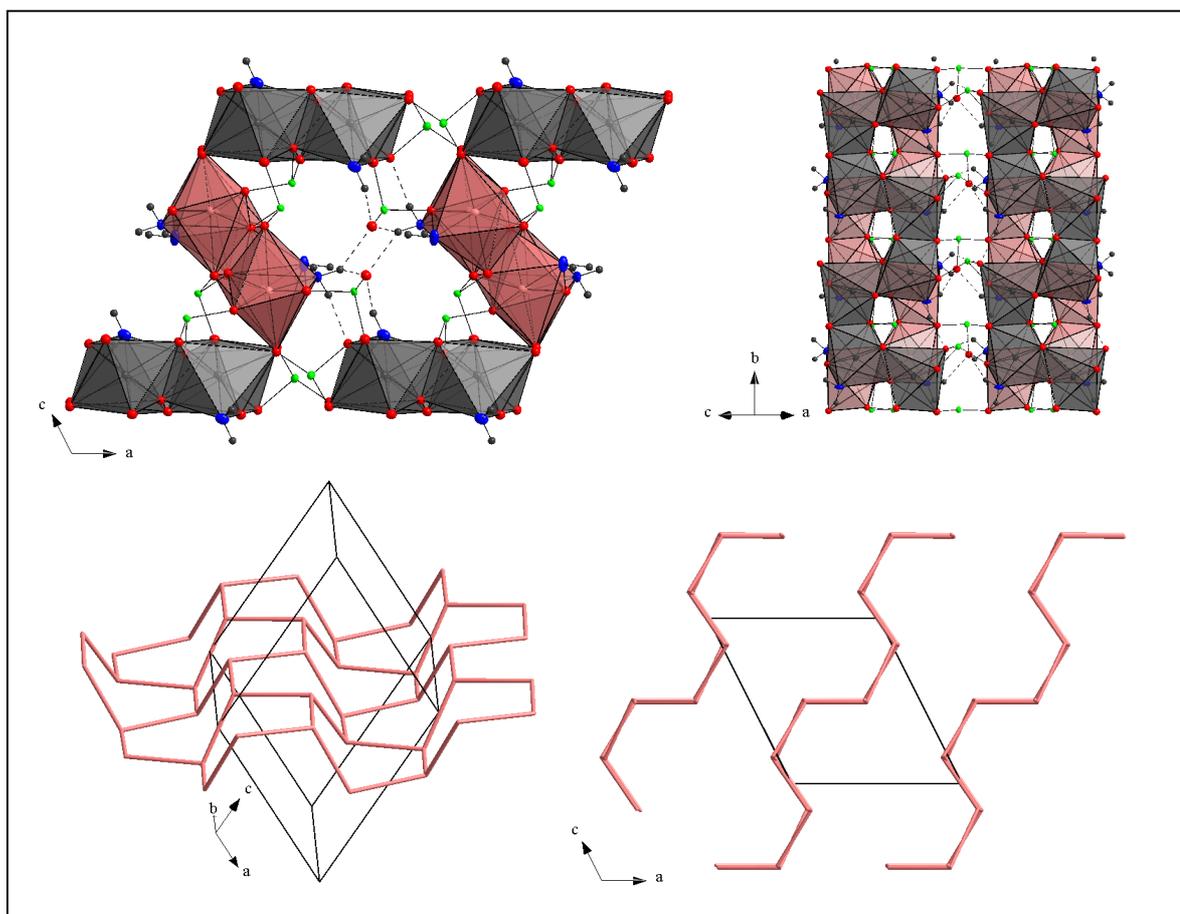


Abbildung 4.14: Verknüpfung der Schichten  $2[\text{Mn}_4(\text{SeO}_3)_3(\text{H}_2\text{O})_3]$  parallel (101) durch Oxoselenat(IV)-Anionen und Wasserstoffbrücken (oben) sowie Topologie der oxoverbrückten Kationen (Kationenteilstruktur) in Form eines gewellten, Wannen-Cyclohexananalogen  $6^3$ -Netzes nach Schläfli [94] (PDF  $\hat{=}$  50%).

#### 4.2.5.1 Wasserstoffbrücken und Anionenteilstruktur

Alle drei kristallographisch unterschiedlichen Kristallwassermoleküle in  $4\text{MnSeO}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  sind an Metallkationen koordiniert und bilden starke bis mittelschwache Wasserstoffbrücken mit Donor-Akzeptor-Abständen zwischen  $257.2(4) \leq d(\text{O} \cdots \text{O})/\text{pm} \leq 272.8(3)$ . Die Kristallwassermoleküle Ow1 und Ow2 sind jeweils trigonal-pyramidal (Typ J, Klasse 1), das Kristallwassermolekül Ow3 verzerrt tetraedrisch (Typ H, Klasse 2) konfiguriert (siehe Abbildung 4.15). Das Kristallwassermolekül Ow3 bildet aufgrund des kooperativen Effekts die kürzesten und stärksten Wasserstoffbrücken.

Die Kristallwassermoleküle bilden sowohl intra- (Ow1-Hw11...Ow3 und Ow2-Hw21...O43) als auch exostratiale H-Brücken und agieren in erster Linie jedoch zur Schichtenverknüpfung in  $[\bar{1}01]$  (vgl. Abbildungen 4.14 und 4.15). Hierbei kommt es zur Ausbildung eines sternförmigen, zehngliedrigen H-Brückensystems, das über intrastratiale Oxoselenat(IV)-Anionen  $\text{Se}(1)\text{O}_3$  (via O12) zu Ketten  $^1_\infty[\text{SeO}_3(\text{H}_2\text{O})_3]$  in  $[010]$  verknüpft wird (vgl. Abbildung 4.15). Zwischen diesen Ketten sind die verbleibenden Oxoselenat(IV)-Anionen eingelagert (vgl. Abbildung 4.15).

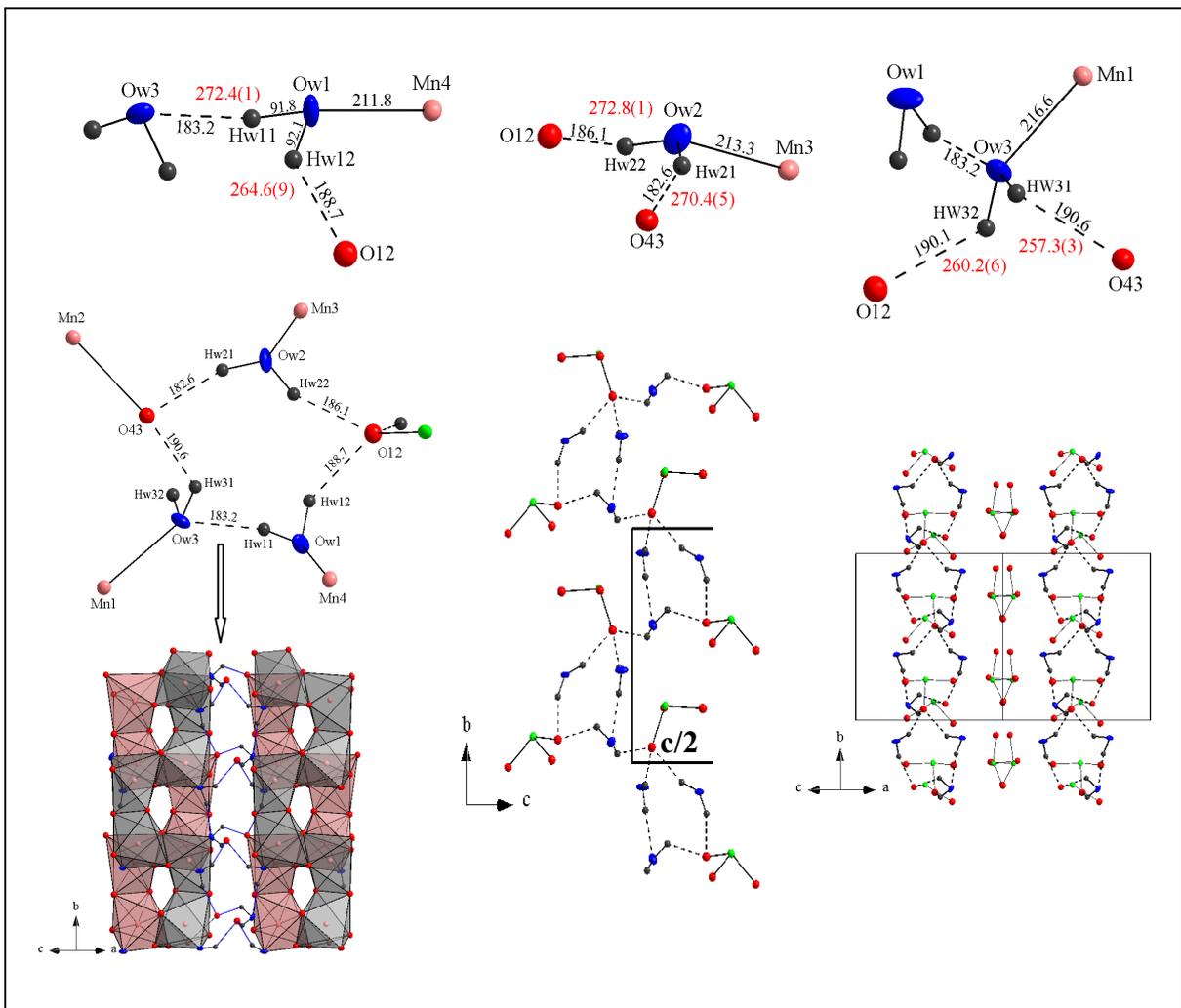


Abbildung 4.15: Umgebungen der Kristallwassermoleküle (oben) sowie H-Brückensystem und Anionenteilstruktur (unten) von  $4\text{MnSeO}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ , (Maßstab der oberen Abbildungen identisch, PDF  $\hat{=}$  50%, Abstände in pm,  $\text{O} \cdots \text{O}$ -Abstände rot dargestellt).

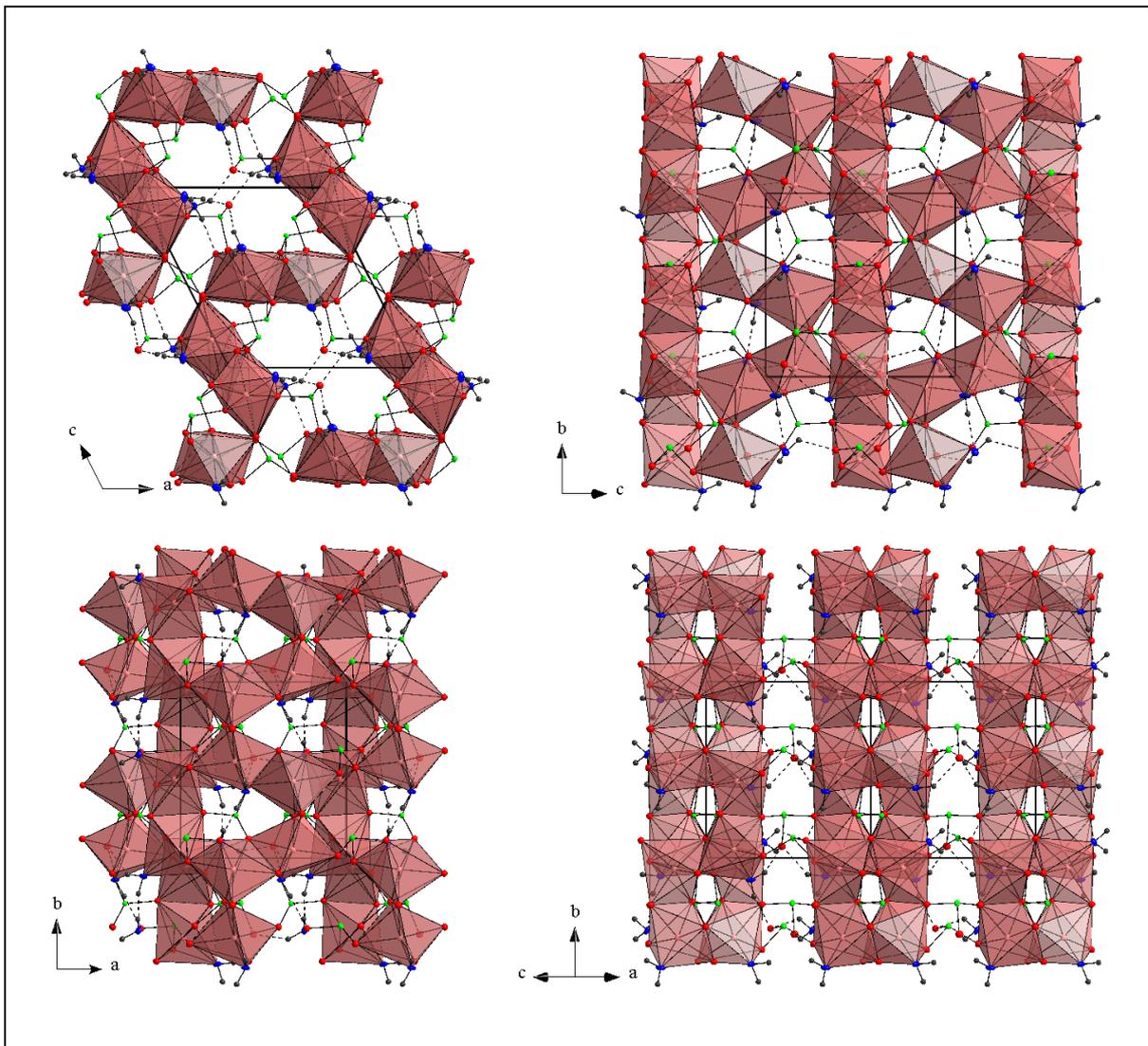


Abbildung 4.16: Kristallstruktur von  $4\text{MnSeO}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  mit Blick in  $[010]$ ,  $[100]$ ,  $[00\bar{1}]$  und in  $[\bar{1}0\bar{1}]$ .

#### 4.2.6 Magnetische Messungen und Remissionspektren

Die Mangan(II)-oxochalkogenat(IV)-hydrate  $\text{MnSeO}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$  ( $n = \frac{3}{4}, 1, 2$ ) zeigen für Verbindungen mit  $d^5$ -Ionen unerwartet starke Eigenfärbungen von schwach-braun ( $n = 2$ ) über braun-rosa ( $n = \frac{3}{4}$ ) bis fleischfarben ( $n = 1$ ). Zur Klärung, inwiefern dies auf deutlich unterschiedliche elektronische Eigenschaften zurückzuführen ist, wurden magnetische und VIS-spektroskopische Untersuchungen an  $\text{MnSeO}_3 \cdot \frac{3}{4}\text{H}_2\text{O}$  und  $\text{MnSeO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$  durchgeführt.

#### 4.2.6.1 Magnetische Untersuchungen an $4\text{MnSeO}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ und $\text{MnSeO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$

Der Verlauf der mit einer Faraday-Waage im Temperaturbereich von  $75.8 \leq T/\text{K} \leq 294$  bestimmten Molsuszeptibilitäten von  $4\text{MnSeO}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  und  $\text{MnSeO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$  sind in den Abbildungen 4.17 und 4.18 dargestellt.

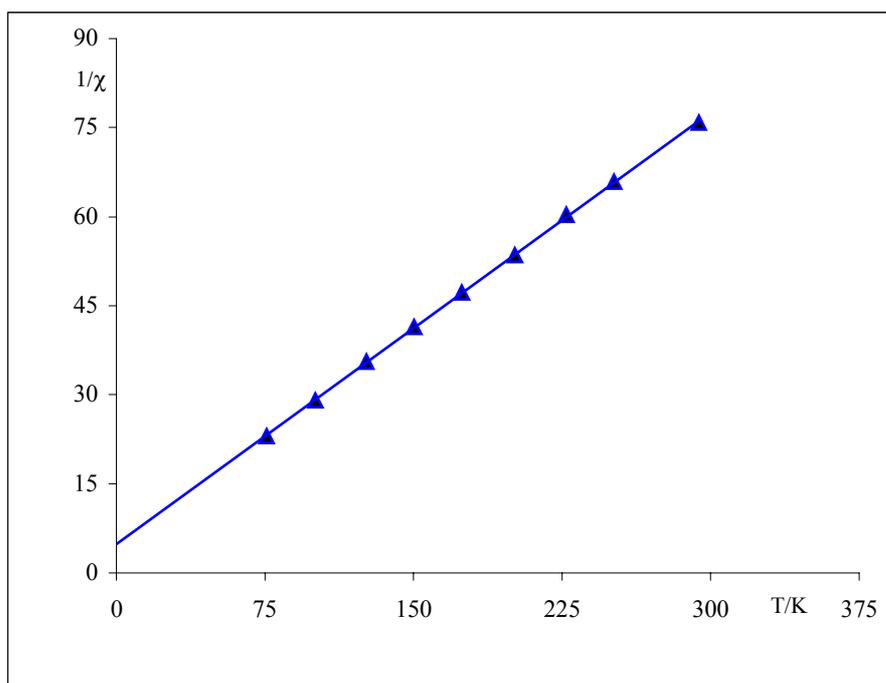


Abbildung 4.17: Ergebnis der magnetischen Messung von  $4\text{MnSeO}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  (Auftragung  $1/\chi_{\text{mol}}$  in  $\text{cm}^3/\text{mol}$  vs.  $T/\text{K}$ ).

Die Auswertung der magnetischen Messungen für  $4\text{MnSeO}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  und  $\text{MnSeO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$  im Intervall  $75.8 \leq T/\text{K} \leq 294$  ergibt eine lineare Abhängigkeit der reziproken Molsuszeptibilität von der Temperatur, wie sie für paramagnetische Proben nach dem Curie-Weiss-Gesetz zu erwarten ist. Dabei resultieren Curie-Konstanten von 4.12 bzw. 4.34  $\text{K} \cdot \text{mol}/\text{cm}^3$ . Bei Extrapolation der durch die Ausgleichgeraden der Form  $y = 0.2425x + 4.846$  ( $y = 0.23x + 6.919$ ) bestimmten linearen Abhängigkeit resultieren negative Curie-Temperaturen von  $\Theta = -19.98$  bzw.  $\Theta = -30.08$  K. Dies deutet auf ein möglicherweise antiferromagnetisches Verhalten (Superaustausch) unterhalb 78 K hin. Die Durchführung entsprechender Messungen unter Verwendung eines mit flüssigem Helium kühlbaren SQUID-Magnetometers waren im Rahmen dieser Arbeit nicht möglich. Das Verhältnis  $\mu_{\text{eff}}/\mu_{\text{B}}$  von 5.744 (5.899) ist für  $\text{Mn}^{2+}$  etwas größer als der Erwartungswert 5.2-5.68 [121]. Die Messwerte weichen mit 3%

bzw. 0.04% nur wenig vom theoretisch berechneten Wert von  $\mu_{\text{theo}} = 5.92$  Bohr'schen Magnetonen ab und deuten auf das von  $\text{Mn}^{2+}$  zu erwartende spin-only-Verhalten.

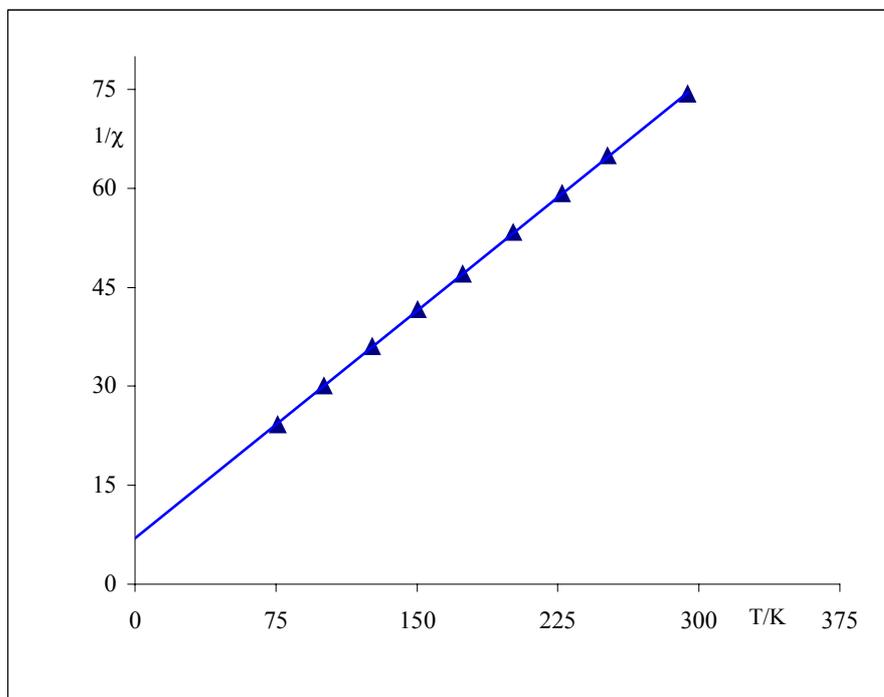


Abbildung 4.18: Ergebnis der magnetischen Messung von  $\text{MnSeO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$  (Auftragung  $1/\chi_{\text{mol}}$  in  $\text{cm}^3/\text{mol}$  vs.  $T/\text{K}$ ).

#### 4.2.6.2 Remissionsspektren

Prinzipiell sollten für  $d^5$ -Highspin-Komplexe aufgrund der Laporte-Regel und der Spinauswahlregeln (spin- und bahnverbotene Übergänge für  $d^5$ -Ionen) keine Übergänge beobachtet werden, da diese prinzipiell mit einer Änderung der Spinquantenzahl einhergehen. Aufgrund schwacher Spin-Bahn-Kopplung und statischer Verzerrung (Brechung des Laporte-Verbots) sind für  $\text{Mn}^{2+}$ -Komplexe jedoch schwache Intensitäten beobachtbar. Im Falle einer Spinpaarung spaltet der  ${}^6\text{S}_{5/2}$ -Singulett-Grundterm des  $\text{Mn}^{2+}$ -Ions im angeregten Zustand in zwei Terme á drei Spaltterme auf (A, E, T).

Die bei Raumtemperatur mit einem Spektralphotometer PMQ II (vgl. Kapitel 2.2.7) gemessenen Remissionsspektren von  $4\text{MnSeO}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  und  $\text{MnSeO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$  zeigen  $> 8500 \text{ cm}^{-1}$  fünf Maxima (vgl. Abbildung 4.19). Die Zuordnung dieser Banden zu den entsprechenden Übergängen erfolgte anhand des Tanabe-Sugano-Diagramms für  $d^5$ -Ionen nach Figgis und Hatchmann [121] bzw. anhand eines Vergleiches der Spektren mit den für  $[\text{Mn}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$  aufgenommenen Remissionsspektren. Die Banden  $< 8500 \text{ cm}^{-1}$  sind probenspezifische

Artefakte und durch die Detektionsmethode bedingt. Für die Farbigkeit der Verbindungen sind die Übergänge im sichtbaren Bereich (hier  $18500\text{-}30000\text{ cm}^{-1}$ ) zu diskutieren, die relativen Intensitäten können nicht auf einfache Weise diskutiert werden bzw. sind mitunter nicht interpretierbar.  $4\text{MnSeO}_3\cdot 3\text{H}_2\text{O}$  und  $\text{MnSeO}_3\cdot \text{H}_2\text{O}$  absorbieren jeweils bei etwa gleichen Wellenzahlen, der Unterschied in der Farbigkeit ist ausschließlich auf die Steilheit der Banden zwischen  $15000$  und  $17500\text{ cm}^{-1}$  zurückzuführen: je größer die Steigung umso intensiver ist die Färbung bzw. der Farbeindruck der Probe.

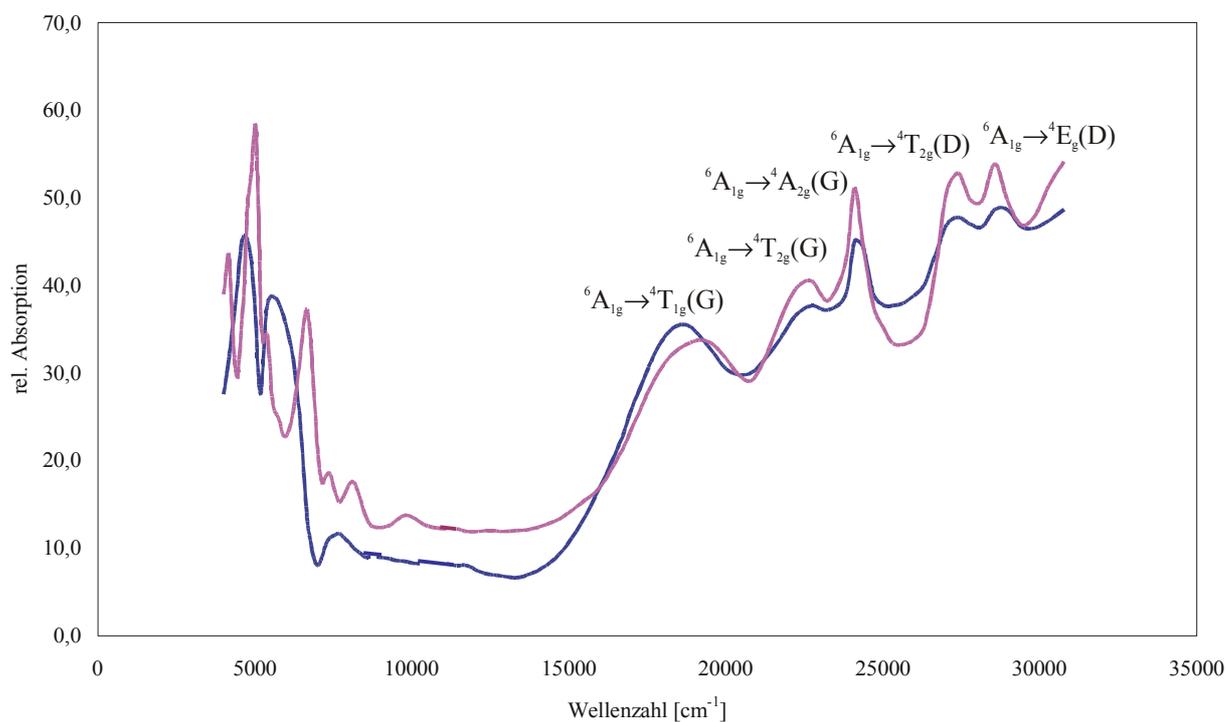


Abbildung 4.19: RT-Remissionsspektren von  $4\text{MnSeO}_3\cdot 3\text{H}_2\text{O}$  (blau) und  $\text{MnSeO}_3\cdot \text{H}_2\text{O}$  (rot) im Spektralbereich von 0 bis  $35000\text{ cm}^{-1}$ .

### 4.3 $\alpha$ -Mangan-oxoselenat(IV)-dihydrat

Von *quasi*-binären Oxoselenat(IV)-dihydraten kennt man bisher die im  $\text{ZnSeO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ -Typ (*m*P44,  $\text{P}2_1/n$ , [14]) kristallisierenden, isotypen Verbindungen  $\text{M}^{\text{II}}\text{SeO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  mit  $\text{M}^{\text{II}} = \text{Mg}$ ,  $\text{Co}$ ,  $\text{Ni}$ ,  $\text{Cu}$ ,  $\text{Zn}$ , sowie die in eigenen Strukturtypen kristallisierenden Verbindungen  $\text{MnSeO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  (*m*P44,  $\text{P}2_1/c$ , [122, 123], im folgenden  $\alpha$ - $\text{MnSeO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  genannt, vgl. Kapitel 4.4) und  $\text{CuSeO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  (*o*P44,  $\text{P}2_12_12_1$ , [124,125]). Von den Verbindungen  $\text{NiSeO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  (Ahlfeldit),  $\text{CoSeO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  (Cobaltomenit),  $\alpha$ - $\text{CuSeO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  (*o*P44,  $\text{P}2_12_12_1$ , Chalkomenit) und  $\beta$ - $\text{CuSeO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  (*m*P44,  $\text{P}2_1/n$ , Clinochalkomenit [20]) existieren auch mineralische Vorkommen.

Für die im  $\text{ZnSeO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ -Typ kristallisierenden Verbindungen konnten El-Sayed et al. ab ca. 330 K ionen- bzw. halbleitende Eigenschaften nachweisen [126]. Obwohl die Kristallstrukturen dieser Verbindungsreihe bereits aufgeklärt werden konnten [14], fehlt bislang eine Beschreibung bzw. Diskussion der Wasserstoffbrückensysteme bzw. der H-verbrückten Anionenteilstrukturen dieser Verbindungen. Die Diskussion der den o.g. Eigenschaften zugrundeliegenden Struktur-Eigenschaftsbeziehungen erfolgte daher nur spekulativ und basiert auf einem Vergleich mit der Kristallstruktur der Selenigen Säure (*o*P24,  $\text{P}2_12_12_1$ , [127]).

Die Kristallstruktur von  $\alpha$ - $\text{MnSeO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  wurde schon 1976 von Valkonen et al. [123] beschrieben. Die Lagen der Wasserstoffatome wurden jedoch nicht bestimmt, so dass eine Analyse der H-verbrückten Anionenteilstruktur bisher nicht möglich war. Ziel der eigenen Untersuchungen waren daher die Synthese sowie die vollständige strukturelle und thermoanalytische Charakterisierung von  $\alpha$ - $\text{MnSeO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ .

#### 4.3.1 Präparation

Die Präparation, elementanalytische sowie schwingungsspektroskopische Charakterisierung wurden bereits an anderer Stelle ausführlich diskutiert [19].

#### 4.3.2 Thermoanalytische Untersuchungen

##### 4.3.2.1 DSC-Untersuchung

Im untersuchten Temperaturintervall  $173 \leq T/\text{K} \leq 295$  wurden keine, auf eine fest-fest-Phasenumwandlung hindeutenden, thermischen Effekte beobachtet.

#### 4.3.2.2 TG/-DTA-Untersuchung

Erste umfassende thermoanalytische Untersuchungen an den isotypen, *quasi*-binären Oxoselenat(IV)-dihydraten des  $\text{ZnSeO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ -Typs wurden 1978 von R.Y. Melnikova et al. durchgeführt [128]. Dabei wurde für  $\alpha\text{-MnSeO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ , ebenso wie im Fall von  $\text{ZnSeO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ , eine Druckabhängigkeit der zweistufigen, über ein nicht näher identifiziertes niederes Hydrat der Zusammensetzung  $\text{MnSeO}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$  verlaufenden Entwässerung zu dem entsprechenden wasserfreien Oxoselenat(IV) beobachtet. Oberhalb 1008 K tritt eine Zersetzung zu  $\text{Mn}_2\text{O}_3$  auf. Im Vakuum führt eine interne Redoxreaktion bei 848 K zu  $\text{Mn}_3\text{O}_4$  (Oxydation von  $\text{Mn}^{2+}$  durch  $\text{SeO}_2$ ). Diese beiden, in Übereinstimmung mit den Ergebnissen der temperaturabhängigen pulverröntgenographischen Untersuchungen von K. Boldt [14], deutlich von der Entwässerung der übrigen isotypen Oxoselenat(IV)-dihydrate abweichenden Reaktionsverläufe, wie auch die über ein Hydrat der Zusammensetzung  $\text{CuSeO}_3 \cdot \frac{4}{3}\text{H}_2\text{O}$  verlaufende Entwässerung der beiden Modifikationen von  $\text{CuSeO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ , werden auf die unterschiedlichen, bei  $\text{Zn}^{2+}$ ,  $\text{Mn}^{2+}$  und  $\text{Cu}^{2+}$  vergleichsweise geringeren Wasserstoffbrückenstärken und demzufolge auf die geringere Wahrscheinlichkeit der Abstraktion von Protonen der Kristallwassermoleküle zurückgeführt [10]. Dies steht in Übereinstimmung mit der Beobachtung amorpher Phasen variablen Wassergehalts als Intermediate der Dehydratation [10]. Die Isolation und Charakterisierung des Intermediates war daher Ziel der eigenen thermoanalytischen Untersuchungen.

Das Thermogramm einer frisch gemörserten Probe (58.2 mg) zeigt im Temperaturbereich von  $300 \leq T/\text{K} \leq 650$  analog zu den Ergebnissen der thermoanalytischen Untersuchungen von Melnikova einen zweistufigen, endothermen Reaktionsverlauf (vgl. Abbildung 4.20). Geringe Abweichungen treten im beobachteten Masseverlust ( $\Delta m_{\text{exp.}} = -16.78\%$  gegenüber  $-17\%$ ) sowie der Lage der Maxima der endothermen Effekte in der simultan durchgeführten DTA-Untersuchung auf (434 gegenüber 463 K und 509 gegenüber 523 K, vgl. Abbildung 4.20 und [128]). Der im ersten Reaktionsschritt beobachtete Masseverlust von  $\Delta m_{\text{exp.}} = -9.725\%$  ( $T_{\text{onset}} = 344 \text{ K}$ ,  $T_{\text{max.}} = 434 \text{ K}$ ,  $T_{\text{offset}} = 470 \text{ K}$ ) entspricht dabei innerhalb der Fehlergrenzen ( $\Delta m_{\text{exp.}} / \Delta m_{\text{theo.}} = 5.8\%$ ) der Abgabe von  $\frac{5}{4}$  Molekülen Kristallwasser pro Formelumsatz. Im zweiten Schritt ( $T_{\text{onset}} = 475 \text{ K}$ ,  $T_{\text{max.}} = 509 \text{ K}$ ,  $T_{\text{offset}} = 555 \text{ K}$ , ( $\Delta m_{\text{exp.}} = -7.06\%$ ) wird der Erwartungswert von  $\frac{3}{4}$  Mol Kristallwasser pro Formelumsatz um  $+8.6\%$  überschritten, was auf das Zersplitzen der bereits im ersten Schritt gebildeten amorphen Masse zurückzuführen ist.

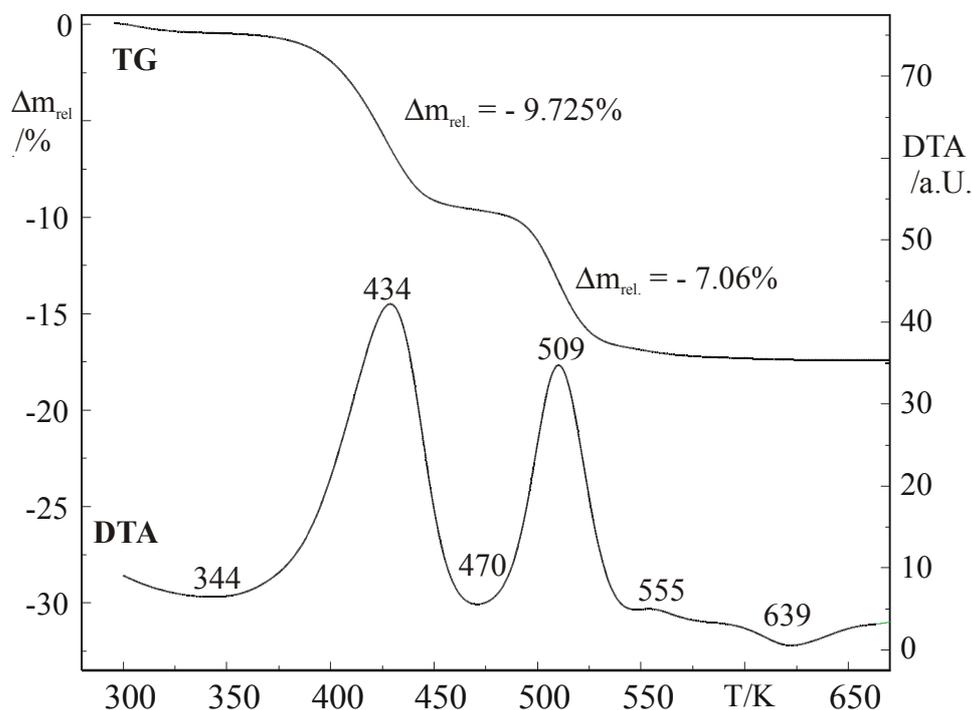
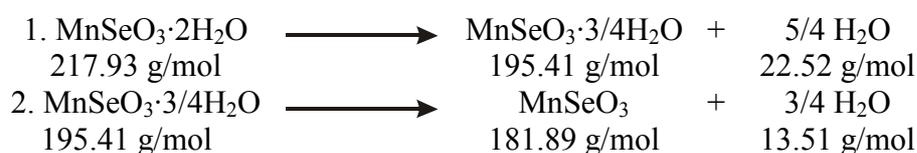


Abbildung 4.20: Thermische Zersetzung von  $\alpha\text{-MnSeO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  (Aufheizrate 10 K/min, Temperaturen in K).

Die schwingungsspektroskopische Untersuchung dieser voluminösen, amorphen Masse (Abbruch der Messung bei 460 K) zeigte, trotz der geringen Kristallinität der Probe, die für die Verbindung  $4\text{MnSeO}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  typischen Bandenlagen sowie einige zusätzliche Banden, die auf ein Produktgemisch verschiedener niedriger Hydrate schließen lässt. Möglicherweise entstehen im ersten Teilschritt der Reaktion Produktgemische variabler Zusammensetzung aus  $\text{MnSeO}_3 \cdot 3/4\text{H}_2\text{O}$  sowie des in diesem Temperaturbereich ebenfalls auftretenden Drittelhydrats  $\text{MnSeO}_3 \cdot 1/3\text{H}_2\text{O}$ . Hochtemperatur-Raman-Heizuntersuchungen blieben aufgrund der durch das Aufblähen der untersuchten Proben und deren schlechte Kristallinität bedingten, geringen Streuintensitäten bislang erfolglos. Eine Rückbewässerung des Entwässerungsprodukts während der Abkühlphase wurde nicht beobachtet, wohl aber eine Rehydratation zum Dihydrat bei mehrtägigem, offenen Stehen der Proben an der Luft. Die (irreversible) zweistufige Entwässerung von  $\alpha\text{-MnSeO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  verläuft gemäß:



### 4.3.3 Schwingungsspektroskopische Untersuchungen

#### 4.3.3.1 Schwingungsabzählung

$\alpha$ -MnSeO<sub>3</sub>·2H<sub>2</sub>O kristallisiert in der Raumgruppe P2<sub>1</sub>/c bzw. C<sub>2h</sub><sup>5</sup> (*m*P44, Z=4) mit N = 44 Atomen in der primitiven monoklinen Elementarzelle. Alle Atome besetzen allgemeine Lagen 4e (1). Für die irreduzible Darstellung der optischen Moden ergibt sich nach der tabellarischen Methode:

$$\begin{array}{r}
 \Gamma_{\text{Tot.}} : 33 A_g \oplus 33 A_u \oplus 33 B_g \oplus 33 B_u \quad n_{\text{dim.}} = 132 \\
 - \Gamma_{\text{Transl.}} : \phantom{33 A_g \oplus} 1 A_u \oplus \phantom{33 B_g \oplus} 2 B_u \quad n_{\text{dim.}} = 3 \\
 \hline
 = \Gamma_{\text{Opt.}} : 33 A_g \oplus 32 A_u \oplus 33 B_g \oplus 31 B_u \quad n_{\text{dim.}} = 129
 \end{array}$$

Aus der Charaktertafel der Punktgruppe C<sub>2h</sub> ist zu entnehmen, dass die ungeraden Rassen A<sub>u</sub> und B<sub>u</sub> IR-aktiv und die geraden Rassen A<sub>g</sub> und B<sub>g</sub> Raman-aktiv sind (Alternativverbot). In den IR-Spektren (FIR, MIR, NIR) sind demnach 63 Banden, in den Raman-Spektren 66 Banden zu erwarten.

#### 4.3.3.2 IR-Absorptionsspektren

Die RT- und TT-IR-Absorptionsspektren einer teildeuterierten Probe (5 Vol.-% D<sub>2</sub>O) von  $\alpha$ -MnSeO<sub>3</sub>·2H<sub>2</sub>O zeigen bei 100 K zwischen 2600 und 2250 cm<sup>-1</sup> vier Banden der entkoppelten  $\nu$ (OD)- bzw. drei  $\delta$ (HDO)-Banden matrixisolierter HDO-Moleküle (1450, 1421 und 1366 cm<sup>-1</sup>) (vgl. Abbildung 4.21 sowie Tabelle 4.6). Dies, und das Vorliegen von zwei  $\delta$ (H<sub>2</sub>O)-Banden, auch in den Spektren undeuterierter Proben (vgl. [19]), deutet auf das Vorliegen von zwei kristallographisch unterschiedlichen Kristallwassermolekülen mit vier unterschiedlichen Wasserstoffbrücken hin. Der H/D-Isotopenshift von 1.36, der positive Temperaturshift und die Lage der  $\nu$ (OD)-Banden deuten ferner auf mittelschwache, lineare Wasserstoffbrücken, was mit den Ergebnissen der Einkristallstrukturanalyse (vgl. Kapitel 4.3.5) übereinstimmt. Die Lagen der  $\nu$ (OD)-Banden korrelieren dabei gut mit den röntgenographisch bestimmten O···O-Abständen von 269.88(1) ≤ d(O···O)/pm ≤ 288.13(1) (vgl. Tabelle 4.6 und Abbildung 4.22). Die Zuordnung erfolgte dabei unter Berücksichtigung der kristallographischen Umgebungen (Konfiguration) der Kristallwassermoleküle sowie der Zahl und der Stärke der Akzeptoren.

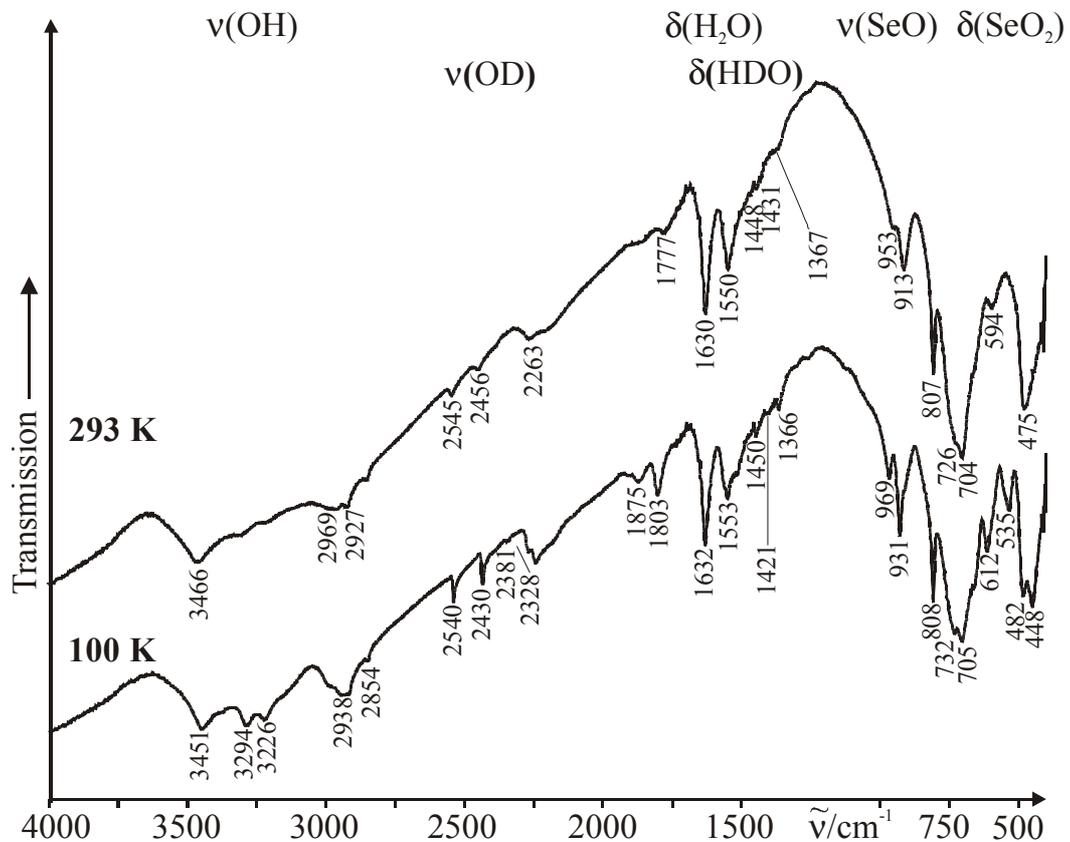


Abbildung 4.21: IR-Absorptionsspektren einer teildeuterierten Probe (5 Vol.-% D<sub>2</sub>O) von  $\alpha$ -MnSeO<sub>3</sub>·2H<sub>2</sub>O bei 293 und 100 K (ansteigende Basislinie aufgrund der Verwendung von CsI als Einbettungsmittel und des hierbei nicht zu vermeidenden Christiansen-Effektes).

Aufgrund des kooperativen Effekts [83, 87] sollte das Kristallwassermolekül Ow1 die stärksten H-Brücken bilden.

Tabelle 4.6: Korrelation der entkoppelten  $\nu(\text{OD})$ -Frequenzen der HDO-Moleküle (5 Vol.-%  $\text{D}_2\text{O}$ ) mit den röntgenographisch bestimmten  $\text{O}\cdots\text{O}$ -Abständen in  $\alpha\text{-MnSeO}_3\cdot 2\text{H}_2\text{O}$

H-Brücke	$d(\text{O}\cdots\text{O})/\text{pm}$	$\nu(\text{OD})/\text{cm}^{-1}$
Ow1-H11 $\cdots$ O2	269.88(2)	2328
Ow1-H12 $\cdots$ O1 <sup>1</sup>	271.62(2)	2381
Ow2-H21 $\cdots$ Ow1	282.90(2)	2430
Ow2-H22 $\cdots$ O2 <sup>2</sup>	288.13(2)	2540

Symmetrieoperatoren:

1)  $-x+1, y+1/2, -z+1/2$     2)  $-x+1, -y, -z+1$

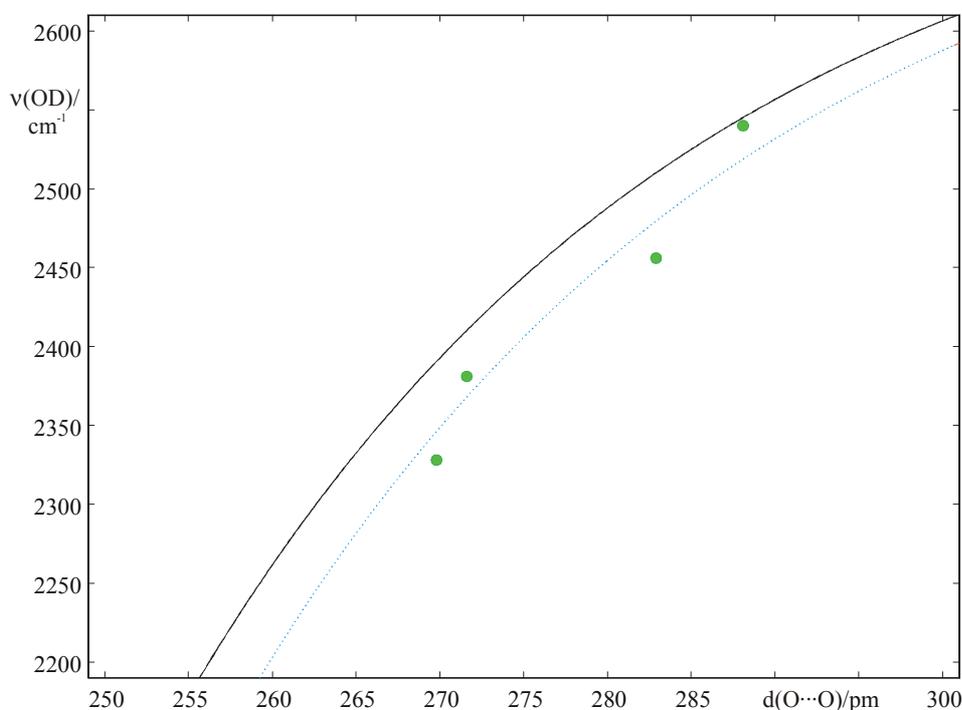


Abbildung 4.22: Frequenz-Abstandskorrelation ( $\nu(\text{OD})$  vs.  $\text{O}\cdots\text{O}$ -Abstände) von  $\alpha\text{-MnSeO}_3\cdot 2\text{H}_2\text{O}$  (schwarz: Ausgleichskurve nach Mikenda [80], blau: Ausgleichskurve).

Gegenüber der Ausgleichskurve nach Mikenda sind die beobachteten  $\nu(\text{OD})$ -Frequenzen systematisch zu geringeren Frequenzen verschoben, was auf die vergleichsweise große Akzeptorstärke der Oxoselenat(IV)-Sauerstoffatome und auf kooperative Effekte zurückzuführen ist [83, 87].

#### 4.3.4 Impedanzspektroskopische Untersuchungen

Den impedanzspektroskopischen Untersuchungen im Temperaturintervall von  $300 \leq T/K \leq 600$  zufolge verhalten sich die Proben wie Kondensatoren. Ionenleitung wie im Fall der von im  $ZnSeO_3 \cdot 2H_2O$ -Typ kristallisierenden Verbindungen  $M^{II}SeO_3 \cdot 2H_2O$  mit  $M^{II} = Co, Ni, Cu, Zn$  konnte nicht beobachtet werden.

#### 4.3.5 Röntgeneinkristallstrukturanalyse

Ein nach polarisationsmikroskopischen Voruntersuchungen ausgewählter Einkristall wurde mit Apiezon auf einer Glaskapillare fixiert und mit einem Vierkreis-Einkristalldiffraktometer CAD4 der Firma Nonius (Delft) unter Verwendung monochomatisierter  $MoK\alpha$ -Strahlung ( $\lambda = 71.069$  pm) bis  $2\Theta = 59.96^\circ$  vermessen. Die Bestimmung der Kristallmetrik erfolgte anhand 25 wohlzentrierter Reflexe mit  $15 \leq \Theta/^\circ \leq 25$ . Zum Ausschluß systematischer Verfälschung der Intensitätsdaten durch Dejustage oder Zersetzung wurden in Abständen von 300 Reflexen drei Orientierungskontrollreflexe und in Abständen von drei Stunden drei Intensitätskontrollreflexe gemessen. Die Intensitäten wurden für Lorentz-, Polarisations- und, empirisch mit Hilfe des  $\Psi$ -Scan-Verfahrens, für Absorptionseffekte korrigiert. Die Schweratomlagen konnten sowohl mit der Patterson-Methode als auch mit direkten Methoden bestimmt werden. Unter Verwendung von Atomformfaktoren für neutrale Atome wurde das Strukturmodell sukzessive mit Fourier-Synthesen und Least-Squares-Verfahren (volle Matrix) verfeinert. Nach Einführung anisotroper Auslenkungsparameter konnten die Wasserstofflagen aus Differenz-Fourier-Synthesen bestimmt werden. Die isotropen Auslenkungsparameter der Kristallwasser-Wasserstoffatome wurden dabei auf das 1.5-fache des äquivalent, isotropen Auslenkungsparameters des bindenden Sauerstoffatoms gekoppelt und der O-H-Abstand mittels des DFIX-Restraints auf 92 pm fixiert. In Tabelle 4.7 sind die Gitter-, Mess- und Verfeinerungsparameter aufgeführt, die nach dem letzten Verfeinerungszyklus erhaltenen Lage- und isotropen bzw. anisotropen Auslenkungsparameter sind im Anhang, Tabellen 11.26 und 11.27 wiedergegeben, ausgewählte Abstände und Winkel sind in Tabelle 4.8 zusammengefasst.

Tabelle 4.7: Mess- und Verfeinerungsparameter für  $\alpha$ -MnSeO<sub>3</sub>·2H<sub>2</sub>O

Name	$\alpha$ -Mangan-Oxoselenat(IV)-dihydrat
Summenformel	$\alpha$ -MnSeO <sub>3</sub> ·2H <sub>2</sub> O
Molmasse /g·mol <sup>-1</sup>	217.93
Temperatur /K	293(2)
Wellenlänge /pm	71.069
Kristallsystem, Raumgruppe, PS	monoklin, P2 <sub>1</sub> /c, mP44
Gitterkonstanten /pm /°	a = 665.00(10) b = 653.70(10) $\beta$ = 103.91(3) c = 1088.9(2)
Zellvolumen /nm <sup>3</sup>	0.45947(13)
Z, röntgen. Dichte /Mg·m <sup>-3</sup>	4, 3.150
Absorptionskoeffizient /mm <sup>-1</sup>	10.704
F(000)	412
Kristallgröße /mm <sup>3</sup>	0.26 · 0.24 · 0.19
Messbereich ( $\Theta$ ) /°	3.66 - 29.97
Messbereich ( $H$ )	-9 ≤ h ≤ 9, -9 ≤ k ≤ 9, -15 ≤ l ≤ 15
Reflexe gemessen / unique / signifikant	4994 / 1278 / 1237
R <sub>int.</sub> , R <sub>σ</sub>	0.0291, 0.0186
Vollständigkeit bis $\Theta = 29.97^\circ$	95.7 %
Absorptionskorrektur	empirisch, via $\Psi$ -Scans
T <sub>Min.</sub> , T <sub>Max.</sub>	0.166, 0.2991
Verfeinerungsmethode	Least-squares (volle Matrix) gegen F <sup>2</sup>
Daten / Restraints / Parameter	1278 / 4 / 77
S(F <sup>2</sup> )	0.631
Gütefaktoren (beob.)	R1 = 0.0206, wR2 = 0.0646
Gütefaktoren (gem.)	R1 = 0.0212, wR2 = 0.0663
Extinktionskoeffizient	0.275(8)
$\Delta\rho_{\min.}, \Delta\rho_{\max.}$ /10 <sup>-6</sup> e·pm <sup>-3</sup>	-1.3(2), 0.6(2)

Tabelle 4.8: Ausgewählte Bindungslängen (/pm) und Winkel (/°) von  $\alpha$ -MnSeO<sub>3</sub>·2H<sub>2</sub>O

<b>MnO<sub>4</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>2</sub>-Oktaeder</b>				
Mn-O1 <sup>1</sup>	213.83(13)	Mn-Ow1	219.90(14)	
Mn-O3 <sup>2</sup>	217.69(12)	Mn-O2 <sup>3</sup>	219.94(12)	
Mn-O3	218.71(13)	Mn-Ow2 <sup>4</sup>	227.01(14)	
<b>SeO<sub>3</sub><sup>2-</sup>-Anionen</b>				
Se-O1	168.90(12)	O1-Se-O2	100.76(6)	
Se-O2	170.06(12)	O1-Se-O3	100.64(6)	
Se-O3	170.94(12)	O2-Se-O3	101.63(6)	
Hw11-Ow1-Hw12	109(2)	Hw21-Ow2-Hw22	97(3)	
<b>H-Brücken</b>				
	d(O-H)	d(H···O)	d(O···O)	$\angle(\text{OHO})$
Ow1-Hw11···O2	89.8(17)	181.9(19)	269.88(19)	166(2)
Ow1-Hw12···O1 <sup>5</sup>	89.3(17)	183.0(18)	271.62(17)	171(3)
Ow1-Hw12···O3 <sup>5</sup>	89.3(17)	269(3)	303.80(18)	105(2)
Ow2-Hw21···Ow1	93.2(17)	203(2)	282.9(2)	142(2)

Fortsetzung Tabelle 4.8:

Ow2-Hw22...O2 <sup>6</sup>	91.6(18)	197.3(18)	288.13(17)	171(3)
Ow2-Hw22...O1 <sup>6</sup>	91.6(18)	264(3)	314.4(2)	116(2)

Symmetrieeoperatoren:

- |                     |                        |                        |
|---------------------|------------------------|------------------------|
| 1) $x+1,y,z$        | 2) $-x+1,-y,-z$        | 3) $-x+1,y-1/2,-z+1/2$ |
| 4) $x,-y+1/2,z-1/2$ | 5) $-x+1,y+1/2,-z+1/2$ | 6) $-x+1,-y,-z+1$      |

#### 4.3.6 Kristallstruktur

$\alpha$ -MnSeO<sub>3</sub>·2H<sub>2</sub>O kristallisiert monoklin in der Raumgruppe P2<sub>1</sub>/c (*m*P44, Z = 4) in einem eigenen Strukturtyp mit einer Formeleinheit in der asymmetrischen Einheit (vgl. auch [118]). Alle Atome besetzen allgemeine Lagen 4e (1). Das ausschließlich monodental koordinierende, trigonal-pyramidale Oxoselenat(IV)-Anion weist Se-O-Bindungslängen zwischen 168.90(1) ≤ d(Se-O)/pm ≤ 170.94(1) und O-Se-O-Winkel zwischen 100.76(6) und 101.63(6)° auf und hat nahezu *m*-Symmetrie (vgl. Abbildung 4.23). Das Mangan(II)-Kation ist leicht verzerrt oktaedrisch ( $\sigma^2_{\text{oct.}} = 36.59$ ) von vier Sauerstoffatomen vier verschiedener Oxoselenat(IV)-Anionen sowie zwei kristallographisch verschiedenen, *cis*-ständigen Kristallwassermolekülen mit Abständen 213.83(13) ≤ d(Mn-O)/pm ≤ 227.01(14) koordiniert (vgl. Abbildung 4.23). Die asymmetrische Einheit enthält zwei kristallographisch verschiedene metallkoordinierte Kristallwassermoleküle (vgl. Abbildung 4.23).

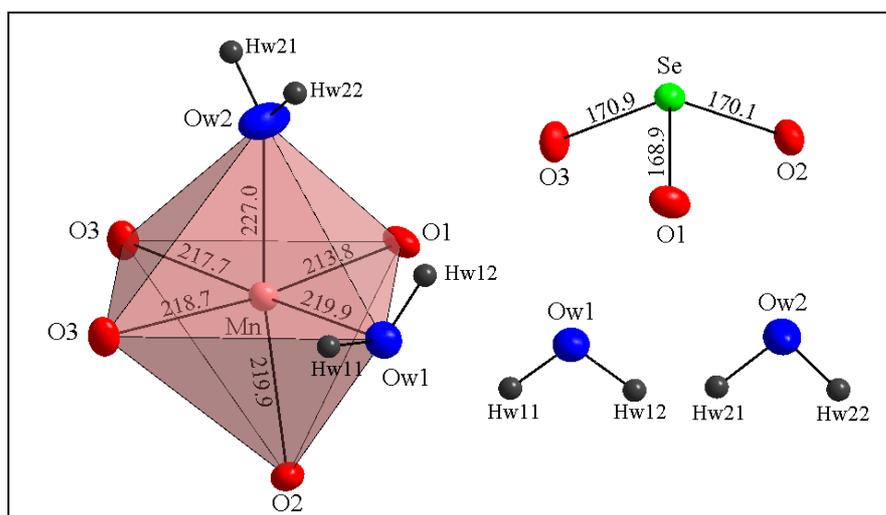


Abbildung 4.23: Koordinationspolyeder und molekulare Baueinheiten in  $\alpha$ -MnSeO<sub>3</sub>·2H<sub>2</sub>O (Maßstab aller Abbildungen identisch, PDF  $\hat{=}$  50%, Abstände in pm).

Die MnO<sub>4</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>2</sub>-Oktaeder sind über gemeinsame Kanten (O3, O3') zu isolierten, parallel (010) gleichorientierten Dimeren Mn<sub>2</sub>O<sub>2/2</sub>O<sub>4/1</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>4/1</sub> verknüpft, deren Schwerpunkte eine

hexagonal dichte Packung bilden (vgl. Abbildung 4.24). Die Dimere sind ihrerseits über Wasserstoffbrücken sowie Selenatome der Oxoselenat(IV)-Anionen zu einem 3D Netzwerk verknüpft (vgl. Abbildung 4.24 und 4.26).

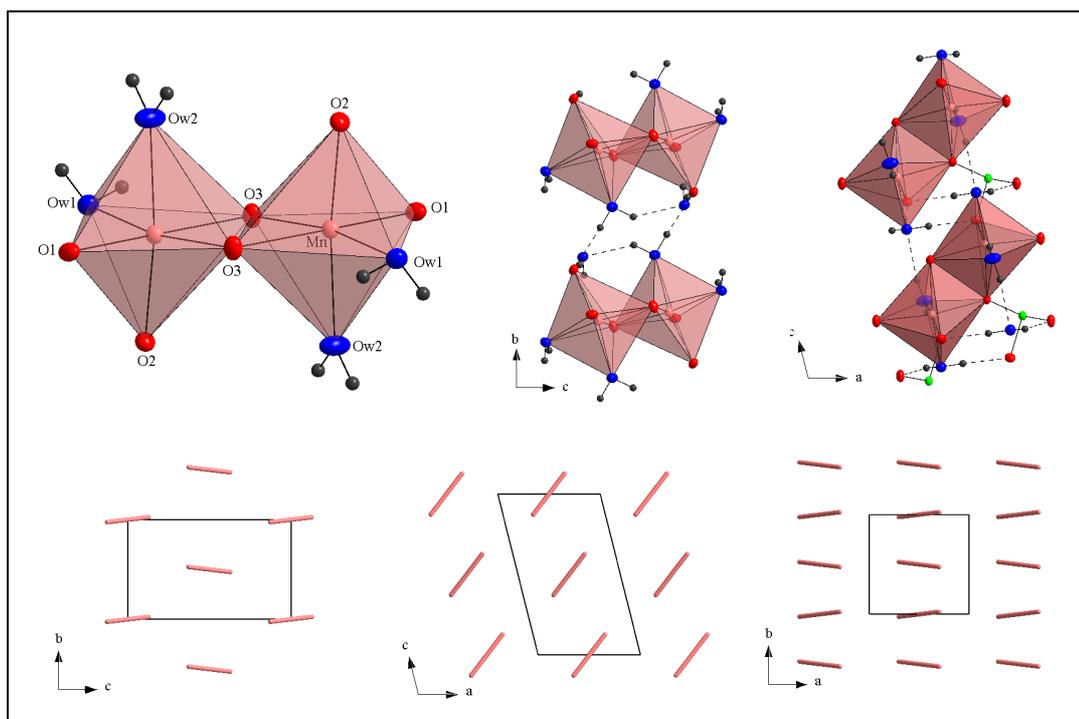


Abbildung 4.24:  $\text{Mn}_2\text{O}_{2/2}\text{O}_{4/1}(\text{H}_2\text{O})_{4/1}$ -Dimere von  $\alpha\text{-MnSeO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  und deren Verknüpfung über Wasserstoffbrücken (oben) sowie Packung der Dimere (Dimere als Stäbe dargestellt, unten, PDF  $\hat{=} 50\%$ ).

#### 4.3.6.1 Wasserstoffbrücken und Anionenteilstruktur

In  $\alpha\text{-MnSeO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  liegen zwei metallgebundene, kristallographisch unterschiedliche Kristallwassermoleküle vor, die schwache, nahezu lineare Wasserstoffbrücken mit Donor-Akzeptor-Abständen von  $269.88(1) \leq d(\text{O} \cdots \text{O})/\text{pm} \leq 288.13(1)$  bilden. Ow1 ist dabei tetraedrisch koordiniert (Typ H, Klasse 2) und bildet sowohl aufgrund der vergleichsweise kurzen Donor-Akzeptor-Abstände (vgl. Abbildung 4.25 und Tabelle 4.8) als auch des kooperativen Effekts die stärkeren Wasserstoffbrücken. Ow2 ist nahezu trigonal-planar koordiniert (Typ D, Klasse 1) und zeigt die, für diese Konfiguration typische, zigarrenförmige Auslenkungsanomalie der PDF senkrecht zur H-Brückenebene (vgl. Abbildung 4.25 und Kapitel 3.3). Die Kristallwassermoleküle bilden gemeinsam mit Oxoselenat(IV)-Sauerstoffatomen (O2) 12-gliedrige Ringe, die über Oxoselenat(IV)-Anionen zu Schichten  $\frac{2}{\infty}[\text{SeO}_3(\text{H}_2\text{O})_2]$  parallel (100) verbrückt sind (vgl. Abbildung 4.25).

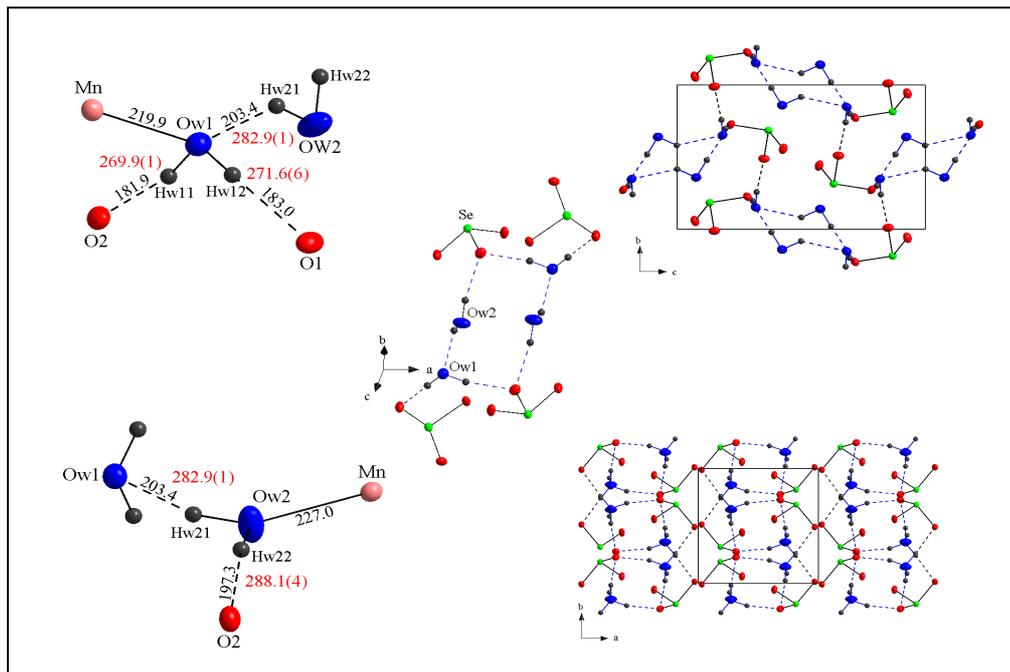


Abbildung 4.25: Umgebungen der Kristallwassermoleküle (links), H-Brückensystem mit 12-gliedrigen Ringen (mitte) sowie deren Verknüpfung über Oxoselenat(IV)-Anionen zu Schichten  $2[\text{SeO}_3(\text{H}_2\text{O})_2]$  parallel (100) (oben rechts) und Anionenteilstruktur (unten rechts) von  $\alpha$ - $\text{MnSeO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  (PDF  $\hat{=}$  50%, Abstände in pm, O...O-Abstände rot dargestellt).

Das 2D H-Brückensystem von  $\alpha$ - $\text{MnSeO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  sowie die daraus resultierende Anionenteilstruktur weicht somit deutlich von dem Wasserstoffbrückensystem ab, das bei den im  $\text{ZnSeO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ -Strukturtyp kristallisierenden Verbindungen  $\text{M}^{\text{II}}\text{SeO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  mit  $\text{M}^{\text{II}} = \text{Mg}, \text{Co}, \text{Ni}, \text{Cu}, \text{Zn}$  gefunden wurde (vgl. Kapitel 4.4.3.1).

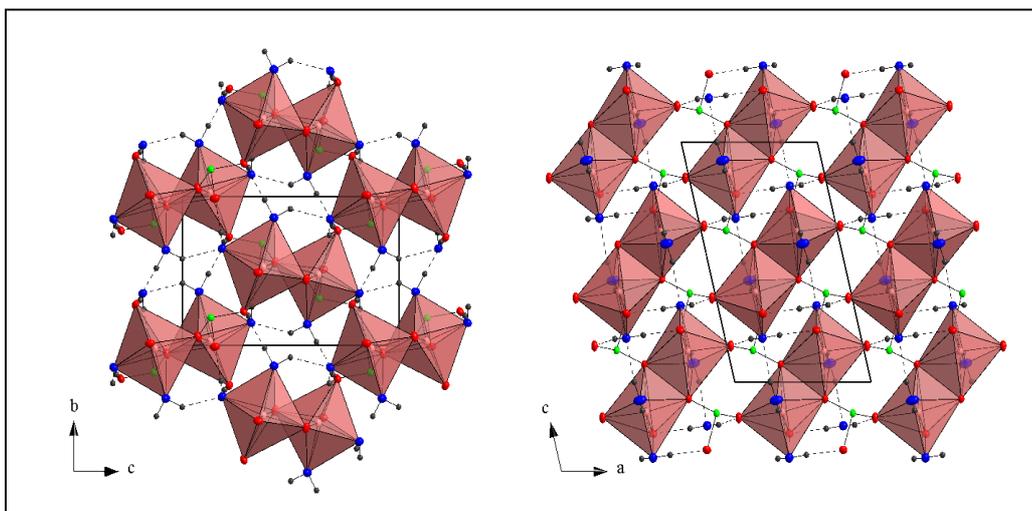


Abbildung 4.26: Kristallstruktur von  $\alpha$ - $\text{MnSeO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  mit Blick in [100] (links) und [010] (rechts, PDF  $\hat{=}$  50%).

#### 4.4 $\beta$ -Mangan-oxoselenat(IV)-dihydrat

Bei Versuchen zur Darstellung von  $\text{MnSeO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$  gelang M. Wagener [19] mit dem modifizierten Gradientenverfahren die Darstellung eines bisher unbekanntes, zu den Verbindungen des  $\text{ZnSeO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ -Typs (*mP44*,  $P2_1/n$ ) isotypen Verbindung, die im folgenden  $\beta\text{-MnSeO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  genannt wird. Sie schließt damit die Reihe der isotypen *quasi*-binären Oxoselenat(IV)-dihydrate des  $\text{ZnSeO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ -Typs (*mP44*,  $P2_1/n$ ) [14]. Mangan bildet also, wie Kupfer, polymorphe *quasi*-binäre Oxoselenat(IV)-dihydrate. Im Rahmen dieser Arbeit sollte geklärt werden, ob und inwieweit die Kristallstrukturen der polymorphen Formen von  $\text{MnSeO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  strukturelle Analogien aufweisen.

##### 4.4.1 Präparation

$\beta\text{-MnSeO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  konnte bisher ausschließlich als Nebenprodukt kristallisiert werden [19], da die Bildung dieser Verbindung im zur Kristallisation notwendigen Temperaturbereich von 330 bis 370 K mit der Bildung von  $\text{MnSeO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$  und  $\alpha\text{-MnSeO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  in Konkurrenz steht. Die für eine vollständige Charakterisierung dieser Verbindung notwendigen Probenmengen standen daher nicht zur Verfügung. Eine ausführliche Beschreibung der Synthese und der elementanalytischen Charakterisierung ist in [19] zu finden.

##### 4.4.2 Röntgeneinkristallstrukturanalyse

Ein nach polarisationsmikroskopischen Voruntersuchungen ausgewählter Einkristall wurde mit Apiezon auf einer Glaskapillare fixiert und mit einem Vierkreis-Einkristalldiffraktometer CAD4 der Firma Nonius (Delft) unter Verwendung monochromatisierter  $\text{MoK}\alpha$ -Strahlung ( $\lambda = 71.069 \text{ pm}$ ) bis  $2\Theta = 49.94^\circ$  vermessen. Die Bestimmung der Kristallmetrik erfolgte anhand 25 wohl zentrierter Reflexe mit  $15 \leq \Theta/^\circ \leq 25$ . Zum Ausschluß systematischer Verfälschung der Intensitätsdaten durch Dejustage oder Zersetzung wurden in Abständen von 300 Reflexen drei Orientierungskontrollreflexe und in Abständen von drei Stunden, drei Intensitätskontrollreflexe gemessen. Die Intensitäten wurden für Lorentz-, Polarisations- und, empirisch mit Hilfe des  $\Psi$ -Scan-Verfahrens, für Absorptionseffekte korrigiert. Die Schweratomlagen konnten sowohl mit der Patterson-Methode als auch mit direkten Methoden bestimmt werden [52]. Unter Verwendung von Atomformfaktoren für neutrale Atome wurde das Strukturmodell sukzessive mit Fourier-Synthesen und Least-Squares-Verfahren (volle Matrix) verfeinert. Nach Einführung anisotroper Auslenkungsparameter konnten die Wasserstofflagen aus Differenz-Fourier-Synthesen bestimmt werden. Die isotropen Auslenkungsparameter der

KWM-Wasserstoffatome wurden dabei auf das 1.5-fache des äquivalent, isotropen Auslenkungsparameters des bindenden Sauerstoffatoms gekoppelt und der O-H-Abstand mittels des DFIX-Restraints auf 92 pm fixiert. In Tabelle 4.9 sind die Gitter-, Mess- und Verfeinerungsparameter aufgeführt. Die nach dem letzten Verfeinerungszyklus erhaltenen Lage- und isotropen bzw. anisotropen Auslenkungsparameter sind im Anhang, Tabellen 11.28 und 11.29 wiedergegeben, während ausgewählte Abstände und Winkel in Tabelle 4.10 zusammengefasst sind.

Tabelle 4.9: Mess- und Verfeinerungsparameter für  $\beta$ -MnSeO<sub>3</sub>·2H<sub>2</sub>O

Name	$\beta$ -Mangan-Oxoselenat(IV)-dihydrat
Summenformel	$\beta$ -MnSeO <sub>3</sub> ·2H <sub>2</sub> O
Molmasse / g·mol <sup>-1</sup>	201.93
Temperatur /K	293(2)
Wellenlänge /pm	71.069
Kristallsystem, Raumgruppe, PS	monoklin, P2 <sub>1</sub> /n, mP44
Gitterkonstanten /pm /°	a = 662.50(1) b = 899.8(2) $\beta$ = 99.70(3) c = 782.4(2)
Zellvolumen /nm <sup>3</sup>	0.45973(17)
Z, röntgen. Dichte / Mg·m <sup>-3</sup>	4, 2.917
Absorptionskoeffizient /mm <sup>-1</sup>	10.669
F(000)	380
Kristallgröße /mm <sup>3</sup>	0.32 · 0.26 · 0.21
Messbereich ( $\Theta$ ) /°	3.48 - 24.97
Messbereich (H)	-7 ≤ h ≤ 7, -10 ≤ k ≤ 10, -9 ≤ l ≤ 9
Reflexe gemessen / unique / signifikant	3098 / 805 / 780
R <sub>int.</sub> , R <sub>σ</sub>	0.0223, 0.0140
Vollständigkeit bis $\Theta = 24.97^\circ$	100.0 %
Verfeinerungsmethode	Least-squares (volle Matrix) gegen F <sup>2</sup>
Daten / Restraints / Parameter	805 / 0 / 77
S(F <sup>2</sup> )	1.156
Absorptionskorrektur	empirisch, <i>via</i> $\Psi$ -Scans
Gütefaktoren (beob.)	R1 = 0.0131, wR2 = 0.0338
Gütefaktoren (gem.)	R1 = 0.0137, wR2 = 0.0341
Extinktionskoeffizient	0.0285(12)
$\Delta\rho_{\min.}, \Delta\rho_{\max.}$ /10 <sup>-6</sup> e·pm <sup>-3</sup>	-0.35(2), 0.37(3)

Tabelle 4.10: Ausgewählte Bindungslängen (/pm) und Winkel (/°) von  $\beta$ -MnSeO<sub>3</sub>·2H<sub>2</sub>O

<b>MnO<sub>4</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>2</sub>-Oktaeder</b>			
Mn-Ow2	212.81(17)	Mn-O1 <sup>3</sup>	220.37(14)
Mn-O1	216.57(14)	Mn-O2	222.02(15)
Mn-O3	213.61(14)	Mn-Ow1	229.91(16)
<b>SeO<sub>3</sub><sup>2-</sup>-Anionen</b>			

Fortsetzung Tabelle 4.10:

Se-O1 <sup>3</sup>	170.15(14)	O1 <sup>3</sup> -Se-O2 <sup>2</sup>	102.76(7)
Se-O2 <sup>2</sup>	169.76(13)	O1 <sup>3</sup> -Se-O3 <sup>1</sup>	101.32(7)
Se-O3 <sup>1</sup>	168.88(14)	O2 <sup>2</sup> -Se-O3 <sup>1</sup>	102.61(7)
Hw11-Ow1-Hw12	104(3)	Hw21-Ow2-Hw22	113(3)
<b>H-Brücken</b>	<b>d(O-H)</b>	<b>d(H···O)</b>	<b>d(O···O)    ∠(OHO)</b>
Ow1-Hw11···O2 <sup>6</sup>	83.3(17)	207.7(18)	289.7(2)    168(3)
Ow1-Hw12···O3 <sup>2</sup>	80.6(18)	194.3(19)	274.0(2)    169(9)
Ow2-Hw21···Ow1 <sup>7</sup>	79.9(18)	200.2(18)	292.8(2)    161(2)
Ow2-Hw22···O2 <sup>2</sup>	72.7(18)	220.4(2)	277.1(2)    174(1)

Symmetrieeoperatoren:

- |                          |                       |                   |
|--------------------------|-----------------------|-------------------|
| 1) x+1,y,z               | 2) x+1/2,-y+1/2,z+1/2 | 3) -x+1,y+1,-z    |
| 4) x-1/2,-y+1/2,z-1/2    | 5) x-1,y,z            | 6) -x+1, -y+1, -z |
| 7) -x+1/2, y-1/2, -z+1/2 |                       |                   |

#### 4.4.3 Kristallstruktur

$\beta$ -MnSeO<sub>3</sub>·2H<sub>2</sub>O kristallisiert monoklin in der Raumgruppe P2<sub>1</sub>/n (*mP*44, Z = 4) im ZnSeO<sub>3</sub>·2H<sub>2</sub>O-Typ. Alle Atome besetzen allgemeine Lagen 4e (1). Das ausschließlich monodentat agierende, trigonal-pyramidale Oxoselenat(IV)-Anion weist Se-O-Bindungslängen zwischen 168.88(1) ≤ d(Se-O)/pm ≤ 170.15(1) und O-Se-O-Winkel zwischen 101.32(7) und 102.76(7)° (vgl. Abbildung 4.27) auf. Das Mangan(II)-Kation ist leicht verzerrt oktaedrisch ( $\sigma_{\text{oct.}}^2 = 41.51$ ) von vier Sauerstoffatomen vier verschiedener Oxoselenat(IV)-Anionen sowie zwei verschiedenen, *cis*-ständigen Kristallwassermolekülen mit Abständen 212.81(1) ≤ d(Mn-O)/pm ≤ 229.91(1) koordiniert (vgl. Abbildung 4.27).

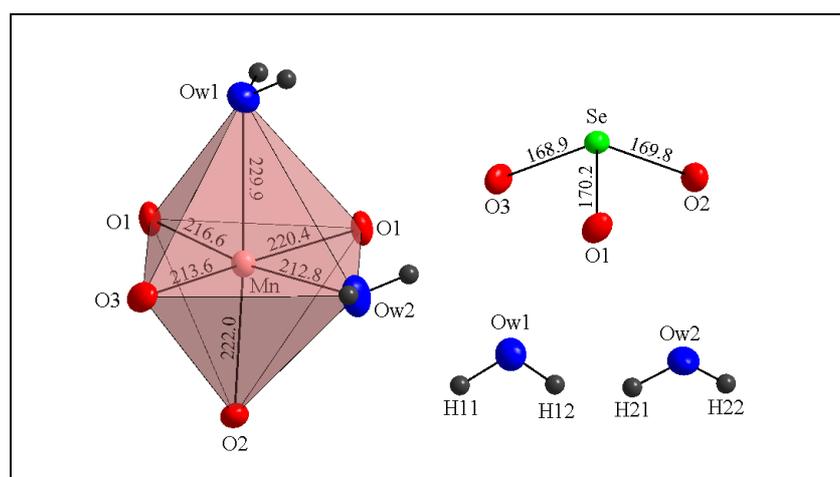


Abbildung 4.27: Koordinationspolyeder und molekulare Baueinheiten von  $\beta$ -MnSeO<sub>3</sub>·2H<sub>2</sub>O (Maßstab aller Abbildungen identisch, PDF  $\hat{=}$  50%, Abstände in pm).

Die  $\text{MnO}_4(\text{H}_2\text{O})_2$ -Oktaeder sind, wie in  $\alpha\text{-MnSeO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ , über gemeinsame Kanten ( $\text{O1}$ ,  $\text{O1}'$ ) zu isolierten Dimeren  $\text{Mn}_2\text{O}_{2/2}\text{O}_{4/1}(\text{H}_2\text{O})_{4/1}$  verknüpft, deren Schwerpunkte um Inversionszentren bei  $0, 0, \frac{1}{2}$  liegen und eine hexagonal dichte Packung bilden (vgl. Abbildung 4.28), jedoch sind diese Dimere in aufeinanderfolgenden Schichten um etwa  $75^\circ$  gegeneinander verdreht. Diese werden über Wasserstoffbrücken sowie Selenatome der Oxoselenat(IV)-Anionen zu einem 3D Netzwerk verknüpft (vgl. Abbildung 4.28 und 4.30). Abweichend von den  $\text{Mn}_2\text{O}_{2/2}\text{O}_{4/1}(\text{H}_2\text{O})_{4/1}$ -Dimeren in  $\alpha\text{-MnSeO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  kommt es innerhalb dieser Dimere zur Ausbildung von „interpolyhedralen“ Wasserstoffbrücken  $\text{Ow1-Hw11} \cdots \text{O2}$  der apikalen KWM  $\text{Ow1}$  (vgl. Abbildung 4.28). Als direkte Konsequenz dieser interpolyhedralen H-Brücken  $\text{Ow1-Hw11} \cdots \text{O2}$  ist die Dimensionalität des resultierenden H-Brückennetzwerkes im Gegensatz zu den unverbrückten  $\text{Mn}_2\text{O}_{2/2}\text{O}_{4/1}(\text{H}_2\text{O})_{4/1}$ -Dimeren in  $\alpha\text{-MnSeO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  von 2D ( $\alpha\text{-MnSeO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ) auf 1D ( $\beta\text{-MnSeO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ) erniedrigt.

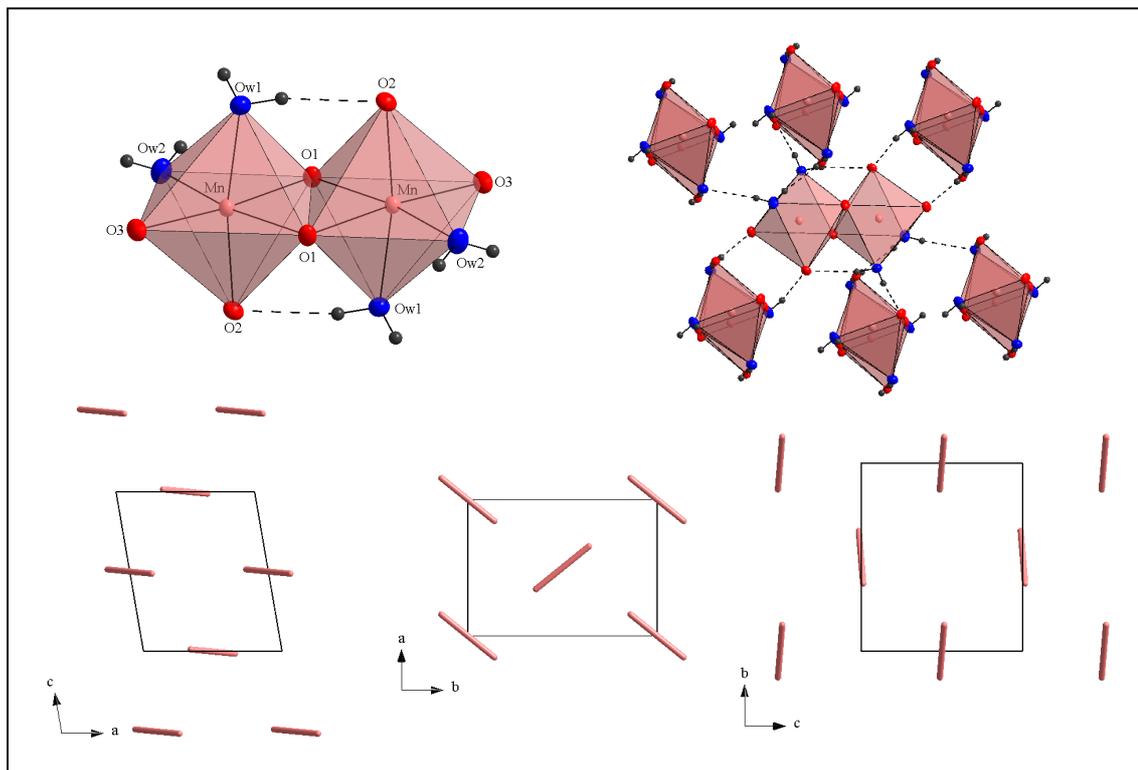


Abbildung 4.28:  $\text{Mn}_2\text{O}_{2/2}\text{O}_{4/1}(\text{H}_2\text{O})_{4/1}$ -Dimere von  $\beta\text{-MnSeO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  und deren Verknüpfung über Wasserstoffbrücken (oben) sowie Packung der Dimere (Dimere als Stäbe dargestellt, unten, PDF  $\hat{=}$  50%).

## 4.4.3.1 Wasserstoffbrücken und Anionenteilstruktur

Wie  $\alpha$ -MnSeO<sub>3</sub>·2H<sub>2</sub>O enthält  $\beta$ -MnSeO<sub>3</sub>·2H<sub>2</sub>O zwei metallgebundene, kristallographisch unterschiedliche Kristallwassermoleküle, die schwache, nahezu lineare Wasserstoffbrücken bilden. Die Donor-Akzeptor-Abstände ( $277.1(2) \leq d(\text{O}\cdots\text{O})/\text{pm} \leq 292.8(2)$ ) deuten auf geringfügig schwächere H-Brücken als in  $\alpha$ -MnSeO<sub>3</sub>·2H<sub>2</sub>O (vgl. Kapitel 4.3.6.1). Ow1 ist tetraedrisch koordiniert (Typ H, Klasse 2) mit vergleichsweise kurzen Donor-Akzeptor-Abständen (vgl. Abbildung 4.29 und Tabelle 4.10), und bildet, wohl als Folge des kooperativen Effekts, die stärkeren Wasserstoffbrücken. Ow2 ist trigonal-pyramidal koordiniert (Typ J, Klasse 1') und weicht daher von der in  $\alpha$ -MnSeO<sub>3</sub>·2H<sub>2</sub>O für Ow2 gefundenen trigonal-planaren Geometrie ab (vgl. Abbildung 4.29 und Kapitel 4.3.6.1). Die Kristallwassermoleküle bilden, gemeinsam mit den O<sub>Se</sub>-Akzeptoratomen, ein tubulares 1D H-Brückensystem  $^1_\infty[\text{SeO}_3(\text{H}_2\text{O})_2]$  in [100] aus alternierenden, um Symmetriezentren angeordneten, 12- bzw. 20-gliedrigen Ringen die in (100) *quasi*-hexagonal gepackt sind (vgl. Abbildung 4.29).

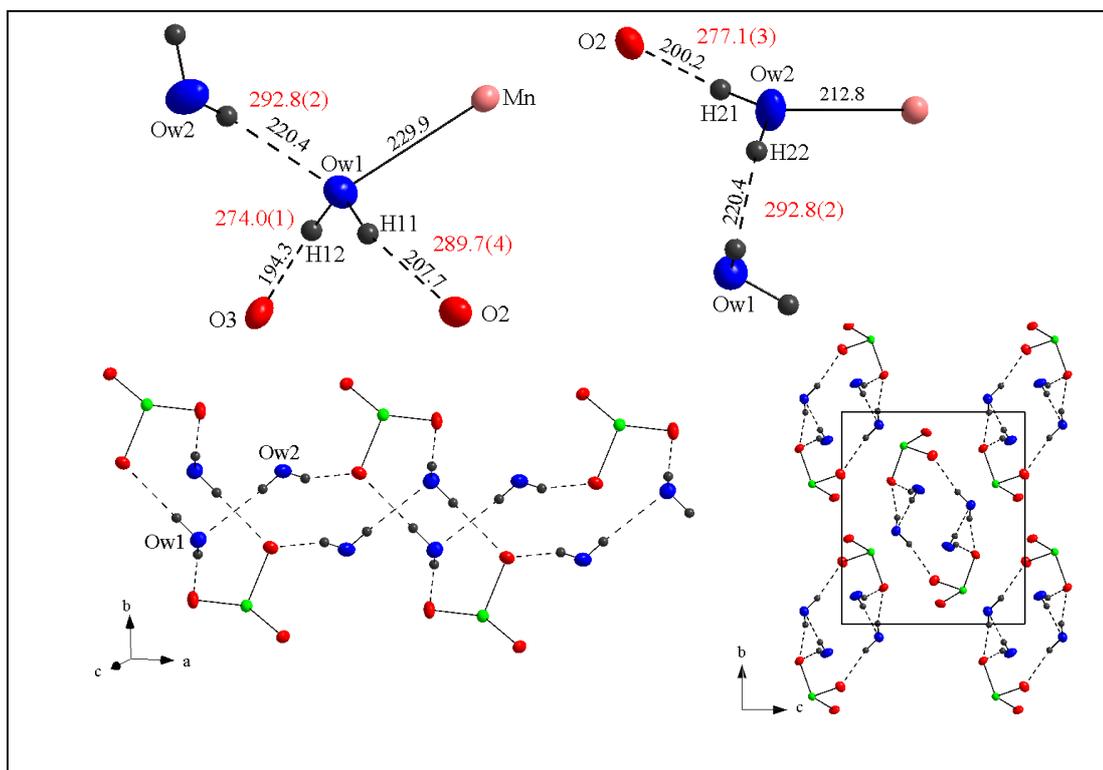


Abbildung 4.29: Umgebungen der Kristallwassermoleküle von  $\beta$ -MnSeO<sub>3</sub>·2H<sub>2</sub>O (oben) sowie tubulare, um Symmetriezentren angeordnete, 1D H-Brückensysteme  $^1_\infty[\text{SeO}_3(\text{H}_2\text{O})_2]$  in [100] sowie dessen *quasi*-hexagonale Stabpackung in (100) (unten rechts, PDF  $\hat{=}$  50%, Abstände in pm, O $\cdots$ O-Abstände rot dargestellt).

Sowohl die Dimensionalität der Anionenteilstrukturen als auch deren Verknüpfungsmuster differieren in den beiden polymorphen Formen von  $\text{MnSeO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  also deutlich. Darüber hinaus ist für  $\beta\text{-MnSeO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  festzustellen, dass jeweils komplementäre Kationen-/ bzw. Anionenteilstrukturen gebildet werden (vgl. Abbildung 4.30).

Die bei den isotypen Verbindungen des  $\text{ZnSeO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ -Typs gefundenen „(halb-)leiter-ähnlichen“ Eigenschaften bei 333 K könnten demnach, wie bereits ansatzweise von den Autoren postuliert [126], auf Protonenleitung innerhalb der  ${}^1\infty[\text{SeO}_3(\text{H}_2\text{O})_2]$ -Tuben zurückzuführen sein. In der 2D Anionenteilstruktur von  $\alpha\text{-MnSeO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  scheint dies nicht möglich zu sein.

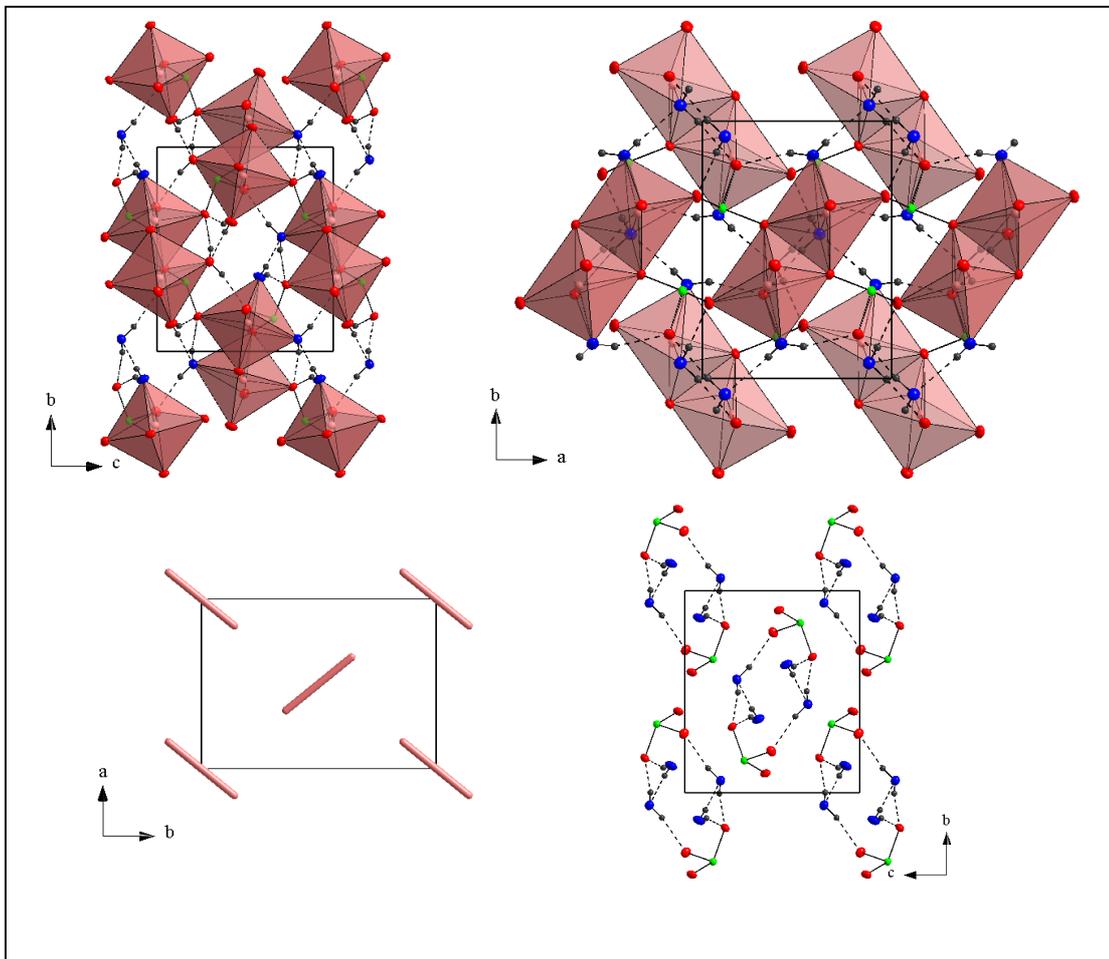


Abbildung 4.30: Kristallstruktur von  $\beta\text{-MnSeO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  mit Blick in  $[100]$  und  $[00\bar{1}]$  (oben) sowie komplementäre Kationen- (Blick in  $[001]$  links unten) und Anionenteilstruktur (Blick in  $[\bar{1}00]$ , rechts unten, PDF  $\hat{=} 50\%$ ).

#### 4.4.4 Vergleich von $\alpha$ - und $\beta$ - $\text{MnSeO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$

Trotz der Ähnlichkeit der Kristallstrukturen von  $\alpha$ - und  $\beta$ - $\text{MnSeO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  werden aufgrund nur kleiner Unterschiede in der Koordination bzw. Konfiguration der Kristallwassermoleküle grundlegend verschiedene H-verbrückte Anionenteilstrukturen gebildet. (vgl. Tabelle 4.11). Die wesentlichen Charakteristika der polymorphen Formen von  $\text{MnSeO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  sind in Tabelle 4.11 gegenübergestellt.

Tabelle 4.11: Vergleich der Kristallstrukturen bzw. Strukturelemente in den polymorphen Formen von  $\text{MnSeO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  (signifikante Unterschiede rot hervorgehoben)

Verbindung	$\alpha$ - $\text{MnSeO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	$\beta$ - $\text{MnSeO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$
RG, PS, Z	$P2_1/c$ , <i>mP44</i> , 4	$P2_1/n$ , <i>mP44</i> , 4
Gitterkonstanten /pm	a = 665.00(1) b = 653.70(1) c = 1088.9(2) $\beta$ = 103.91(3) V = 0.45947(13) nm <sup>3</sup>	a = 662.50(1) b = 899.8(2) c = 782.4(2) $\beta$ = 99.70(3) V = 0.45973(17) nm <sup>3</sup>
Koordinationstyp der Oxoselenat(IV)-Anionen, d(Se-O)/pm, $\angle$ O-Se-O/ $^\circ$ , [14]	Typ VI, $168.90(1) \leq d(\text{Se-O}) \leq 170.94(1)$ , $100.76(6) \leq \angle \text{O-Se-O} \leq 101.63(6)$	Typ VI, $168.88(1) \leq d(\text{Se-O}) \leq 170.15(1)$ , $101.32(7) \leq \angle \text{O-Se-O} \leq 102.76(7)$
$\text{Mn}^{2+}$ -Polyeder, $\sigma_{\text{oct.}}^2$ , d(Mn-O)/pm	$\text{MnO}_4(\text{H}_2\text{O})_2$ -Oktaeder mit <i>cis</i> -1,2)-ständigen KWM, $36.59, 213.83(13) \leq d(\text{Mn-O}) \leq 227.01(14)$	$\text{MnO}_4(\text{H}_2\text{O})_2$ -Oktaeder mit <i>cis</i> -(1,2)-ständigen KWM, $41.51, 212.81(1) \leq d(\text{Mn-O}) \leq 229.91(1)$
Verknüpfung der $\text{Mn}^{2+}$ -Polyeder	$\text{Mn}_2\text{O}_{2/2}\text{O}_{4/1}(\text{H}_2\text{O})_{4/1}$ -Dimere	$\text{Mn}_2\text{O}_{2/2}\text{O}_{4/1}(\text{H}_2\text{O})_{4/1}$ -Dimere mit „interpolyhedralen“ H-Brücken
Dimerentopologie (Kationenteilstruktur)	gleichorientiert, hexagonal dichte Packung	um Inversionszentren bei 0, 0, $\frac{1}{2}$ gleichorientiert, um Inversionszentren bei $\frac{1}{2}$ , $\frac{1}{2}$ , 0 um $\sim 75^\circ$ verdreht, hexagonal dichte Packung
Packungssymmetrie (Ebenengruppe)	p2	p2gg
H-Brücken, Donor-Akzeptor-Abstände /pm	mittelschwach bis schwach, $269.88(1) \leq d(\text{O} \cdots \text{O}) \leq 288.13(1)$	mittelschwach bis schwach, $277.1(2) \leq d(\text{O} \cdots \text{O}) \leq 292.8(2)$
KWM-Konfigurationen	Ow1: tetraedrisch, Typ H, Kl. 2 Ow2: trigonal-planar, Typ D, Klasse 1	Ow1: tetraedr., Typ H, Kl. 2 Ow2: trigonal-pyramidal, Typ J, Klasse 1'

Fortsetzung Tabelle 4.11:

Anionenteilstruktur, Dimensionalität	Schichten $\infty^2[\text{SeO}_3(\text{H}_2\text{O})_2]$ parallel (100), 2D	tubulares H-Brückensystem $\infty^1[\text{SeO}_3(\text{H}_2\text{O})_2]$ in [100], 1D, komplementäre Kationen- und Anionenteilstruktur
Raumerfüllung [89]	83.6%	83.4%

Da in den  $\text{Mn}_2\text{O}_2/2\text{O}_{4/1}(\text{H}_2\text{O})_{4/1}$ -Dimeren, trotz gleicher Konstitution, im Falle von  $\beta$ - $\text{MnSeO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  zusätzlich „interpolyhedrale“ Wasserstoffbrücken über apikale Kristallwasser-moleküle gebildet werden, führt dies zu deutlich unterschiedlichen Verknüpfungen dieser Baugruppen (vgl. Abbildung 4.31).

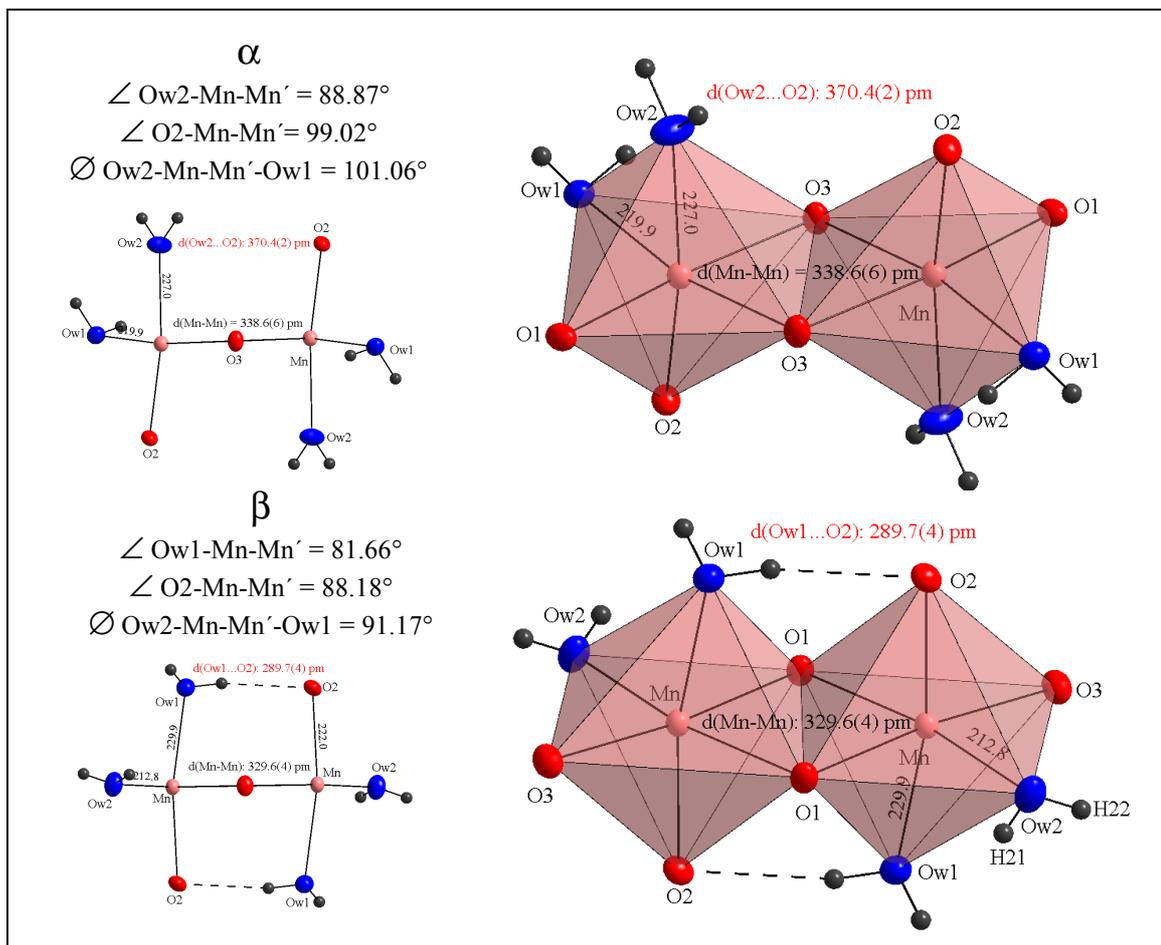


Abbildung 4.31: Vergleich der Koordination und Geometrie der  $\text{Mn}_2\text{O}_2/2\text{O}_{4/1}(\text{H}_2\text{O})_{4/1}$ -Dimere in  $\alpha$ - (oben) und  $\beta$ - $\text{MnSeO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  (unten, PDF  $\hat{=}$  50%, Abstände in pm).

Die Unterschiede liegen in erster Linie bei dem um ca. 9 pm kürzeren  $\text{Mn}^{2+}$ - $\text{Mn}^{2+}$ -Abstand, mehr jedoch in den stumpfen Winkeln der apikalen Atome zur Mn-O/O'-Mn-Bindungsebene, die im Falle des  $\beta$ - $\text{MnSeO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  zu wesentlich kürzeren O $\cdots$ O-Abständen ( $\Delta d(\text{O}\cdots\text{O}) = 83.7$  pm) und somit zur Ausbildung interpolyhedraler H-Brücken führen. Die dabei „verlorene“ Valenz des Kristallwassermoleküls Ow1 führt dann zu einer verminderten Vernetzungsmöglichkeit und somit zu der Erniedrigung der Dimensionalität des Wasserstoffbrückensystems bzw. der H-verbrückten Anionenteilstruktur (vgl. Tabelle 4.11). Die dadurch veränderte Geometrie des H-Brückensystems ist dann möglicherweise Grund für die beiden unterschiedlichen Orientierungen der  $\text{Mn}_2\text{O}_{2/2}\text{O}_{4/1}(\text{H}_2\text{O})_{4/1}$ -Dimere in  $\alpha$ - bzw.  $\beta$ - $\text{MnSeO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  (vgl. Tabelle 4.11). Packungseffekte können aufgrund der nahezu gleichen Raumerfüllung (etwa 83.5%, Modul Void, Platon [89], vgl. Tabelle 4.11) ausgeschlossen werden.

Aufgrund der o.g. Ergebnisse sowie der Ergebnisse aus Kapitel 7 ist für die Bildung der beobachteten Anionenteilstrukturen und deren Dimensionalität daher generell anzunehmen, dass die Bildung interpolyhedraler bzw. interstratiale Wasserstoffbrücken die Dimensionalität des beobachteten Wasserstoffbrückensystems bzw. der Anionenteilstruktur erniedrigen sollte, wohingegen das Vorliegen „freier“, also nicht metallgebundener KWM eben diese erhöhen sollte.

#### 4.5 Strontiumoxoselenat(IV)-monohydrat

Bisher wurden die in der Tabelle 4.12 aufgeführten, neutralen und sauren *quasi*-binären bzw. *quasi*-ternären Oxoselenate(IV) bzw. Dioxoselenate(IV) des Strontiums beschrieben:

Tabelle 4.12: In der Literatur beschriebene Oxo- und Dioxoselenate(IV) des Strontiums

Verbindung	Pearson-Symbol/ Raumgruppe	Literatur
$\text{SrSeO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$	$mP32, P2_1/c$	[16]
$\text{SrSeO}_3^*$	-	[20]
$\text{Sr}_2\text{Co}(\text{SeO}_3)_3$	$aP30, P\bar{1}$	[129]
$\text{Sr}_2\text{Cu}(\text{SeO}_3)_3$	$aP30, P\bar{1}$	[130]
$\text{SrCu}(\text{SeO}_3)_2$	$mC40, C2/c$	[131]
$\text{SrFe}_4^{\text{III}}(\text{SeO}_3)_4$	$mP16, P2/m$	[74]
$\text{Sr}_3\text{Fe}_3^{\text{III}}(\text{SeO}_3)_6$	$hR174, R\bar{3}c$	[105]
$\text{Sr}_2\text{Cu}(\text{HSeO}_3)_2(\text{SeO}_3)_2$	$aP21, P\bar{1}$	[130]
$\text{SrCo}_2(\text{HSeO}_3)_2(\text{SeO}_3)_2$	$mP84, P2/m$	[74]
$\text{SrSe}_2\text{O}_5$	$aP32, P\bar{1}$	[132]
$\text{SrSe}_2\text{O}_5 \cdot \text{H}_2\text{O}^*$	-	[15]

\*: nur Pulverdaten bekannt

Von den *quasi*-binären Strontiumoxoselenaten(IV) sind bisher nur das von H. Müller erstmals beschriebene Monohydrat [16], das bislang nur als Pulver erhaltene  $\text{SrSeO}_3$  [20] sowie ein weiteres, nur unzureichend charakterisiertes Hydrat,  $\text{SrSeO}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$  [16] bekannt. Aufgrund der schlechten Kristallisierbarkeit dieser Verbindungen konnte die Kristallstruktur von  $\text{SrSeO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$  nur unbefriedigend ( $R_{\text{int.}} = 0.10$ ) gelöst werden, die Bestimmung der Wasserstofflagen war nicht möglich. Mangels phasenreiner Proben [133] standen die schwingungsspektroskopische und thermoanalytische Charakterisierung bislang aus.

Neben den strukturell verwandten, in Schichtstrukturen kristallisierenden *quasi*-binären Monohydraten des Typs  $\text{MSeO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$  ( $M = \text{Mn, Co, Ni, Zn, und Cd}$ ), deren Pseudosymmetrie intensiv untersucht wurde und für die ein gemeinsames Bildungsprinzip abgeleitet werden konnte [16], sind die in eigenen Strukturtypen kristallisierenden Verbindungen  $\text{BeSeO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$  [14] und  $\text{CaSeO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$  [134] bekannt.  $\text{SrSeO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$  kristallisiert im  $\text{CaSeO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ -Typ [134]. Es ist daher davon auszugehen, dass die Erdalkalimetalloxoselenat(IV)-monohydrate und die Oxoselenat(IV)-monohydrate der 3d-Übergangsmetalle von unterschiedlichen Aristotypen abzuleiten sind.

### 4.5.1 Präparation

Eine 30%ige  $\text{Na}_2\text{SeO}_3$ -Lösung (30 ml) wurde zunächst mit 30 ml einer 10%igen Natriumchlorid-Lösung und nachfolgend mit einer 10%igen Strontiumhydroxid-Lösung (30 ml) vorsichtig überschichtet. Nach mehreren Wochen bilden sich kleine, farblose Einkristalle von  $\text{SrSeO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$  mit Kantenlängen von ca. 0.25 mm. Die Kristalle wurden abgetrennt, mit Wasser und Ethanol gewaschen und über Sicapent im Exsikkator getrocknet. Halbquantitative EDX-Analysen konnten die Elemente Sr und Se nachweisen, Anzeichen auf Kontamination mit Natrium bzw. Chlor lagen nicht vor.

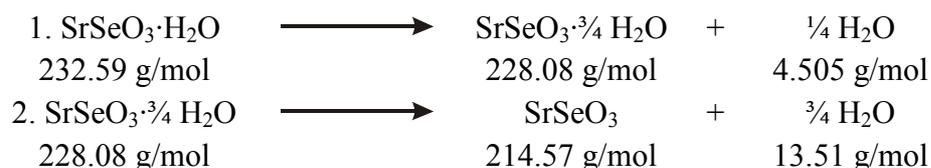
### 4.5.2 Thermoanalytische Untersuchungen

#### 4.5.2.1 DSC-Untersuchung

Im untersuchten Temperaturintervall  $173 \leq T/\text{K} \leq 295$  wurden keine, auf eine fest-fest-Phasenumwandlung deutenden, thermischen Effekte beobachtet.

#### 4.5.2.2 TG/-DTA-Untersuchung

Die thermogravimetrischen und differenzthermoanalytischen Untersuchungen einer frisch gemörserten Probe (43.3 mg) zeigen zunächst im Bereich von 300 bis 400 K eine kontinuierliche Gewichtsabnahme von  $\Delta m_{\text{rel.}} = -1.93\%$ , die bei 325 K einsetzt, ein Maximum bei 356 K durchläuft und bei 400 K abgeschlossen ist (vgl. Abbildung 4.32). Die simultan durchgeführte DTA-Untersuchung deutet auf einen einstufigen, endothermen Reaktionsverlauf. Der beobachtete Massenverlust von  $\Delta m_{\text{rel.}} = -1.93\%$  entspricht der Abgabe von  $\frac{1}{4}$  Molekülen Wasser pro Formelumsatz ( $\Delta m_{\text{exp.}}/\Delta m_{\text{theo.}} = 0.02\%$ ). Im Anschluss an diese Teilreaktion ist ein weiterer Massenverlust von  $\Delta m_{\text{rel.}} = -5.79\%$  zu beobachten, der mit einem endothermen Effekt ( $T_{\text{onset}} = 437$ ,  $T_{\text{max.}} = 500$  und  $T_{\text{offset}} = 551$  K) einhergeht. Der Massenverlust dieses zweiten Entwässerungsschritts entspricht der Abgabe von  $\frac{3}{4}$  Moleküle Wasser pro Formelumsatz ( $\Delta m_{\text{exp.}}/\Delta m_{\text{theo.}} = 0.02\%$ ). Die Abkühlkurve zeigt keinerlei Reversibilität der Reaktion, die irreversible, zweistufige Entwässerung von  $\text{SrSeO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$  verläuft demzufolge gemäß:



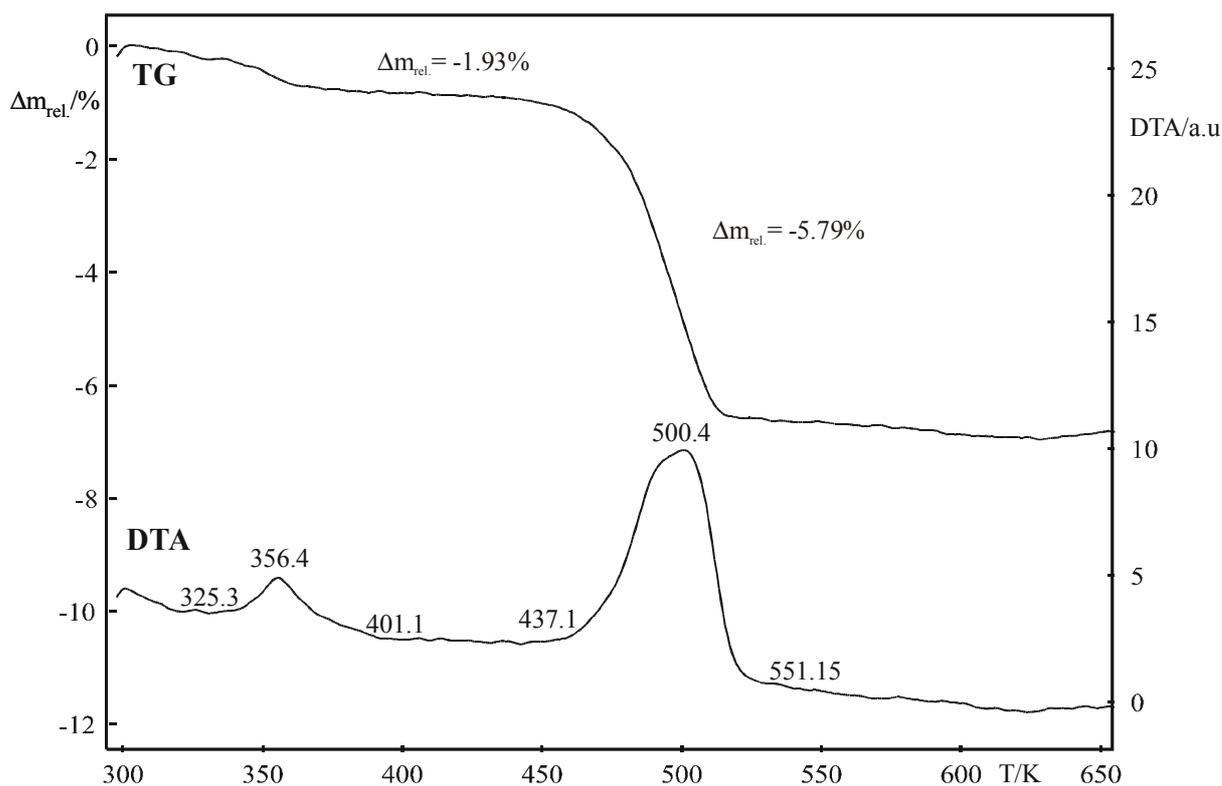


Abbildung 4.32: Thermische Zersetzung von SrSeO<sub>3</sub>·H<sub>2</sub>O (Aufheizrate 10 K/min, Temperaturen in K).

Das Entwässerungsprodukt SrSeO<sub>3</sub> wurde schwingungsspektroskopisch sowie röntgenographisch charakterisiert. Das durch Abbruch der Reaktion bei 400 K isolierte Zwischenprodukt SrSeO<sub>3</sub>·<sup>3</sup>/<sub>4</sub>H<sub>2</sub>O (hochporöse Masse) konnte weder pulverröntgenographisch noch schwingungsspektroskopisch charakterisiert werden.

Der Entwässerungsverlauf deutet vor dem Hintergrund der i.a. analog verlaufenden Entwässerungen der Oxoselenat(IV)-mono- bzw. -dihydrate zu den entsprechenden <sup>3</sup>/<sub>4</sub>-Hydraten, insbesondere anhand der eigenen Untersuchungen der Entwässerungen von MnSeO<sub>3</sub>·H<sub>2</sub>O und MnSeO<sub>3</sub>·2H<sub>2</sub>O zu MnSeO<sub>3</sub>·<sup>3</sup>/<sub>4</sub>H<sub>2</sub>O (vgl. Kapitel 4.3.2.2 und [19]), auf eine hohe Stabilität sowie einer kristallchemischen Sonderrolle der Oxoselenat(IV)-<sup>3</sup>/<sub>4</sub>-hydrate.

### 4.5.3 Schwingungsspektroskopische Untersuchungen

#### 4.5.3.1 Schwingungsabzählung

SrSeO<sub>3</sub>·H<sub>2</sub>O kristallisiert in der Raumgruppe P2<sub>1</sub>/c bzw. C<sub>5h</sub><sup>2</sup> (mP32, Z=4) mit N = 32 Atomen in der primitiven monoklinen Elementarzelle. Alle Atome besetzen allgemeine Lagen 4e (1). Für die irreduzible Darstellung der optischen Moden ergibt sich nach der tabellarischen Methode:

$$\begin{array}{rcl}
 \Gamma_{\text{Tot.}} & : & 24 A_g \oplus 24 A_u \oplus 24 B_g \oplus 24 B_u \quad n_{\text{dim.}} = 96 \\
 - \Gamma_{\text{Transl.}} & : & \phantom{24 A_g} 1 A_u \oplus \phantom{24 B_g} \oplus 2 B_u \quad n_{\text{dim.}} = 3 \\
 \hline
 = \Gamma_{\text{Opt.}} & : & 24 A_g \oplus 23 A_u \oplus 24 B_g \oplus 22 B_u \quad n_{\text{dim.}} = 93
 \end{array}$$

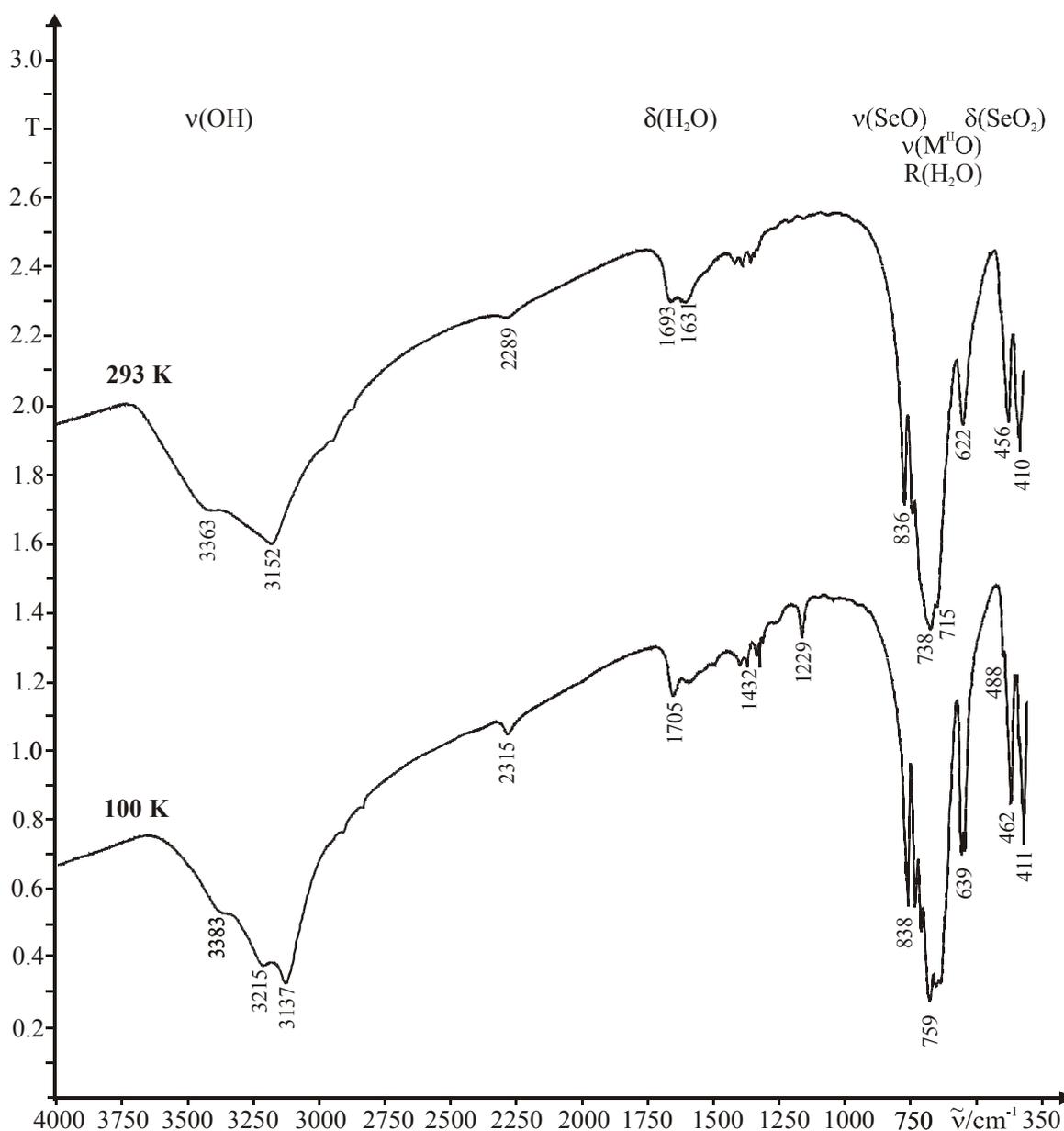
Der Charaktertafel der Punktgruppe C<sub>2h</sub> ist zu entnehmen, dass die ungeraden Rassen A<sub>u</sub> und B<sub>u</sub> IR-aktiv und die geraden Rassen A<sub>g</sub> und B<sub>g</sub> Raman-aktiv sind (Alternativverbot). In den IR-Spektren (FIR, MIR, NIR) sind demnach 45 Banden, in den Raman-Spektren 48 Banden zu erwarten.

#### 4.5.3.2 IR-Absorptionsspektren

Die IR-Absorptionsspektren einer Probe von SrSeO<sub>3</sub>·H<sub>2</sub>O bei 100 und 293 K (vgl. Abbildung 4.33) zeigen bei 100 K die charakteristischen Absorptionsbanden folgender innerer Schwingungen:

- ν(OH)-Moden der Kristallwassermoleküle zwischen 3600 und 2500 cm<sup>-1</sup>
- δ(H<sub>2</sub>O)-Moden der Kristallwassermoleküle zwischen 1700 und 1550 cm<sup>-1</sup>
- ν<sub>s/as</sub>(SeO)-Moden der Oxoselenat(IV)-Anionen zwischen 1000 und 600 cm<sup>-1</sup>
- δ<sub>s/as</sub>(SeO<sub>2</sub>)-Moden der Oxoselenat(IV)-Anionen zwischen 500 und 400 cm<sup>-1</sup>

Die breite ν(OH)-Absorptionsbande mit nur einem Maximum bei 3148 cm<sup>-1</sup> und einer Schulter bei 3410 cm<sup>-1</sup> deutet, gemeinsam mit der δ(H<sub>2</sub>O)-Bande bei 1653 cm<sup>-1</sup>, auf das Vorliegen von einem Kristallwassermolekül in der asymmetrischen Einheit. Die Banden zwischen 1520 und 1250 cm<sup>-1</sup> sind auf Obertöne und/oder Kombinationsbanden der SeO-Streckschwingungen bzw. SeO<sub>2</sub>-Deformationsschwingungen zurückzuführen. Im SeO-Streckschwingungsbereich zwischen 1000 und 600 cm<sup>-1</sup> können im TT-Spektrum acht Banden aufgelöst werden, was auf mindestens ein Oxoselenat(IV)-Anion in der asymmetrischen Einheit bzw. Davydov-Aufspaltung schließen lässt.

Abbildung 4.33: IR-Absorptionsspektren von SrSeO<sub>3</sub>·H<sub>2</sub>O bei 293 und 100 K.

Die Darstellung teildeuterierter Proben gelang, trotz wiederholter Versuche, nicht.

#### 4.5.3.3 FT-Raman-Spektrum

Das bei 100 K aufgezeichnete FT-Raman-Spektrum von SrSeO<sub>3</sub>·H<sub>2</sub>O (vgl. Abbildung 4.34) zeigt im Bereich von 900 bis 100  $\text{cm}^{-1}$  die charakteristischen SeO-Streck- ( $750 \leq \nu_{\text{SeO}}/\text{cm}^{-1} \leq 830$ ) und SeO<sub>2</sub>-Deformationsschwingungsbanden ( $350 \leq \delta_{\text{OSeO}}/\text{cm}^{-1} \leq 470$ ) einer Oxoselenat(IV)-Verbindung. Im langwelligen Spektralbereich unterhalb von  $\sim 250 \text{ cm}^{-1}$  treten

Translationsgitterschwingungen auf, die nicht näher zugeordnet werden können. Die Banden bei 823 und 808  $\text{cm}^{-1}$  lassen sich den  $\nu_1(\text{SeO})$ -Moden, die Bande bei 757  $\text{cm}^{-1}$  der  $\nu_3(\text{SeO})$ -Mode zuordnen. Im Spektralbereich von 465 bis 363  $\text{cm}^{-1}$  werden vier Banden aufgelöst ( $\nu_2(\text{SeO}_2)$ - und  $\nu_4(\text{SeO}_2)$ -Moden). Dies lässt auf ein Oxoselenat(IV)-Anion in der asymmetrischen Einheit schließen. Die zusätzliche Bande bei 823  $\text{cm}^{-1}$  ist wahrscheinlich auf Faktorgruppenaufspaltung zurückzuführen.

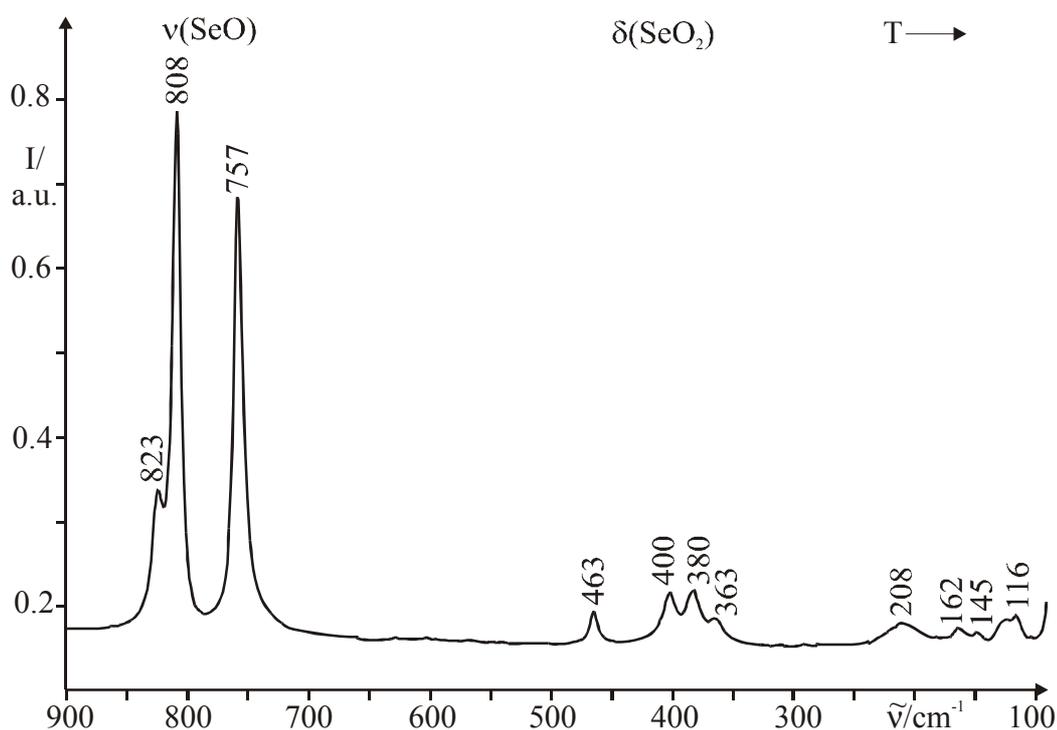


Abbildung 4.34: TT-FT-Raman-Spektrum (100 K) von  $\text{SrSeO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$  bei 100 K.

#### 4.5.4 Röntgeneinkristalluntersuchungen

Ein nach polarisationsmikroskopischen Untersuchungen geeigneter Einkristall von  $\text{SrSeO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$  wurde mit Apiezon auf einer Glaskapillare befestigt und mit dem Nonius-CAD4-Vierkreisdiffraktometer im  $\omega$ - $2\Theta$ -Modus unter Verwendung von monochromatisierter  $\text{MoK}\alpha$ -Strahlung bis  $2\Theta = 49.96^\circ$  vermessen. Die Intensitäten wurden für Lorentz- und Polarisations-effekte korrigiert. Das Vorliegen einer zentrosymmetrischen Raumgruppe konnte aufgrund der ausgeprägten Resonanzstreuung (früher: Anomaldispersion) von  $\text{MoK}\alpha$ -Strahlung an Strontium anhand der Reflexstatistik eindeutig belegt werden. Die Absorptionskorrektur erfolgte numerisch mittels einer anhand von  $\Psi$ -Scans optimierten Flächenbeschreibung des plättchenförmigen Kristalls. Das nach der Patterson-Methoden gefundene Strukturmodell

wurde mittels sukzessiver Fourier-Synthesen und Least-Squares-Verfahren (volle Matrix) unter Verwendung von Atomformfaktoren für neutrale Atome verfeinert. Nach Einführung anisotroper Auslenkungsparameter für die Schweratome konnten die Lagen aller Wasserstoffatome aus Differenz-Fourier-Karten ermittelt werden. Die isotropen Auslenkungsparameter der Wasserstoffatome wurden an das 1.5-fache der äquivalent isotropen Auslenkungsparameter des bindenden Kristallwassermoleküls gekoppelt. Die Messparameter sowie das Ergebnis des letzten Verfeinerungszyklus sind in Tabelle 4.13 aufgeführt. Lage- und äquivalent isotrope Auslenkungsparameter sowie die anisotropen Auslenkungsparameter sind im Anhang, Tabellen 11.30 und 11.31 wiedergegeben. Die wesentlichen Bindungslängen und -abstände sind in Tabelle 4.14 aufgeführt.

Tabelle 4.13: Mess- und Verfeinerungsparameter für SrSeO<sub>3</sub>·H<sub>2</sub>O

Name	Strontium-oxoselenat(IV)-monohydrat
Summenformel	SrSeO <sub>3</sub> ·H <sub>2</sub> O
Molmasse /g·mol <sup>-1</sup>	232.60
Temperatur /K	293(2)
Wellenlänge /pm	71.069
Gerät, Wellenlänge	Nonius Cad4
Kristallsystem, Raumgruppe, PS	monoklin, P2 <sub>1</sub> /c, mP32
Gitterkonstanten /pm, /°	a = 752.8(2) b = 710.1(1) β = 107.06(3) c = 820.4(2)
Zellvolumen /nm <sup>3</sup>	0.41926(16)
Z, röntgen. Dichte /Mg·m <sup>-3</sup>	4, 3.685
Absorptionskoeffizient /mm <sup>-1</sup>	21.410
F(000)	424
Kristallgröße /mm <sup>3</sup>	0.15 · 0.14 · 0.1
Messbereich (Θ) /°	2.83 - 24.98
Messbereich (H)	-8 ≤ h ≤ 8, 0 ≤ k ≤ 8, -9 ≤ l ≤ 9
Reflexe gemessen / unique / signifikant	1459 / 733 / 522
R <sub>int.</sub> , R <sub>σ</sub>	0.0534, 0.0627
Vollständigkeit bis Θ = 24.98	100.0 %
Verfeinerungsmethode	Least-squares (volle Matrix) gegen F <sup>2</sup>
Absorptionskorrektur	numerisch (via Ψ-Scans)
Reflexe / Restraints / Parameter	733 / 2 / 61
S(F <sup>2</sup> )	1.113
Gütefaktoren (beob.)	R1 = 0.0313, wR2 = 0.0670
Gütefaktoren (gem.)	R1 = 0.0612, wR2 = 0.0744
Δρ <sub>min.</sub> , Δρ <sub>max.</sub> /10 <sup>-6</sup> e·pm <sup>-3</sup>	-0.80(3), 0.20(3)

Tabelle 4.14: Bindungslängen (/pm) und -winkel ( $^{\circ}$ ) von  $\text{SrSeO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 

<b>SrO<sub>7</sub>-Polyeder</b>				
Sr-O1 <sup>1</sup>	249.7(6)			
Sr-O2	252.3(5)			
Sr-O3 <sup>2</sup>	254.7(5)			
Sr-Ow	256.8(7)			
Sr-O2 <sup>3</sup>	262.3(5)			
Sr-O3 <sup>3</sup>	263.0(5)			
Sr-O3 <sup>4</sup>	263.7(5)			
<b>SeO<sub>3</sub><sup>2-</sup>-Anionen</b>				
Se1-O12	166.9(5)	O12-Se1-O11	105.3(3)	
Se1-O11	169.2(5)	O12-Se1-O13	103.2(3)	
Se1-O13	170.0(5)	O11-Se1-O13	99.1(3)	
<b>H-Brücken</b>				
	d(O-H)	d(H...O)	d(O...O)	$\angle(\text{OHO})$
Ow-H1...O1	91.7(2)	202.6(2)	278.0(2)	138.52(1)
Ow-H2...O2	91.2(2)	208.4(1)	271.5(1)	125.28(2)

Symmetrieoperatoren:

- 1)  $x, -y+1/2, z-1/2$     2)  $-x, -y+1, -z+1$     3)  $-x, y-1/2, -z+1/2$   
 4)  $x, y-1, z$     5)  $-x, y+1/2, -z+1/2$     6)  $x, y+1, z$   
 7)  $x, -y+1/2, z+1/2$

#### 4.5.5 Kristallstruktur

$\text{SrSeO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$  (*mP32*,  $Z = 4$ ) kristallisiert monoklin in der Raumgruppe  $P2_1/c$  im  $\text{CaSeO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ -Typ mit vier Formeleinheiten in der primitiven Zelle. Alle Atome besetzen allgemeine Lagen  $4e(1)$ . Die Strontiumionen bilden verzerrt-pentagonale Bipyramiden  $\text{SrO}_6(\text{H}_2\text{O})$  mit Sr-O-Abständen  $249.7(6) \leq d(\text{Sr-O})/\text{pm} \leq 263.7(5)$  (vgl. Abbildung 4.35).

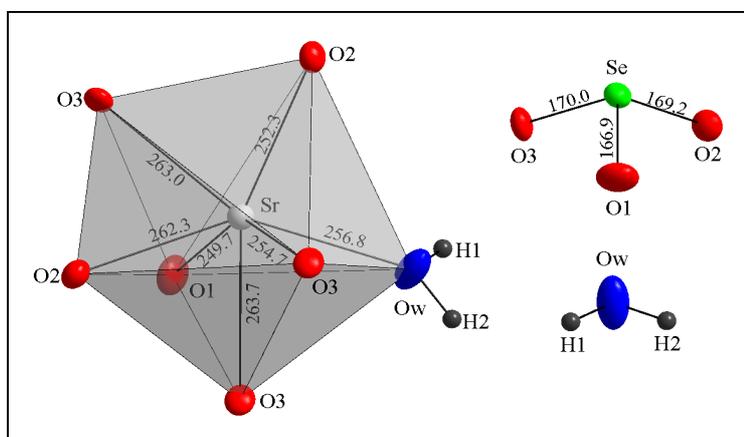


Abbildung 4.35: Koordinationspolyeder und molekulare Baueinheiten in  $\text{SrSeO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$  (Maßstab aller Abbildungen identisch, PDF  $\hat{=}$  50%, Abstände in pm).

Das Oxoselenat(IV)-Anion agiert sowohl mono- als auch bidental mit Abständen  $d(\text{Se-O})$  von 166.9(5) bis 170.0(5) pm (vgl. Abbildung 4.35). Die  $\text{SrO}_6(\text{H}_2\text{O})$ -Polyeder werden über drei gemeinsame Kanten sowie Se-Atome der Oxoselenat(IV)-Anionen zu gewellten Schichten parallel (100) verknüpft (vgl. Abbildung 4.36). Die Verknüpfung der Schichten erfolgt durch mittelstarke Wasserstoffbrücken mit Abständen von  $271.5(1) \leq d(\text{O}\cdots\text{O})/\text{pm} \leq 278.0(2)$ .

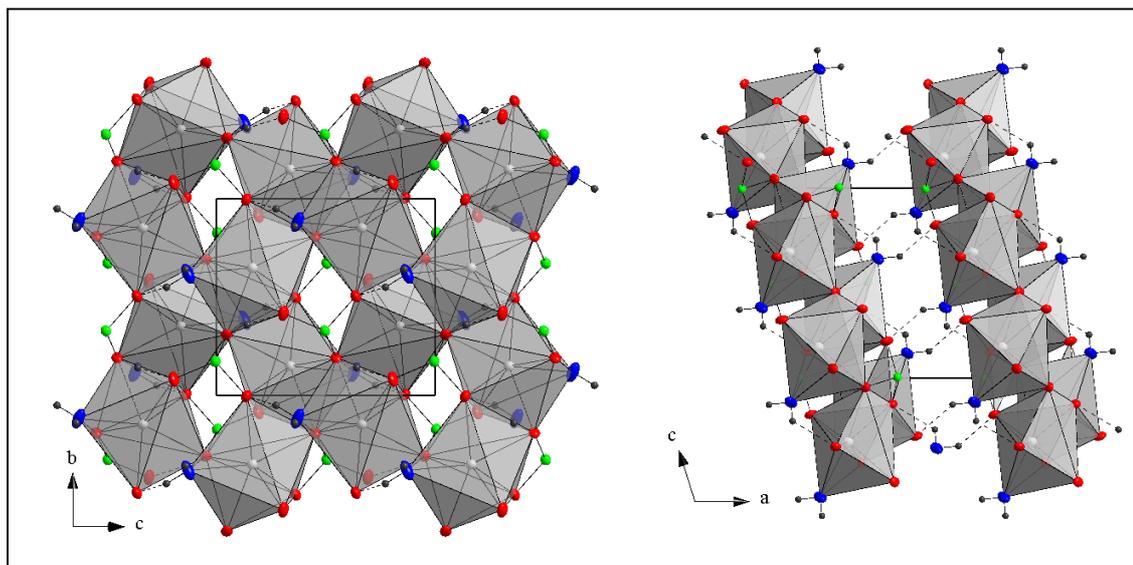


Abbildung 4.36: Kristallstruktur von  $\text{SrSeO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$  mit Blick auf die Schichten (links, Blick in [100]) sowie Verknüpfung über H-Brücken in [100] vom Typ b1 nach Wells (PDF  $\hat{=} 50\%$ ).

#### 4.5.5.1 Wasserstoff-Brückensystem und Anionenteilstruktur

Das metallgebundene Kristallwasser-Sauerstoffatom  $\text{O}_w$  ist nahezu trigonal-planar (Typ D, Klasse 1) konfiguriert und zeigt die für diese Konfiguration typische Auslenkungsanomalie der PDF senkrecht zur H-Brückenebene (vgl. Kapitel 3.3 und Abbildung 4.37). Das KWM bildet gewinkelte, mittelstarke intrastriale H-Brücken ( $\text{O}_w\text{-H}_2\cdots\text{O}_2$ : 271.5(1) pm) und interstratiale, schwächere ( $\text{O}_w\text{-H}_1\cdots\text{O}_1$ : 278.0(2) pm) H-Brücken zur Schichtverknüpfung. Gemeinsam mit den Oxoselenat(IV)-Anionen werden 12-gliedrige Ringe  ${}^0_{\infty}[(\text{SeO}_3)(\text{H}_2\text{O})]$  um Inversionszentren gebildet.

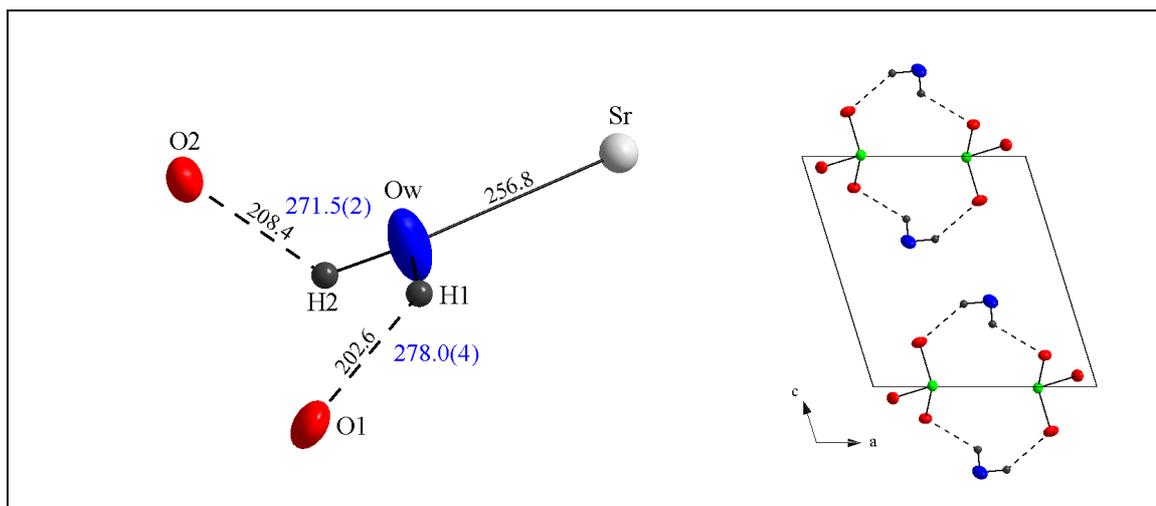


Abbildung 4.37: Trigonale-planare Konfiguration der Kristallwassermoleküle von  $\text{SrSeO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$  (links) und 0D Anionenteilstruktur  $\infty[(\text{SeO}_3)(\text{H}_2\text{O})]$  mit 12-gliedrigen Ringen (rechts, Blick in  $[010]$ ) (PDF  $\hat{=}$  50%, Abstände in pm, O...O-Abstände blau).

#### 4.5.5.2 Kationenteilstruktur

Die Topologie der oxoverbrückten  $\text{Sr}^{2+}$ -Kationen kann durch ein gewelltes  $4^2.3^4$ -Netz parallel (100) unter Bildung trapezförmiger, in den Kantenmitten verschmälerten vierzähligen Sternen (vgl. Abbildung 4.38) beschrieben werden.

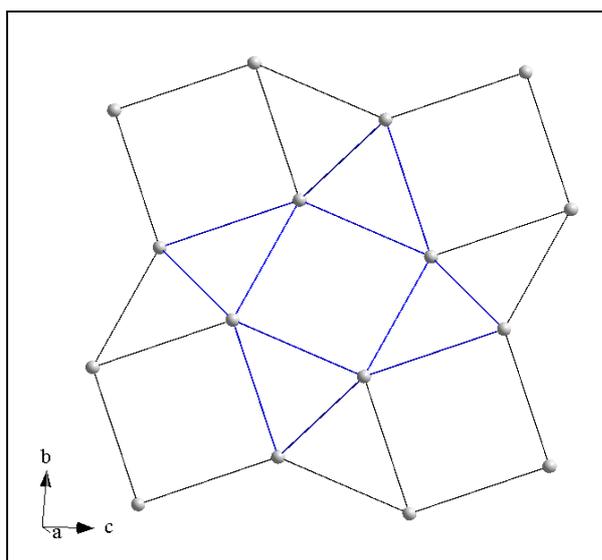


Abbildung 4.38: Kationentopologie der oxoverbrückten  $\text{Sr}^{2+}$ -Ionen zu gewellten  $4^2.3^4$ -Netzen parallel (100) ( $d(\text{Sr}-\text{Sr})$ : 399 - 434 pm  $<$   $\Sigma_{\text{v.d.w.}}(\text{Sr}-\text{Sr})$ : 500 pm).

## 5 Neutrale und saure Oxoselenat(IV)-chloride

### 5.1 Kalium-dicadmium-bis(oxoselenat(IV))-chlorid-dihydrat

Von besonderem Interesse bei der Präparation mit stark konzentrierten bis nahezu gesättigten Alkalimetallhalogenid-Trennschichtlösungen mit möglichst hoher Viskosität war der, neben dem Einbau von Alkalimetallkationen, ebenso denkbare Einbau der Halogenidanionen sowie die Untersuchung eventueller strukturdeterminierender Einflüsse der Trennschicht. Interessante physikalische Eigenschaften der Oxoselenat(IV)-chloride sind z.B. für das seltene Mineral Sophit  $\text{Zn}_2(\text{SeO}_3)\text{Cl}_2$  (oP64, *Pccn* [135]) beschrieben worden.

$\text{KCd}_2(\text{SeO}_3)_2\text{Cl}\cdot 2\text{H}_2\text{O}$  konnte erstmals von M. Wagener dargestellt werden [19] und ist das erste Cadmiumoxoselenat(IV)-chlorid(-hydrat). Bislang wurde in der Literatur nur ein saures Cadmiumoxoselenat(IV)-nitrat von M. Leskela et al. [136] beschrieben.

#### 5.1.1 Präparation

Gleiche Volumina (30 ml) einer frisch aus Kaliumcarbonat und  $\text{H}_2\text{SeO}_3$  hergestellten 10%igen Kaliumoxoselenat(IV)-Lösung, gesättigter Natriumchlorid-Lösung und 7.5%iger Cadmiumacetat-Dihydrat-Lösung werden in einem 100 ml-Reagenzglas vorsichtig überschichtet. Dabei bildet sich rasch ein voluminöser, weißer Niederschlag. Innerhalb von vier Wochen bilden sich darin unter Standardbedingungen transparente säulenartige sowie nadelartige Kristalle. Das Gemisch wird filtriert, mit Wasser und Ethanol gewaschen und über Sicapent im Exsikkator für drei Tage getrocknet. Das Produkt enthält neben  $\text{KCd}_2(\text{SeO}_3)_2\text{Cl}\cdot 2\text{H}_2\text{O}$  auch transparente Kristallnadeln von  $\text{CdSeO}_3\cdot \text{H}_2\text{O}$  (~ 4:1), die aufgrund der unterschiedlichen Habiti durch Kristallauslese getrennt werden konnten. Durch halbquantitative Untersuchungen (EDX) konnten die Elemente K, Cd, Se und Cl nachgewiesen werden. Rasterelektronenmikroskopische Aufnahmen zeigten stark verwachsene, säulenartige bzw. plattenförmige Kristalle die häufig auch in Form sphärischer Konglomerate (vgl. Abbildung 5.1) vorlagen.

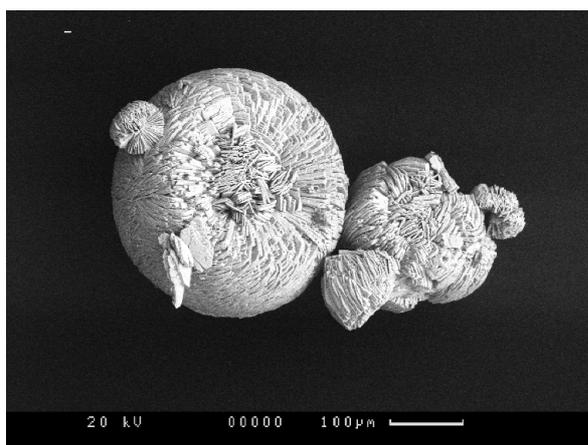


Abbildung 5.1: Rasterelektronenmikroskopische Aufnahme eines Kristallkonglomerats von  $\text{KCd}_2(\text{SeO}_3)_2\text{Cl}\cdot 2\text{H}_2\text{O}$  (Maßstab siehe rechts unten).

## 5.1.2 Schwingungsspektroskopische Untersuchungen

### 5.1.2.1 Schwingungsabzählung

$\text{KCd}_2(\text{SeO}_3)_2\text{Cl}\cdot 2\text{H}_2\text{O}$  kristallisiert in der Raumgruppe  $Cc$  bzw.  $C_s^4$  ( $mP72$ ,  $Z=4$ ) mit  $N = 36$  Atomen in der primitiven monoklinen Elementarzelle. Alle Atome besetzen allgemeine Lagen  $4a$  (1). Für die irreduzible Darstellung der optischen Moden ergibt sich nach der tabellarischen Methode:

$$\begin{array}{rcl}
 \Gamma_{\text{Tot.}} & : & 54 A' \oplus 54 A'' \quad n_{\text{dim.}} = 108 \\
 - \Gamma_{\text{Transl.}} & : & 2 A' \oplus A'' \quad n_{\text{dim.}} = 3 \\
 \hline
 = \Gamma_{\text{Opt.}} & : & 52 A' \oplus 53 A'' \quad n_{\text{dim.}} = 105
 \end{array}$$

Aus der Charaktertafel der Punktgruppe  $C_s$  ist zu entnehmen, dass alle Rassen sowohl IR-aktiv als auch Raman-aktiv sind.

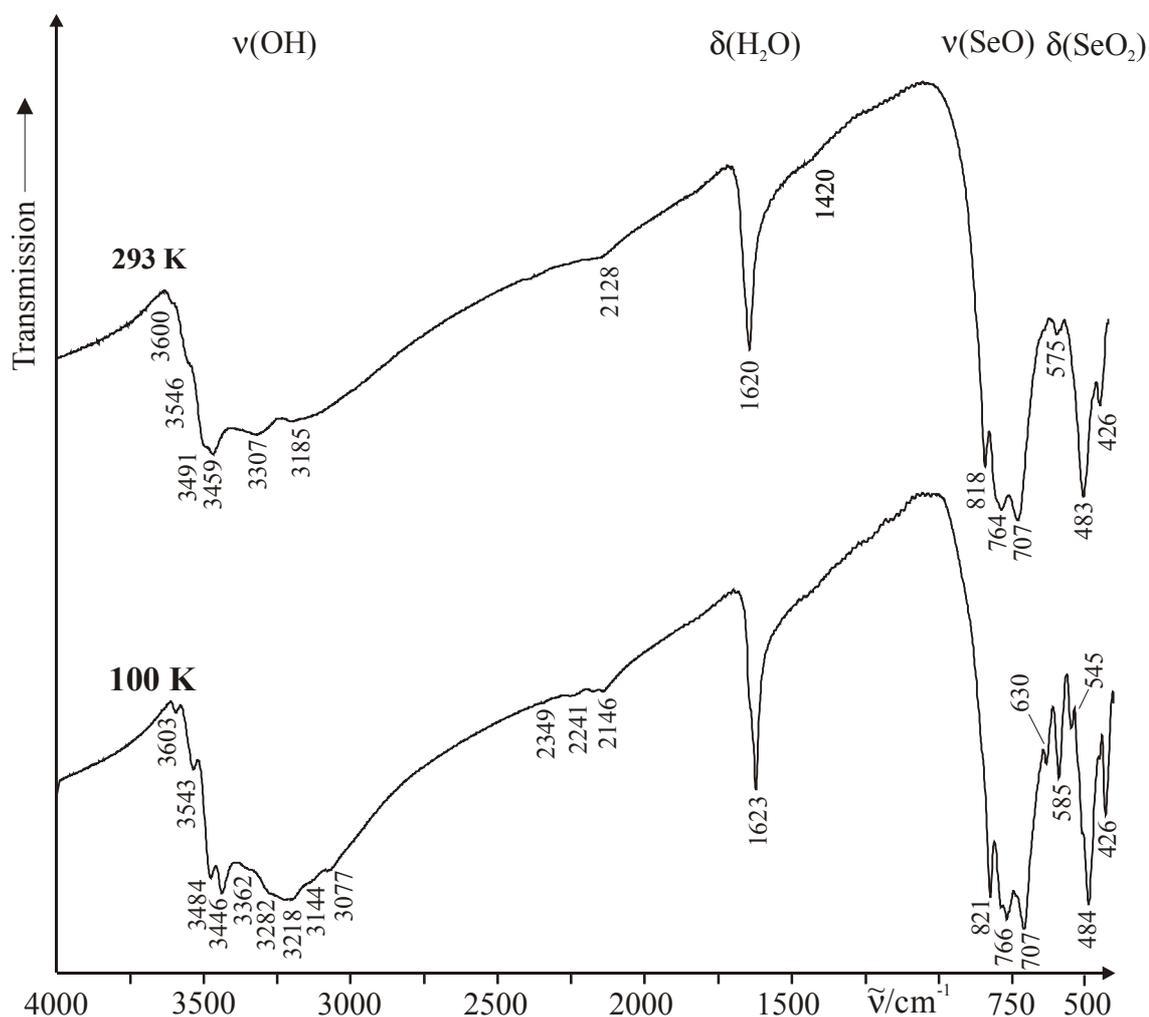
### 5.1.2.2 IR-Absorptionsspektren

Die TT- und RT-FT-IR-Absorptionsspektren einer Probe von  $\text{KCd}_2(\text{SeO}_3)_2\text{Cl}\cdot 2\text{H}_2\text{O}$  (vgl. Abbildung 5.2) zeigen bei Tieftemperatur die charakteristischen Absorptionsbanden folgender innerer Schwingungen:

- $\nu(\text{OH})$ -Moden der Kristallwassermoleküle zwischen  $3620$  und  $2900 \text{ cm}^{-1}$
- Kombinationsschwingungen und/oder Obertöne zwischen  $2400$  und  $2100 \text{ cm}^{-1}$
- $\delta(\text{H}_2\text{O})$ -Moden der Kristallwassermoleküle bei  $1650$  und  $1550 \text{ cm}^{-1}$

- $\nu_{s/as}(\text{SeO})$ -Moden der Oxoselenat(IV)-Anionen zwischen 900 und  $600 \text{ cm}^{-1}$
- $\delta_{s/as}(\text{SeO}_2)$ -Moden der Oxoselenat(IV)-Anionen,  $\nu(\text{M}^{\text{II}}-\text{O})$ -Moden oder Librationen  $\text{R}(\text{H}_2\text{O})$  der Kristallwassermoleküle im Bereich von 600 bis  $350 \text{ cm}^{-1}$ .

Die IR-Absorptionsspektren zeigen bei Raumtemperatur im Bereich der  $\nu(\text{OH})$ -Streckschwingungsbanden der Kristallwassermoleküle ein Multibandensystem aus fünf Banden, die bei 100 K in neun Banden aufspalten und z.T. deutlich an Intensität gewinnen. Die  $\delta(\text{H}_2\text{O})$ -Monobande bei  $1620 \text{ cm}^{-1}$  zeigt bei 100 K eine Schulter bei  $1632 \text{ cm}^{-1}$ , was auf zwei kristallographisch unabhängige Kristallwassermoleküle in der asymmetrischen Einheit schließen lässt. Die hochfrequente Lage der  $\nu(\text{OH})$ - bzw.  $\delta(\text{H}_2\text{O})$ -Moden lässt nach den etablierten Frequenz-Abstand-Korrelationen auf schwache bis sehr schwache Wasserstoffbrücken schließen, insbesondere wegen der scharfen Banden bei  $\geq 3500 \text{ cm}^{-1}$  auf  $\text{O}-\text{H}\cdots\text{X}$ -Brücken, in denen X ein im Vergleich zu Oxoselenat(IV)-Anionen schwächerer Akzeptor ist. Dies deutet, in Übereinstimmung mit den Ergebnissen der röntgenographischen Untersuchungen auf sehr schwache  $\text{O}-\text{H}\cdots\text{Cl}$ -Brücken (vgl. Kapitel 5.1.4). Die Bande bei  $2146 \text{ cm}^{-1}$ , deren Lage und Intensität häufig bei neutralen Oxoselenat(IV)-hydraten beobachtet werden konnte (vgl. Kapitel 3.2 sowie [18]) ist wahrscheinlich einer Kombinationsbande  $\delta(\text{H}_2\text{O})+\text{R}(\text{H}_2\text{O})$  der Kristallwassermoleküle zuzuordnen. Im Bereich der  $\nu(\text{SeO})$ -Streck- bzw.  $\delta(\text{SeO}_2)$ -Deformationsschwingungsbanden der Oxoselenat(IV)-Anionen kommt es zu deutlichen Aufspaltungen der Banden, was auf mehrere kristallographisch unterschiedliche Oxoselenat(IV)-Anionen in der asymmetrischen Einheit oder aber Davydov-Aufspaltung deutet. Insbesondere im Bereich der Kristallwassermolekül-Librationen sind die Banden bei 630 bzw.  $585 \text{ cm}^{-1}$  sowie die Banden bei  $545 \text{ cm}^{-1}$  erst bei 100 K aufgelöst.

Abbildung 5.2: IR-Absorptionsspektren von  $\text{K Cd}_2(\text{SeO}_3)_2\text{Cl} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  bei 293 und 100 K.

### 5.1.2.3 FT-Ramanspektrum

Das RT-FT-Raman-Spektrum von  $\text{K Cd}_2(\text{SeO}_3)_2\text{Cl} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  (vgl. Abbildung 5.3) zeigt im Bereich von  $1000$  bis  $100\text{ cm}^{-1}$  die charakteristischen  $\text{SeO}$ -Streck- ( $680 \leq \nu_{\text{SeO}}/\text{cm}^{-1} \leq 840$ ) und  $\text{SeO}_2$ -Deformationsschwingungsbanden ( $350 \leq \delta_{\text{OSeO}}/\text{cm}^{-1} \leq 450$ ) einer Oxoselenat(IV)-Verbindung. Im langwelligen Spektralbereich unterhalb von  $\sim 300\text{ cm}^{-1}$  treten Translationsgitterschwingungen auf, die nicht näher zugeordnet werden können. Die Bande bei  $824\text{ cm}^{-1}$  lässt sich einer  $\nu_1(\text{SeO})$ -Mode, die Banden bei  $765$ ,  $736$  und  $703\text{ cm}^{-1}$  den zweifach entarteten  $\nu_3(\text{SeO})$ -Moden zuordnen. Die Banden bei  $422$  und  $371\text{ cm}^{-1}$  sind  $\delta(\text{SeO}_2)$ -Deformationsschwingungen,  $\nu_2$  bzw.  $\nu_4$ , der Oxoselenat(IV)-Anionen zuzuordnen. Dies, und insbesondere das Auftreten der zusätzlichen Bande bei  $736\text{ cm}^{-1}$ , lässt auf zwei kristallographisch unabhängige Oxoselenat(IV)-Anionen schließen.

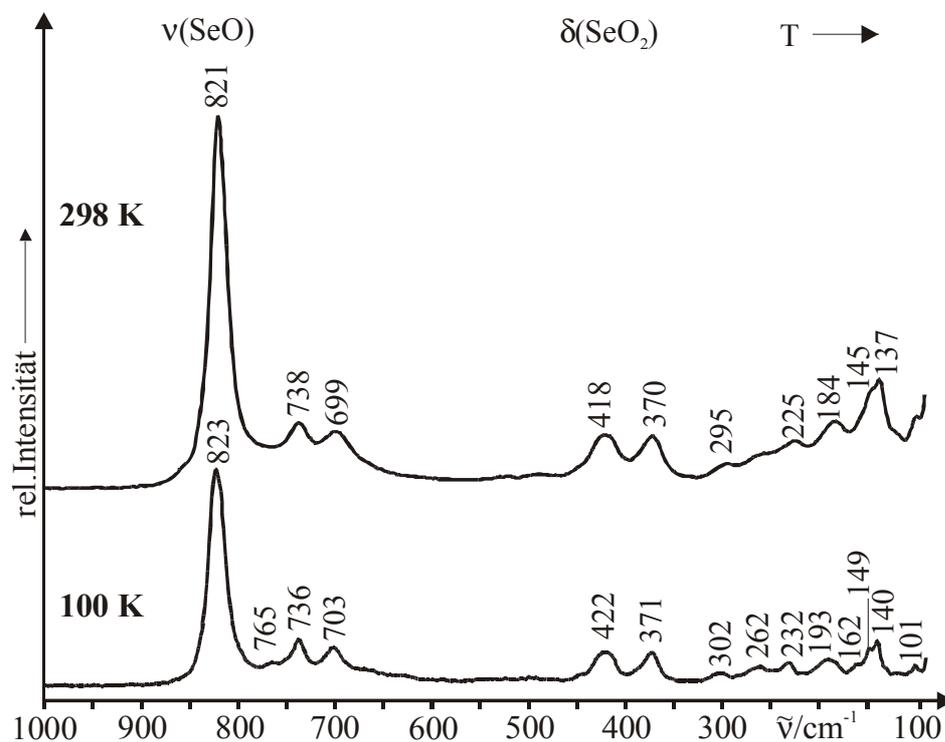


Abbildung 5.3: RT- und TT-FT-Raman-Spektren von  $\text{KCd}_2(\text{SeO}_3)_2\text{Cl}\cdot 2\text{H}_2\text{O}$  im Bereich von  $1000 - 100 \text{ cm}^{-1}$ .

### 5.1.3 Pulverröntgenographische Untersuchungen

Das zur Bestimmung der Kristallmetrik gemessene Röntgenpulverdiffraktogramm von  $\text{KCd}_2(\text{SeO}_3)_2\text{Cl}\cdot 2\text{H}_2\text{O}$  wurde mit Pseudo-Voigt-Funktionen angepasst und die so erhaltenen Reflexlagen mit dem Louer-Algorithmus [45] monoklin indiziert. Integrale Nichtauslöschungen der Klasse  $hkl$  mit  $h+k = 2n$  weisen auf eine C-Zentrierung und zonale Nichtauslöschungen der Klasse  $h0l$  mit  $h+l = 2n$  auf eine Gleitspiegelebene  $c \perp b$ , entsprechend der Raumgruppensymmetrie  $C2/c$  oder  $Cc$  hin. Das gemessene Pulverdiffraktogramm stimmt bis auf geringe, texturbedingte Abweichungen gut mit dem in der Raumgruppensymmetrie  $Cc$  der Einkristallstrukturaufklärung beschriebenen Strukturmodell überein (vgl. Kapitel 5.1.4 und Abbildung 5.4)

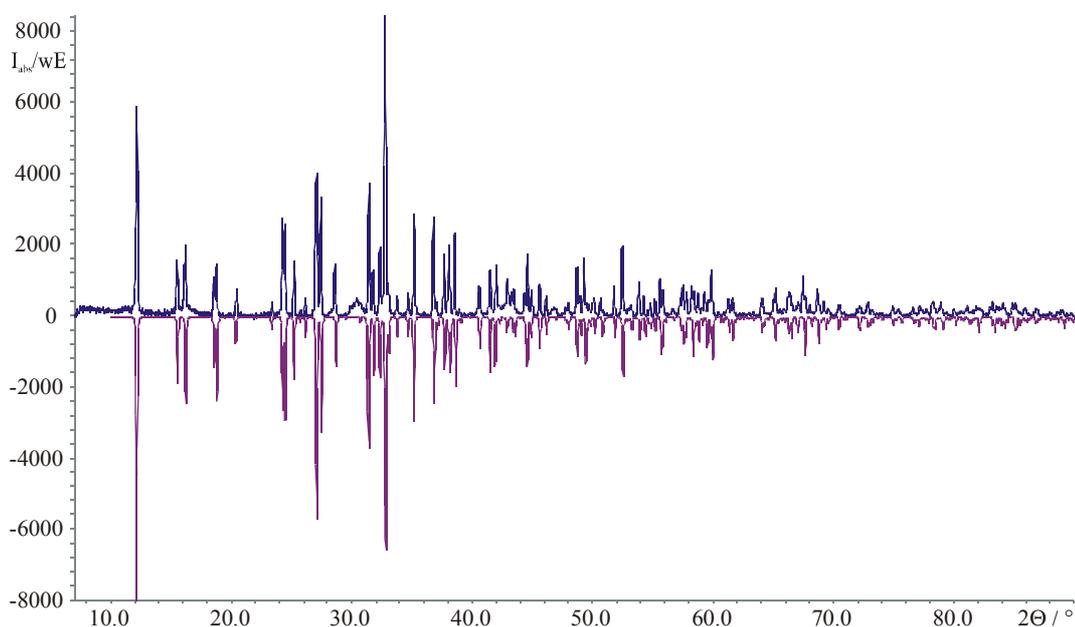


Abbildung 5.4: Gemessenes (oben) sowie anhand von Einkristallstrukturdaten (vgl. Kapitel 5.1.4) berechnetes Pulverdiffraktogramm (unten) von  $\text{KCd}_2(\text{SeO}_3)_2\text{Cl}\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ .

#### 5.1.4 Röntgeneinkristallstrukturanalyse

Aufgrund der charakteristischen starken Verwachsungen wurden die Reflexintensitäten auf dem Flächendetektor-Einkreis-Diffraktometer IPDS bestimmt. Verschiedene, nach polarisationsmikroskopischen Voruntersuchungen ausgewählte, „Einkristalle“ wurden jeweils mit Apiezon auf einer Glaskapillare befestigt und mittels  $\phi$ -Scans (181 Bilder,  $\Delta\phi = 2^\circ$ ) mit graphitmonochromatisierter  $\text{MoK}\alpha$ -Strahlung bis  $2\Theta = 60.64^\circ$  vermessen. Alle untersuchten Kristalle waren nicht-meroeдрisch verzwilligt, die Individuen konnten in einem Fall erfolgreich getrennt werden (Modul Recipe, [57]). Aufgrund der z.T. starken Überlappung der Reflexe beider Individuen erreicht der Datensatz jedoch nur eine Vollständigkeit von 78.2% bis  $\theta = 30.3^\circ$ . Die Intensitäten wurden für Lorentz-, Polarisations- und numerisch, anhand einer optimierten Flächenbeschreibung (siehe Tabelle 5.1) für Absorptionseffekte korrigiert. Beobachtete integrale bzw. zonale Nicht-Auslöschungen der Form  $hkl$  mit  $h+k = 2n$  (C-Zentrierung) und  $h0l$  mit  $h+l = 2n$  ( $n \perp b$ ) und die monokline Metrik deuten auf die Raumgruppen  $C2/c$  bzw.  $Cc$ . Die Verfeinerung der Gitterkonstanten erfolgte anhand der Lagen von 1471 Reflexen unter Festsetzung der monoklin C-zentrierten Metrik. Reflexstatistik und Mittlungsresidualwerte ( $Cc$ :  $R_{\text{int.}} = 0.0512$ ,  $C2/c$ :  $R_{\text{int.}} = 0.063$ ) ergaben keine eindeutige Aussage über das Vorliegen einer zentrosymmetrischen Raumgruppe. Die

Strukturlösung gelang sowohl in der Raumgruppe  $Cc$  als auch in  $C2/c$  mit direkten Methoden. Die so gefundenen Strukturmodelle wurden mittels sukzessiver Fourier-Synthesen und Least-Squares-Verfahren (volle Matrix) unter Verwendung von Atomformfaktoren für neutrale Atome verfeinert. Nach Einführung anisotroper Auslenkungsparameter für die Schweratomstruktur konvergiert das Strukturmodell in der Raumgruppe  $Cc$  bei akzeptablen Residualwerten ( $R1 = 0.041$ ,  $wR2 = 0.111$ ,  $x = 0.44(2)$ ), während für das Strukturmodell in der zentrosymmetrischen Raumgruppe  $C2/c$  hohe Residualwerte ( $R1 = 0.131$ ,  $wR2 = 0.409$ ) und Restelektronendichten verbleiben. In Anbetracht des nicht verschwindenden, aber signifikant bestimmten Absolutstrukturparameter  $x = 0.44(2)$  erklärt sich die nicht aussagekräftige Reflexstatistik durch das Vorliegen eines Inversionszwillings in der Raumgruppe  $Cc$ . Nach Einbeziehung dieses Zwillingsgesetzes konnten die Lagen aller Wasserstoffatome aus Differenz-Fourier-Karten ermittelt werden. Die isotropen Auslenkungsparameter der Wasserstoffatome wurden an das 1.5-fache der äquivalent isotropen Auslenkungsparameter des bindenden Kristallwasser-Sauerstoffatoms gekoppelt und der O-H-Bindungsabstand auf den Zielwert von 92 pm fixiert (DFIX-Restraint [54]). Die resultierenden H-O-H-Winkel sind mit 74.71 bzw. 150.03° (vgl. Tabelle 5.2) jedoch stark fehlerbehaftet. Zur Analyse möglicher Akzeptoren wurden die Umgebungen und Geometrien der betreffenden Kristallwassermoleküle bis zu einem Radius von 320 (O...O) bzw. 350 pm (O...Cl) untersucht. Die Messparameter sowie das Ergebnis des letzten Verfeinerungszyklus für  $KCd_2(SeO_3)_2Cl \cdot 2H_2O$  sind in Tabelle 5.1 wiedergegeben, die wesentlichen intra- und intermolekularen Abstände und Winkel sind in Tabelle 5.2 zusammengefasst. Die Lage- und äquivalent isotropen Auslenkungsparameter sowie die anisotropen Auslenkungsparameter sind im Anhang in den Tabellen 11.32 und 11.33 aufgeführt.

Tabelle 5.1: Mess- und Verfeinerungsparameter für  $KCd_2(SeO_3)_2Cl \cdot 2H_2O$ 

Name	Kalium-dicadmium-bis(oxoselenat(IV))-chlorid-dihydrat
Summenformel	$KCd_2(SeO_3)_2Cl \cdot 2H_2O$
Molmasse / $g \cdot mol^{-1}$	2373.34
Temperatur /K	293(2)
Wellenlänge /pm	71.069
Kristallsystem, Raumgruppe, PS	monoklin, $Cc$ , $mP72$
Gerät	STOE-IPDS-Einkreis-Einkristalldiffraktometer
Zahl der Aufnahmen	181
$\phi$ -Inkrement /°	2
Gitterkonstanten /pm, /°	$a = 945.8(2)$ $b = 1143.6(2)$ $\beta = 93.28(3)$

Fortsetzung Tabelle 5.1:

	$c = 873.9(2)$
Zellvolumen /nm <sup>3</sup>	0.9437(3)
Z, röntgen. Dichte /Mg·m <sup>-3</sup>	4, 4.176
Absorptionskoeffizient /mm <sup>-1</sup>	12.959
F(000)	1088
Kristallgröße /mm <sup>3</sup>	0.28 · 0.21 · 0.16
Messbereich (Θ) /°	3.56 - 30.32
Messbereich (H)	-13 ≤ h ≤ 13, -16 ≤ k ≤ 16, -12 ≤ l ≤ 12
Reflexe gemessen / unique / signifikant	7089 / 2216 / 1835
R <sub>int.</sub> , R <sub>σ</sub>	0.0512, 0.0473
Vollständigkeit bis Θ = 30.32°	78.2 %
Verfeinerungsmethode	Least-squares (volle Matrix) gegen F <sup>2</sup>
Daten / Restraints / Parameter	2216 / 6 / 141
S(F <sup>2</sup> )	1.049
Gütefaktoren (beob.)	R1 = 0.0384, wR2 = 0.0958
Gütefaktoren (gem.)	R1 = 0.0483, wR2 = 0.0995
Volumenanteil des Inversionszwillings	0.44(2)
Extinktionskoeffizient	0.0007(2)
Δρ <sub>min.</sub> , Δρ <sub>max.</sub> /10 <sup>-6</sup> e·pm <sup>-3</sup>	-1.4(3), 1.3(3)

Tabelle 5.2: Bindungslängen (/pm) und -winkel (/°) von KCd<sub>2</sub>(SeO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>Cl·2H<sub>2</sub>O

<b>KO<sub>3</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>2</sub>Cl-Polyeder</b>				
K-O5 <sup>5</sup>	232.9(1)	K-Ow1 <sup>7</sup>	241.4(1)	
K-Ow2 <sup>7</sup>	239.8(1)	K-O2	242.7(1)	
K-O1 <sup>2</sup>	240.0(1)	K-Cl <sup>5</sup>	275.2(5)	
<b>CdO<sub>6</sub>- und CdO<sub>3</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>2</sub>Cl-Polyeder</b>				
Cd1-O3	226.8(1)	Cd2-O3	224.5(9)	
Cd1-O2 <sup>1</sup>	227.2(1)	Cd2-O4 <sup>4</sup>	234.2(9)	
Cd1-O5	229.2(8)	Cd2-O6 <sup>5</sup>	235.2(9)	
Cd1-O6 <sup>2</sup>	233.5(1)	Cd2-Ow1	237.7(9)	
Cd1-O1	248.1(1)	Cd2-Ow2	240.1(1)	
Cd1-O4	259.0(1)	Cd2-Cl	263.3(4)	
<b>SeO<sub>3</sub><sup>2-</sup>-Anionen</b>				
Se1-O1	168.2(1)	O1-Se1-O2	100.8(5)	
Se1-O2	172.3(1)	O1-Se1-O3	96.5(5)	
Se1-O3	174.3(9)	O2-Se1-O3	102.8(5)	
Se2-O4	168.3(1)	O4-Se2-O5	100.2(4)	
Se2-O5	168.5(8)	O4-Se2-O6	100.2(5)	
Se2-O6	171.0(1)	O5-Se2-O6	100.1(5)	
<b>H-Brücken</b>				
	d(O-H)	d(H...A)	d(O...A)	∠(OHA)
Ow1-H11...O6	91(2)	199.3	287.9(1)	161.65
Ow1-H12...Cl	92(2)	266.9	335.3(1)	132.23
Ow2-H21...Cl	92(2)	264.4	337.4(1)	136.43
Ow2-H22...O2	92(2)	204.1	283.3(1)	143.04

Fortsetzung Tabelle 5.2 :

Symmetrieoperationen:

- |                      |                           |                           |
|----------------------|---------------------------|---------------------------|
| 1) $x, -y, z+1/2$    | 2) $x, -y, z-1/2$         | 3) $x-1/2, -y+1/2, z+1/2$ |
| 4) $x+1/2, y+1/2, z$ | 5) $x+1/2, -y+1/2, z-1/2$ | 6) $x, y, z+1$            |
| 7) $x, y, z-1$       | 8) $x-1/2, y-1/2, z$      |                           |

### 5.1.5 Kristallstruktur

$\text{K Cd}_2(\text{SeO}_3)_2\text{Cl}\cdot 2\text{H}_2\text{O}$  (*mC72*,  $Z = 4$ ) kristallisiert monoklin in der azentrischen Raumgruppe *Cc* in einem neuen Strukturtyp. Alle Atome besetzen allgemeine Lagen  $4a$  (1). Die asymmetrische Einheit enthält zwei kristallographisch unabhängige Cadmiumkationen, ein Kaliumkation, zwei kristallographisch unabhängige Oxoselenat(IV)-Anionen, ein Chloridanion sowie zwei metallgebundene Kristallwassermoleküle (vgl. Abbildung 5.5). Die  $\text{Cd}^{2+}$ -Kationen sind verzerrt oktaedrisch (Cd2) bzw. stark verzerrt trigonal-antiprismatisch (Cd1) von Oxoselenat(IV)-Sauerstoffatomen, Kristallwassermolekülen bzw. einem Chloridanion zu  $\text{Cd}(1)\text{O}_6$ - bzw.  $\text{Cd}(2)\text{O}_3(\text{H}_2\text{O})_2\text{Cl}$ -Polyedern mit Abständen zwischen  $224.5(9) \leq d(\text{Cd}-\text{O})/\text{pm} \leq 259.0(1)$  bzw.  $d(\text{Cd}-\text{Cl}) = 263.3(4)$  pm koordiniert. Die dabei auftretenden, großen Bindungslängendifferenzen von  $\Delta d \approx 35$  pm ( $\hat{=} 15\%$ ), sind auf die sowohl mono- als auch bidental agierenden, und pro Oxoselenat(IV)-Sauerstoffatom je zwei Metallkationen koordinierenden Oxoselenat(IV)-Anionen zurückzuführen. Kalium wird ebenfalls von Oxoselenat(IV)-Sauerstoffatomen, Kristallwassermolekülen und dem Chloridanion in Form eines tetragonal elongierten Oktaeders  $\text{KO}_3(\text{H}_2\text{O})_2\text{Cl}$  mit Abständen  $232.9(1) \leq d(\text{K}-\text{O})/\text{pm} \leq 242.7(1)$  bzw.  $d(\text{K}-\text{Cl}) = 275.2(5)$  pm koordiniert (vgl. Abbildung 5.5). Die beiden kristallographisch unterschiedlichen trigonal-pyramidalen Oxoselenat(IV)-Anionen zeigen z.T. (Se1) größere Bindungslängendifferenzen mit Abständen zwischen  $168.2(1) \leq d(\text{Se}-\text{O})/\text{pm} \leq 174.3(9)$  und O-Se-O-Winkeln zwischen  $96.5(5) \leq \angle(\text{O}-\text{Se}-\text{O})/^\circ \leq 102.8(5)$ . Das Vorliegen der typischen, durch derartige Abstände Se-O charakterisierten Hydrogenoxoselenat(IV)-Anionen, kann aufgrund der Infrarotspektren (vgl. Kapitel 5.1.2) sowie fehlender Restelektronendichten in der Peripherie der betreffenden Oxoselenat(IV)-Sauerstoffatome ausgeschlossen werden. Diese Bindungslängendifferenzen sind in erster Linie auf die sehr hohe Metallkoordination an den Oxoselenat(IV)-Sauerstoffatomen zurückzuführen. Weiterhin liegen zwei kristallographisch unabhängige, metallkoordinierte Kristallwassermoleküle in der asymmetrischen Einheit vor (vgl. Abbildung 5.5).

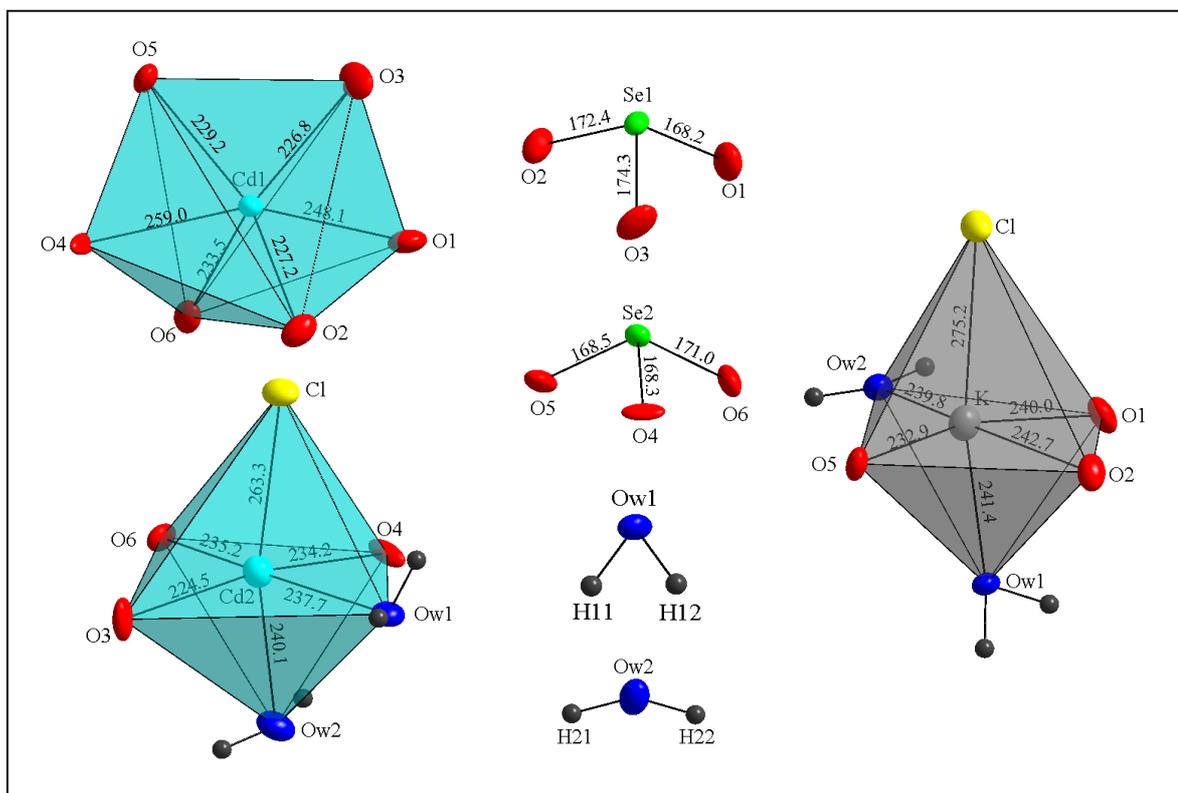


Abbildung 5.5: Koordinationspolyeder und molekulare Baueinheiten in  $\text{KCd}_2(\text{SeO}_3)_2\text{Cl}\cdot 2\text{H}_2\text{O}$  (Maßstab aller Abbildungen identisch, PDF  $\hat{=}$  50%, Abstände in pm).

Die Cadmiumoxopolyeder sind über gemeinsame (*via* O4, O6) Kanten und Ecken (O3) zu Strängen verbunden, die über Wasserstoffbrücken zu Schichten  $\infty[\text{Cd}_2\text{O}_5(\text{H}_2\text{O})_2\text{Cl}]$  parallel (100), zweidimensional verknüpft werden (vgl. Abbildung 5.6). Die Kaliumpolyeder sind untereinander nicht verknüpft und bilden für sich eine (wasserstoffverbrückte) *quasi*-hexagonale Stabpackung in [001] (siehe Abbildung 5.6). Die Cadmium- und Kaliumpolyeder sind sowohl über gemeinsame Kanten (Cd1: Ow1 und Ow2, Cd2: O1 und O2) sowie Ecken (Cd1: Cl, Cd2: O5) als auch Wasserstoffbrücken und Selenatome zu einem komplizierten 3D Netzwerk miteinander verknüpft (vgl. Abbildungen 5.7 und 5.8).



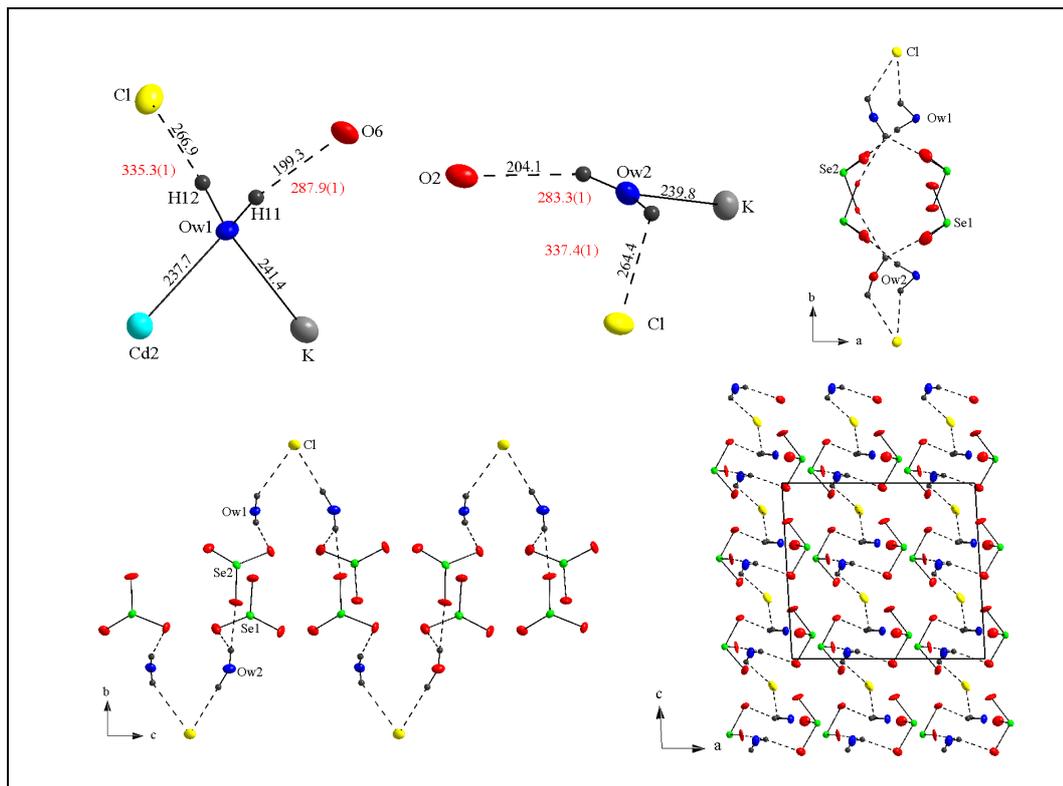


Abbildung 5.7: Umgebung und Wasserstoffbrücken der Kristallwassermoleküle Ow1 und Ow2 (oben) sowie Anionenteilstruktur in  $\text{KCd}_2(\text{SeO}_3)_2\text{Cl}\cdot 2\text{H}_2\text{O}$  (PDF  $\hat{=}$  50%, Abstände in pm,  $\text{O}\cdots\text{O}$ -Abstände rot).

Gemeinsam mit den Oxoselenat(IV)-Anionen wird eine 1D Anionenteilstruktur aus verzweigten, mäanderförmigen Ketten  ${}^1_{\infty}[\text{Se}_2\text{O}_6(\text{H}_2\text{O})_2\text{Cl}]$  in  $[001]$  gebildet (vgl. Abbildung 5.7).

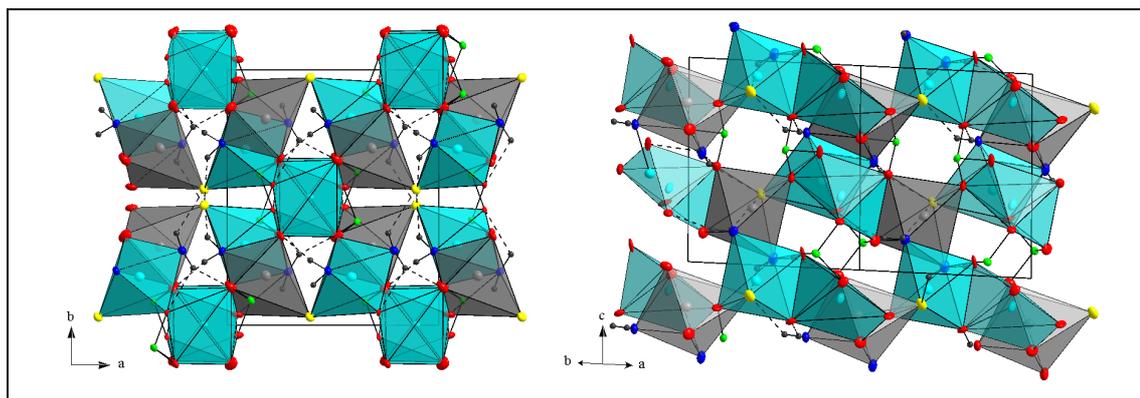


Abbildung 5.8: Kristallstruktur von  $\text{KCd}_2(\text{SeO}_3)_2\text{Cl}\cdot 2\text{H}_2\text{O}$  mit Blick in  $[00\bar{1}]$  (links) und senkrecht  $(110)$  (rechts, PDF  $\hat{=}$  50%).

## 5.2 Trikalium-tricalcium-tris(carbonato)-oxoselenat(IV)-chlorid

Versuche zur Darstellung *quasi*-ternärer Oxoselenate(IV) mittels des Diffusionsverfahrens führten bei 278 K, neben der Bildung stabiler *quasi*-binärer Oxoselenate(IV), zu gemischt-anionischen Verbindungen, die in den meisten Fällen aufgrund ihrer geringen Kristallinität nur schwingungsspektroskopisch untersucht werden konnten. Saure, neutrale und basische gemischt-anionische Oxoselenate(IV) sind in der Literatur in einer großen Zahl beschrieben worden (vgl. Tabelle 11.1 im Anhang).  $\text{K}_3\text{Ca}_3(\text{SeO}_3)(\text{CO}_3)_3\text{Cl}$  (*hP46, P6<sub>3</sub>*) ist das erste neutrale, gemischt-anionische Oxoselenat(IV), welches Carbonat- und Chloridionen enthält und homöotyp zu den Apatiten  $\text{K}_3\text{Sn}_2(\text{SO}_4)_3\text{Cl}$  bzw.  $\text{K}_3\text{Sn}_2(\text{SO}_4)_3\text{Br}$  (*hP42, P6<sub>3</sub>, [137, 138]*) ist, in denen die Kalium- und Zinnionen ausgeprägten Fehlorderungsphänomenen unterliegen.

### 5.2.1 Präparation

In einem Reagenzglas werden 7 ml 0.4 molare, frisch hergestellte, carbonathaltige  $\text{K}_2\text{SeO}_3$ -Lösung mit 7 ml gesättigter Kaliumchloridlösung sowie 7 ml 10%iger  $\text{CaCl}_2$  vorsichtig überschichtet und 4 Monate bei  $T = 278 \text{ K}$  ausgelagert. Dabei resultiert ein Gemisch aus  $\text{CaSeO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$  und  $\text{K}_3\text{Ca}_3(\text{SeO}_3)(\text{CO}_3)_3\text{Cl}$  im Verhältnis von etwa  $\sim 1:19$ . Beide Produkte kristallisieren jeweils in Form transparenter Kristallnadeln und sind beständig gegen Luft und Feuchtigkeit.  $\text{K}_3\text{Ca}_3(\text{SeO}_3)(\text{CO}_3)_3\text{Cl}$  bildet nahezu perfekt gewachsene, bis zu 2 mm lange hexagonale Stäbe, die problemlos mechanisch vom Nebenprodukt getrennt werden können. Den rasterelektronenmikroskopischen Aufnahmen zufolge (vgl. Abbildung 5.9 und 5.10) liegen nahezu perfekte hexagonale Säulen vor, die mitunter penetrationsverzwillingt sind. Daneben fanden sich in der Probe kugelartige bzw. halbkugelförmige Kristallhaufen die ebenfalls rasterelektronenmikroskopisch untersucht wurden (vgl. Abbildung 5.9 bzw. 5.10). Durch qualitative EDX-Analyse konnten die Elemente K, Se, Cl und Ca nachgewiesen werden, das Ergebnis der halbquantitativen EDX-Untersuchung (Dreipunktmessung) gibt in etwa die röntgenographisch bestimmte Formelzusammensetzung wieder (Fehler  $\approx \pm 5\%$ ).

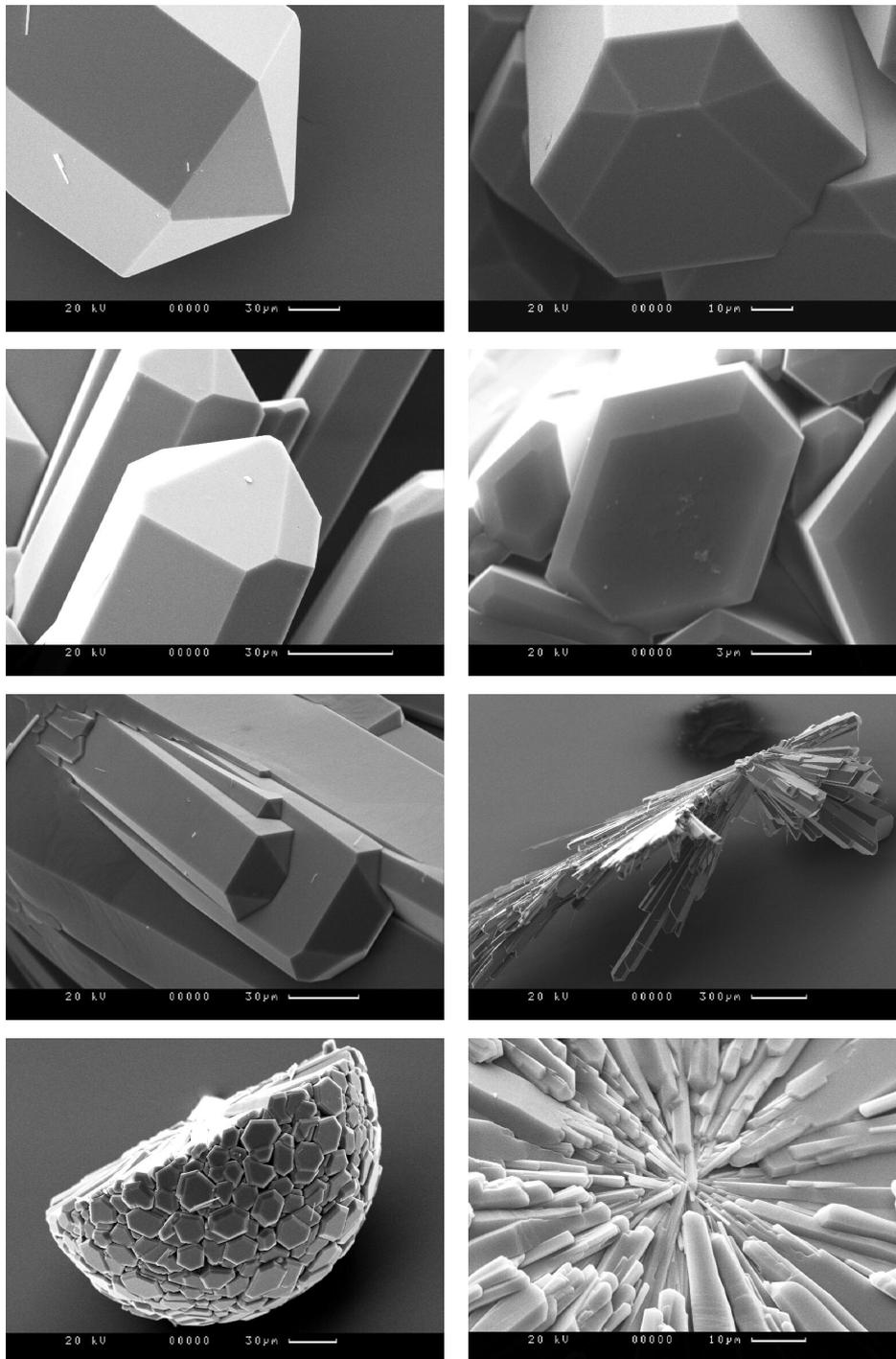


Abbildung 5.9: Rasterelektronenmikroskopische Aufnahmen von hexagonal-säulenförmigen Kristallen (oben) sowie penetrationsverzwillingten bzw. zu Halbkugeln verwachsenen Kristallnadeln von  $\text{K}_3\text{Ca}_3(\text{SeO}_3)(\text{CO}_3)_3\text{Cl}$  (unten, Maßstab jeweils rechts unten).

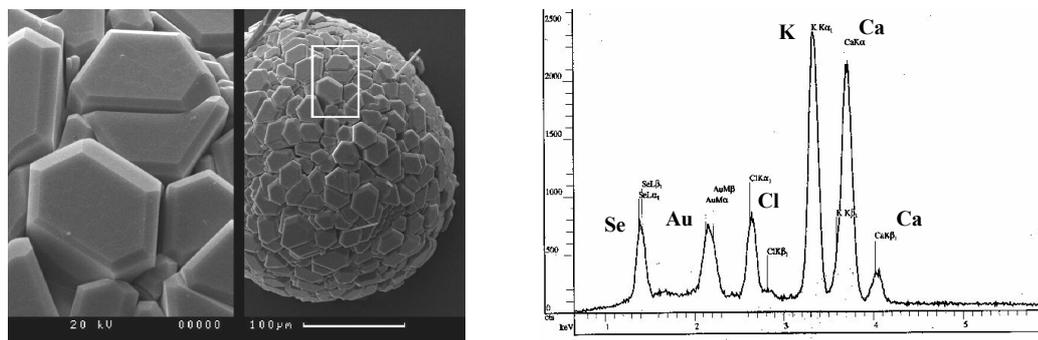


Abbildung 5.10: Zu einer Kugel verwachsene Kristallnadeln von  $\text{K}_3\text{Ca}_3(\text{SeO}_3)(\text{CO}_3)_3\text{Cl}$  (links) sowie EDX-Spektrum (rechts, Spuren Au infolge Sputterprozess)

## 5.2.2 Thermoanalytische Untersuchungen

Im untersuchten Temperaturintervall  $173 \text{ K} \leq T/\text{K} \leq 303$  (DSC) sowie  $293 \leq T/\text{K} \leq 673$  (TG/DTA) konnten keine fest-fest-Phasenumwandlungen bzw. thermischen Effekte beobachtet werden. Es kann daher auf ein wasserfreies Salz geschlossen werden.

## 5.2.3 Schwingungsspektroskopische Untersuchungen

### 5.2.3.1 Schwingungsabzählung

$\text{K}_3\text{Ca}_3(\text{SeO}_3)(\text{CO}_3)_3\text{Cl}$  kristallisiert in der Raumgruppe  $P6_3$  bzw.  $C_6^6$  ( $hP46$ ,  $Z=2$ ) mit  $N = 46$  Atomen in der primitiven Elementarzelle. Bis auf die Atome Se ( $2b$ ) und Cl ( $2a$ ) besetzen alle Atome allgemeine Lagen  $6c$ . Für die irreduzible Darstellung der optischen Moden ergibt sich nach der tabellarischen Methode:

$$\begin{array}{rcll}
 \Gamma_{\text{Tot.}} & : & 23 A \oplus 23 B & \oplus 23 E_1 \oplus 23 E_2 \quad n_{\text{dim.}} = 138 \\
 - \Gamma_{\text{Transl.}} & : & A & \oplus E_1 \quad n_{\text{dim.}} = 3 \\
 \hline
 = \Gamma_{\text{Opt.}} & : & 22 A \oplus 23 B & \oplus 22 E_1 \oplus 23 E_2 \quad n_{\text{dim.}} = 135
 \end{array}$$

Aus der Charaktertafel der Punktgruppe  $C_6$  ist zu entnehmen, dass die Rassen A und  $E_1$  IR- bzw. Raman-aktiv sind.

### 5.2.3.2 IR-Absorptionsspektren

Die bei 298 und 100 K aufgezeichneten IR-Absorptionsspektren von  $\text{K}_3\text{Ca}_3(\text{SeO}_3)(\text{CO}_3)_3\text{Cl}$  (vgl. Abbildung 5.11) zeigen die charakteristischen Absorptionsbanden folgender innerer Schwingungen:

- $\nu(\text{OH})$ -Moden der Kristallwassermoleküle zwischen  $3500$  und  $3000\text{ cm}^{-1}$  (anhaftendes  $\text{CaSeO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ , Eisbanden vom Kühlmittel)
- Obertöne und Kombinationsbanden im Bereich von  $2600$  bis  $2200\text{ cm}^{-1}$  und  $1820$  bis  $1750\text{ cm}^{-1}$
- $\delta(\text{H}_2\text{O})$ -Moden der Kristallwassermoleküle bei  $1671\text{ cm}^{-1}$  (anhaftendes  $\text{CaSeO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ , Eisbanden vom Kühlmittel)
- $\nu_{\text{as}}(\text{CO})$ -Mode eines Carbonatanions bei  $1485\text{ cm}^{-1}$
- $\nu_{\text{s}}(\text{CO})$ -Mode eines Carbonatanions bei  $1084\text{ cm}^{-1}$
- $\nu_{\text{s/as}}(\text{SeO})$ -Moden von Oxoselenat(IV)-Anionen zwischen  $900$  und  $600\text{ cm}^{-1}$
- $\delta_{\text{s/as}}(\text{SeO}_2)$ -Moden von Oxoselenat(IV)-Anionen im Bereich von  $500$  bis  $400\text{ cm}^{-1}$

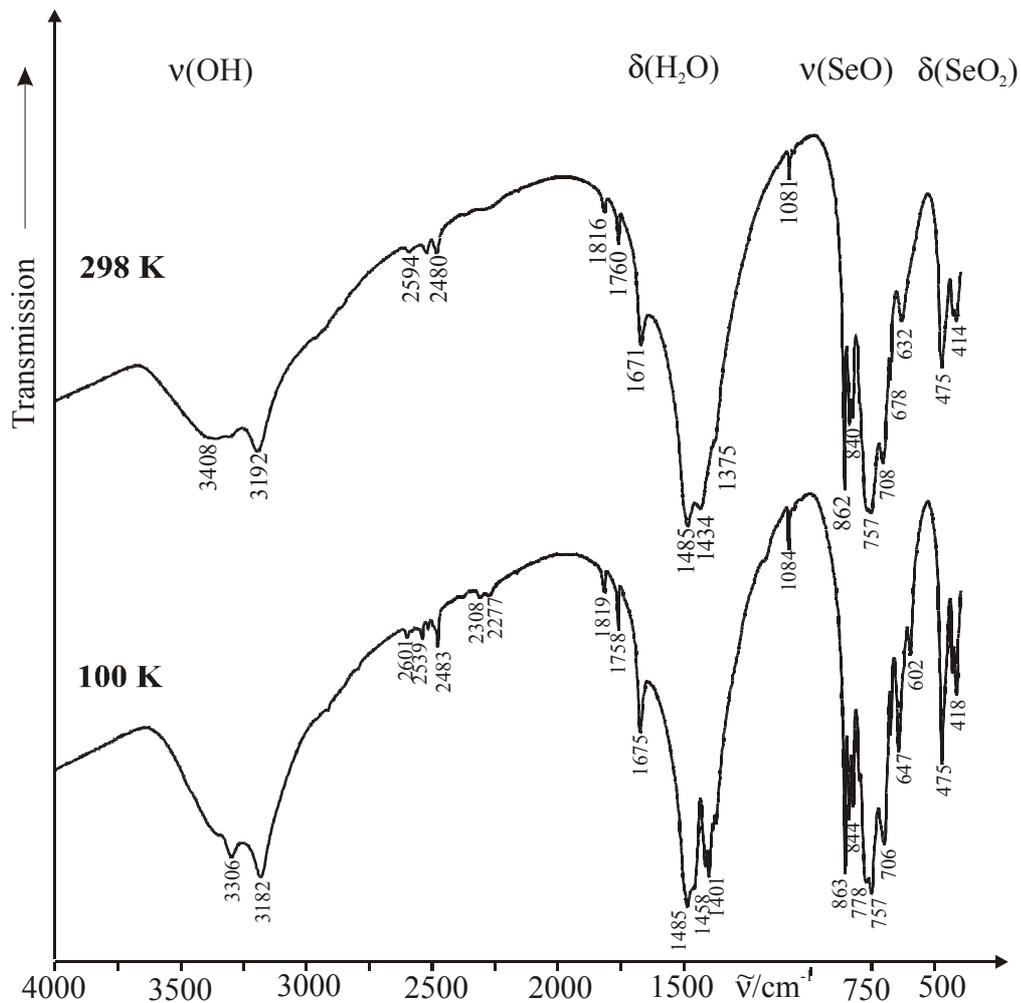


Abbildung 5.11: IR-Absorptionsspektren von  $\text{K}_3\text{Ca}_3(\text{SeO}_3)(\text{CO}_3)_3\text{Cl}$  bei  $298$  und  $100\text{ K}$ .

Trotz mechanischer Kristallauslese konnte evtl. anhaftendes  $\text{CaSeO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$  (vgl. Kapitel 5.2.1) nicht vollständig abgetrennt werden. Die Spektren können daher nur qualitativ diskutiert werden. Die Banden zwischen 3500 und 3000 bzw. bei  $1671 \text{ cm}^{-1}$  sind auf anhaftendes  $\text{CaSeO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$  zurückzuführen. Bei  $\nu > 1485 \text{ cm}^{-1}$  liegt die asymmetrische  $\nu(\text{CO})$ -Streckschwingungsbande eines Carbonatanions, deren Entartung im TT-Spektrum aufgehoben ist. Die scharfe Bande bei  $1084 \text{ cm}^{-1}$  ist der symmetrischen CO-Streckschwingung eines Carbonatanions zuzuordnen und deutet auf ein kristallographisch unabhängiges Molekül in der asymmetrischen Einheit. Aufgrund der möglichen Koinzidenz bzw. Verfälschung durch anhaftendes  $\text{CaSeO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$  können die Banden der SeO-Streck- bzw.  $\text{SeO}_2$ -Deformationsschwingungsbanden der Oxoselenat(IV)-Anionen unterhalb  $\nu < 900 \text{ cm}^{-1}$  nicht eindeutig zugeordnet werden.

#### 5.2.3.3 FT-Raman-Spektrum

Das bei 100 K aufgenommene FT-Raman-Spektrum von  $\text{K}_3\text{Ca}_3(\text{SeO}_3)(\text{CO}_3)_3\text{Cl}$  (vgl. Abbildung 5.12) zeigt im Bereich von 1200 bis  $100 \text{ cm}^{-1}$  eine Bande bei  $1081 \text{ cm}^{-1}$  (CO-Streckschwingung eines Carbonatanions) sowie die charakteristischen SeO-Streck- ( $680 \leq \nu_{\text{SeO}}/\text{cm}^{-1} \leq 880$ ) und  $\text{SeO}_2$ -Deformationsschwingungsbanden ( $370 \leq \delta_{\text{OSeO}}/\text{cm}^{-1} \leq 490$ ) einer Oxoselenat(IV)-Verbindung. Im langwelligen Spektralbereich unterhalb von  $\sim 300 \text{ cm}^{-1}$  treten Translationsgitterschwingungen und Librationen auf, die nicht näher zugeordnet werden können. Das Auftreten nur einer CO-Streckschwingung deutet auf das Vorliegen eines Carbonatanions in der asymmetrischen Einheit, die Banden der SeO-Streck- bzw.  $\text{SeO}_2$ -Deformationsschwingungsbanden der Oxoselenat(IV)-Anionen können aufgrund der möglichen Koinzidenz bzw. Verfälschung durch anhaftendes  $\text{CaSeO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$  nicht zugeordnet werden (vgl. Kapitel 5.2.3.2).

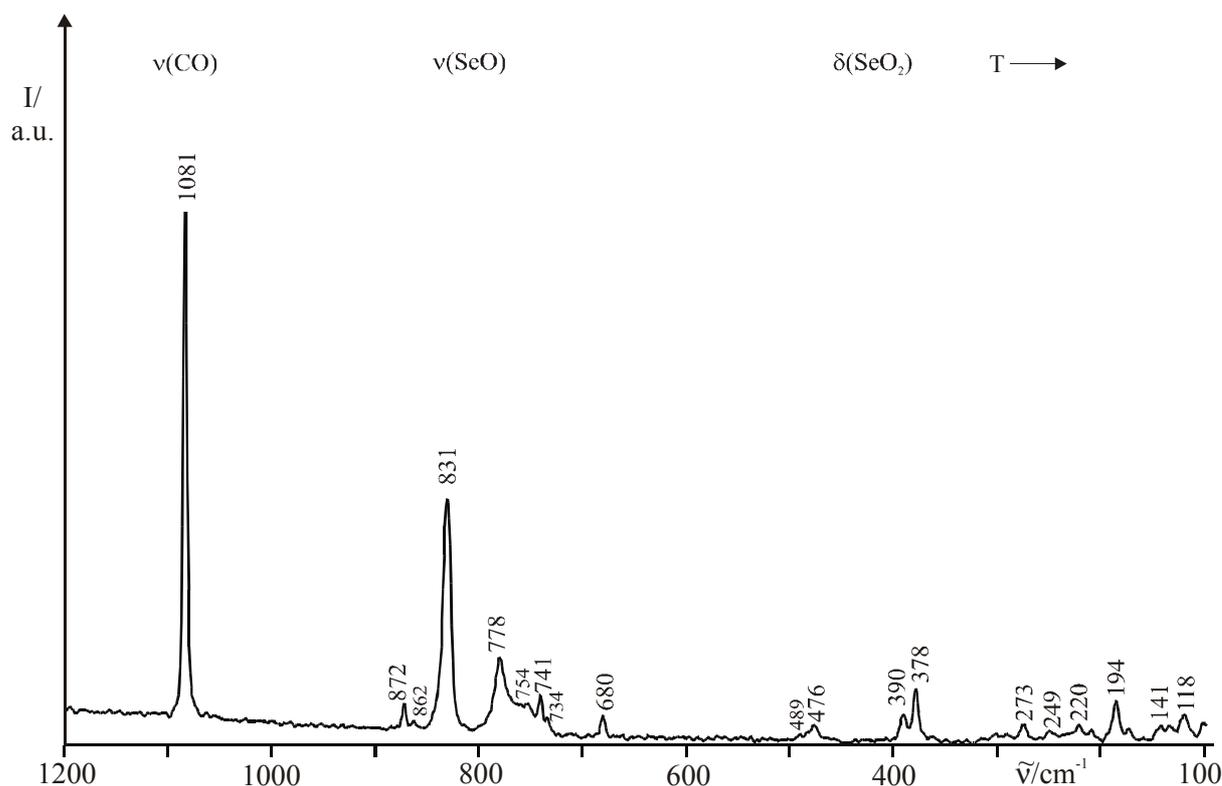


Abbildung 5.12: TT-FT-Raman-Spektrum von  $\text{K}_3\text{Ca}_3(\text{SeO}_3)(\text{CO}_3)_3\text{Cl}$  bei 100 K.

#### 5.2.4 Röntgeneinkristallstrukturanalyse

Ein nach polarisationsmikroskopischen Voruntersuchungen geeigneter Einkristall von  $\text{K}_3\text{Ca}_3(\text{SeO}_3)(\text{CO}_3)_3\text{Cl}$  wurde mit Apiezon auf einer Glaskapillare befestigt und mit dem Flächendetektor-Einkreis-Diffraktometer IPDS mittels  $\phi$ -Scans (136 Aufnahmen,  $\Delta\phi = 1.5^\circ$ ) unter Verwendung monochromatisierter  $\text{MoK}\alpha$ -Strahlung im Oszillationsmodus bis  $2\Theta = 63.12^\circ$  vermessen. Die Intensitäten wurden für Lorentz-, Polarisations- und numerisch, anhand einer optimierten Flächenbeschreibung (20 Flächen), für Absorptionseffekte korrigiert. Die Reflexstatistik deutet auf das Vorliegen einer azentrischen Raumgruppe. Serielle Nichtauslöschungen der Art  $00l$  mit  $l = 2n$  ( $6_3 \parallel c$ ) deuten auf die Raumgruppen  $P6_3$ ,  $P6_3/m$  bzw.  $P6_322$ , die schwach durchbrochenen, zonalen Nichtauslöschungen der Art  $hhl$  mit  $l = 2n$  ( $c$ -Gleitung) deuten auf die azentrischen Raumgruppen  $P6_3mc$  bzw.  $\bar{P}6_2c$ . Die Strukturlösung und -verfeinerung erfolgte wegen der deutlich besseren Gütefaktoren in der polaren, azentrischen Raumgruppe  $P6_3$ .

Das unter Anwendung der Patterson-Methode gefundene Strukturmodell wurde mittels sukzessiver Fourier-Synthesen und Least-Squares-Verfahren (volle Matrix) unter Verwendung von Atomformfaktoren für neutrale Atome verfeinert. Dabei konvergierte der letzte Ver-

feinerungszyklus bei einem Absolutstruktur-Faktor (Flack-Parameter) von 1.0, was auf die inverse Absolutstruktur hindeutete. Deshalb wurde mittels des Move-Restraints die Absolutstruktur invertiert, wobei der Flack-Parameter bei  $x = 0.0(1)$  konvergierte. Die Messparameter sowie das Ergebnis des letzten Verfeinerungszyklus ist in Tabelle 5.3 wiedergegeben. Die Lage- und isotropen sowie die anisotropen Auslenkungsparameter sind im Anhang in den Tabellen 11.34 und 11.35 wiedergegeben. Die wesentlichen intra- und intermolekularen Abstände und Winkel sind in Tabelle 5.4 zusammengefasst.

Tabelle 5.3: Mess- und Verfeinerungsparameter für  $K_3Ca_3(SeO_3)(CO_3)_3Cl$ 

Name	Trikalium-tricalcium-tris(carbonato)-oxoselenat(IV)-chlorid
Summenformel	$K_3Ca_3(SeO_3)(CO_3)_3Cl$
Molmasse /g·mol <sup>-1</sup>	579.97
Temperatur /K	293(2)
Wellenlänge /pm	71.073
Kristallsystem, Raumgruppe, PS	hexagonal, $P6_3$ , $hP46$
Gerät	STOE-IPDS-Einkreis-Einkristalldiffraktometer
Zahl der Aufnahmen	136
$\phi$ -Inkrement /°	1.5
Gitterkonstanten /pm, /°	a = 1054.30(10) c = 706.00(10)
Zellvolumen /nm <sup>3</sup>	0.67962(13)
Z, röntgen. Dichte /Mg·m <sup>-3</sup>	2, 2.991
Absorptionskoeffizient /mm <sup>-1</sup>	5.155
F(000)	596
Kristallgröße /mm <sup>3</sup>	0.45 · 0.27 · 0.22
Messbereich ( $\Theta$ ) /°	3.65 - 31.56
Messbereich (H)	-15 ≤ h ≤ 15, -15 ≤ k ≤ 15, -10 ≤ l ≤ 10
Reflexe gemessen / unique / signifikant	9105 / 1518 / 1425
$R_{int}$ , $R_{\sigma}$	0.0510, 0.0248
Vollständigkeit bis $\Theta = 31.56$	99.6 %
Verfeinerungsmethode	Least-squares (volle Matrix) gegen $F^2$
Daten / Restraints / Parameter	1518 / 1 / 70
$S(F^2)$	1.039
Gütefaktoren (beob.)	$R_1 = 0.0282$ , $wR_2 = 0.0700$
Gütefaktoren (gem.)	$R_1 = 0.0310$ , $wR_2 = 0.0713$
Absolutstruktur Parameter x	0.0(1)
$\Delta\rho_{min.}$ , $\Delta\rho_{max.}$ /10 <sup>-6</sup> e·pm <sup>-3</sup>	-0.97(4), 0.43(4)
Absorptionskorrektur	numerisch (20 Flächen)

Tabelle 5.4: Ausgewählte Bindungslängen (/pm) und Winkel (°) von  $K_3Ca_3(SeO_3)(CO_3)_3Cl$ 

<b>KO<sub>7</sub>Cl<sub>2</sub>-Polyeder</b>			
K-O1 <sup>2</sup>	305.4(2)	K-O3 <sup>4</sup>	276.2(2)
K-O1 <sup>1</sup>	305.7(2)	K-O4 <sup>5</sup>	300.3(3)
K-O2 <sup>1</sup>	302.7(3)	K-Cl	310.54(1)
K-O2 <sup>3</sup>	276.3(2)	K-Cl <sup>6</sup>	312.84(1)
K-O3 <sup>1</sup>	302.8(3)		
<b>CaO<sub>8</sub>-Polyeder</b>			
Ca-O1	241.37(2)	Ca-O3 <sup>14</sup>	278.9(3)
Ca-O2	238.3(2)	Ca-O2 <sup>13</sup>	279.0(3)
Ca-O3 <sup>2</sup>	238.4(2)		
Ca-O1 <sup>12</sup>	238.1(2)		
Ca-O4 <sup>13</sup>	239.7(2)		
Ca-O4 <sup>14</sup>	240.0(2)		
<b>SeO<sub>3</sub><sup>2-</sup>- und CO<sub>3</sub><sup>2-</sup>-Anionen</b>			
Se-O1	169.67(2)	O1 <sup>1</sup> -Se-O1	102.71(8)
Se-O1 <sup>1</sup>	169.67(2)	O1 <sup>1</sup> -Se-O1 <sup>2</sup>	102.71(8)
Se-O1 <sup>2</sup>	169.67(2)	O1-Se-O1 <sup>2</sup>	102.71(8)
C-O2	127.2(3)	O2-C-O3	123.9(3)
C-O3	127.2(3)	O2-C-O4	118.0(2)
C-O4	130.0(4)	O3-C-O4	118.0(2)

Symmetrieeoperatoren:

- |                         |                         |                        |
|-------------------------|-------------------------|------------------------|
| 1) $-x+y, -x+1, z$      | 2) $-y+1, x-y+1, z$     | 3) $y, -x+y, z+1/2$    |
| 4) $-x+1, -y+2, z+1/2$  | 5) $-x+y, -x+1, z+1$    | 6) $-x+2, -y+2, z+1/2$ |
| 7) $-x+y+1, -x+2, z$    | 8) $-y+2, x-y+1, z$     | 9) $x-y+1, x, z-1/2$   |
| 10) $-x+2, -y+2, z-1/2$ | 11) $y, -x+y+1, z-1/2$  | 12) $-x, -y+1, z-1/2$  |
| 13) $-x, -y+1, z+1/2$   | 14) $y-1, -x+y, z+1/2$  | 15) $x-y, x, z-1/2$    |
| 16) $-x+1, -y+2, z-1/2$ | 17) $x-y+1, x+1, z-1/2$ | 18) $-y+1, x-y+1, z-1$ |

### 5.2.5 Kristallstruktur

$K_3Ca_3(SeO_3)(CO_3)_3Cl$  (*hP*46,  $Z = 2$ ) kristallisiert hexagonal in der azentrischen Raumgruppe  $P6_3$  in einem neuen Strukturtyp. Bis auf die Atome Se (*2b*, 3..) und Cl (*2a*, 3..) besetzen alle Atome allgemeine Lagen *6c* (1). Das trigonal-pyramidale Oxoselenat(IV)-Anion besitzt die Molekülsymmetrie  $C_3$  (3) und agiert gleichzeitig als mono- bzw. bidentaler Ligand (vgl. Abbildung 5.13). Die Se-O-Abstände und O-Se-O-Winkel betragen 169.67(2) pm bzw. 102.71(8)°. Das Carbonat-Anion weist statt der idealen Symmetrie ( $3/m \ 2 \ m$ ) eine auf 1 reduzierte Molekülsymmetrie auf, mit Bindungsabständen  $127.2(3) \leq d(C-O)/pm \leq 130.0(4)$  und O-C-O-Winkeln zwischen 118.0(2) und 123.9(3)°. Die Calcium-Kationen sind zweifach überdacht trigonal-prismatisch (6+2-Koordination) mit Bindungsabständen zwischen 238.1(2) und 279.0(3) pm von Oxoselenat(IV)- und Oxocarbonat(IV)-Anionen umgeben. Die Kalium-Kationen sind in Form dreifach überdachter trigonaler Prismen durch sieben  $O_{Se}$ -Atome sowie

zwei Chlorid-Anionen mit Abständen  $276.2(3) \leq d(\text{K-O})/\text{pm} \leq 312.84(4)$  koordiniert. Das speziell liegende Chlorid-Anion ist von sechs Kaliumkationen mit Abständen zwischen  $310.8(2) \leq d(\text{Cl-K})/\text{pm} \leq 312.6(3)$  oktaedrisch umgeben (vgl. KCl:  $d(\text{Cl-K}) = 318$  pm, kantenverknüpfte  $\text{ClK}_6$ - bzw.  $\text{KCl}_6$ -Oktaeder) und bildet  $\text{ZrI}_3$ -analoge Ketten  ${}^1[\text{ClK}_3]$  in  $[001]$  aus flächenverknüpften Oktaedern (vgl. Abbildung 5.14).

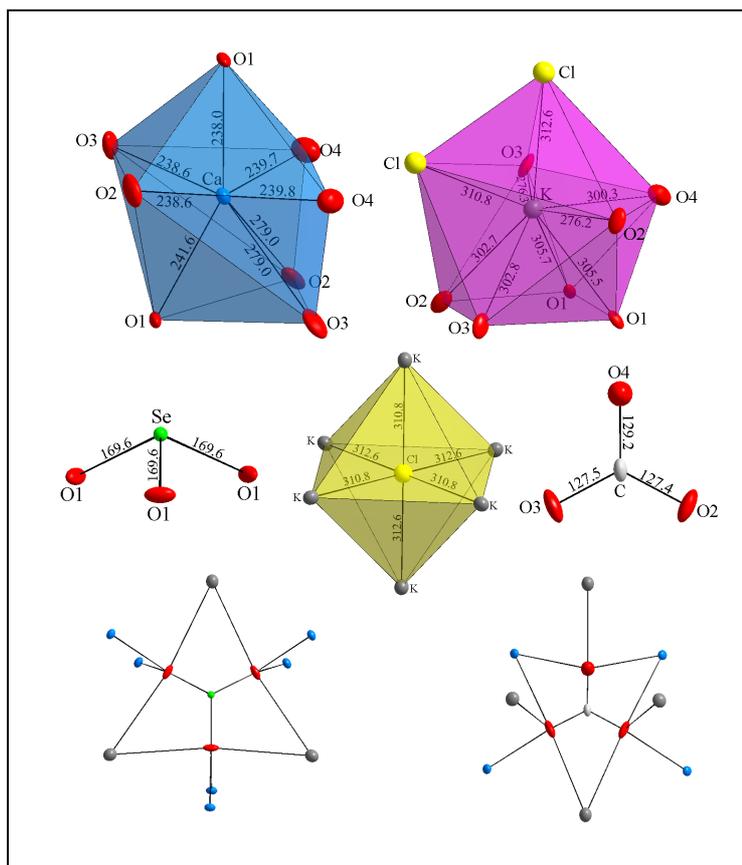


Abbildung 5.13: Koordinationspolyeder und molekulare Baueinheiten von  $\text{K}_3\text{Ca}_3(\text{SeO}_3)(\text{CO}_3)_3\text{Cl}$  sowie Umgebungen der Oxoselenat(IV)- bzw. Carbonatanionen (unten) (Maßstab aller Abbildungen identisch, (PDF  $\hat{=}$  50%, Abstände in pm).

Ungeachtet der Flächenverknüpfung ist der Abstand der Chloridionen geringfügig größer als die Summe der van der Waals-Radien ( $d(\text{Cl-Cl}) = 353$  pm,  $\Sigma_{\text{v.d.w.}} = 350$  pm), so dass die im Fall der Übergangsmetallhalogenide strukturdirigierend diskutierten Metall-Metall-Bindungen hier keinen Einfluss haben.

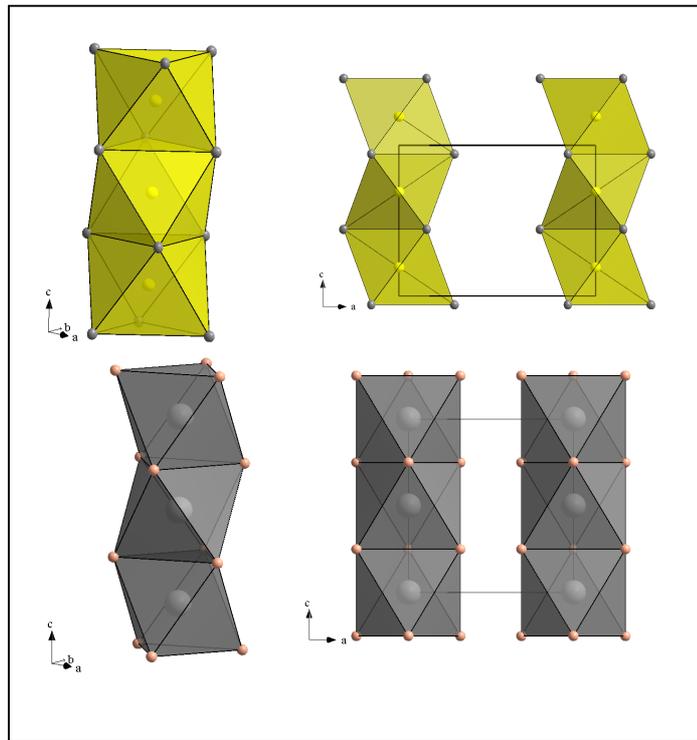


Abbildung 5.14:  $ZrI_3$ -analoge Ketten  $1_{\infty}[ClK_3]^{n(2+)}$  in [001] aus flächenverknüpften Oktaedern von  $K_3Ca_3(SeO_3)(CO_3)_3Cl$  (oben, unten: Ketten  $1_{\infty}[ZrI_3]$  in  $ZrI_3$ , PDF  $\hat{=}$  50%).

Die Calciumpolyeder sind über gemeinsame Flächen zu Strängen in [001] verknüpft. Über gemeinsame Ecken sind diese Stränge zu einem 3D Netzwerk  $3_{\infty}[CaO_{6/3}O_{2/1}]$  mit hexagonalen Kanälen in [100] verknüpft. Die Topologie der oxoverbrückten Calcium-Kationen ergibt hierbei ein hexagonales Röhrensystem aus verknüpften Hexagonen in [001] bzw. ein  $1.3.12^2$ -Netz parallel (001) nach Schläfli [94] (vgl. Abbildung 5.15). Die  $KO_7Cl_2$ -Polyeder sind über gemeinsame Ecken und Kanten untereinander sowie mit den  $CaO_8$ -Polyedern in diese Röhren eingelagert, so dass dies als eine gemeinsame hexagonale Stabpackung angesehen werden kann (vgl. Abbildung 5.15). Bezogen auf die Gesamt-Kationentopologie liegen die Kalium-oktaederketten in den Zentren der o.g. hexagonalen Calciumröhren (vgl. Abbildung 5.15 links oben).

Die Anionen sind jeweils hexagonal in (001) gepackt, wobei die Carbonatanionen nahezu röhrenartig angeordnet sind (siehe Abbildung 5.15). Ein Vergleich der homöotypen Kristallstrukturen von  $K_3Ca_3(SeO_3)(CO_3)_3Cl$  und  $K_3Sn_2(SO_4)_3Cl$  ( $P6_3$ ,  $hP42$ , [137, 138]) zeigt den analogen Aufbau bzw. die Verteilung der Ionen in beiden Strukturen (vgl. Abbildung 5.15 unten rechts). Unterschiede treten in der fehlenden „Carbonatschicht“ in  $K_3Sn_2(SO_4)_3Cl$  auf.

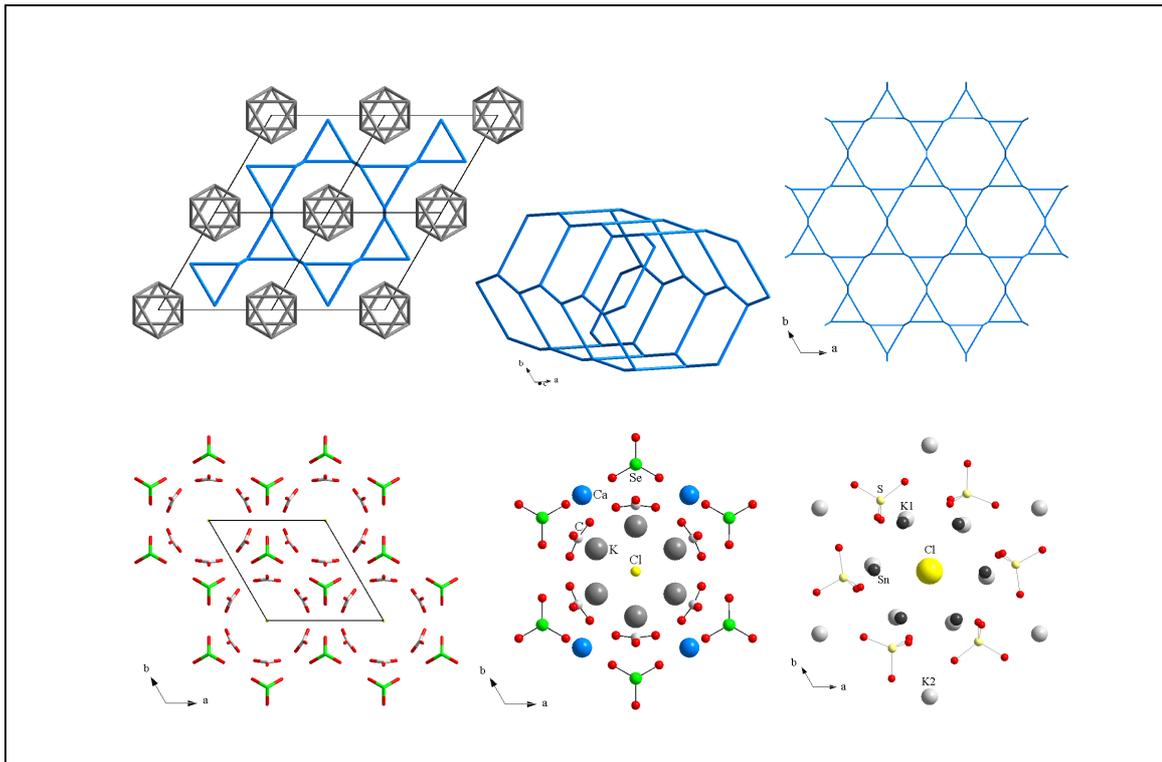


Abbildung 5.15: Kalium- (grau) und Calcium- (blau) kationen- (oben) und Anionenteilstruktur (unten links) von  $K_3Ca_3(SeO_3)(CO_3)_3Cl$  sowie Vergleich der homöotypen Kristallstrukturen von  $K_3Ca_3(SeO_3)(CO_3)_3Cl$  (unten Mitte) und  $K_3Sn_2(SO_4)_3Cl$  (unten rechts, Erläuterungen siehe Text, PDF  $\hat{=}$  50%).

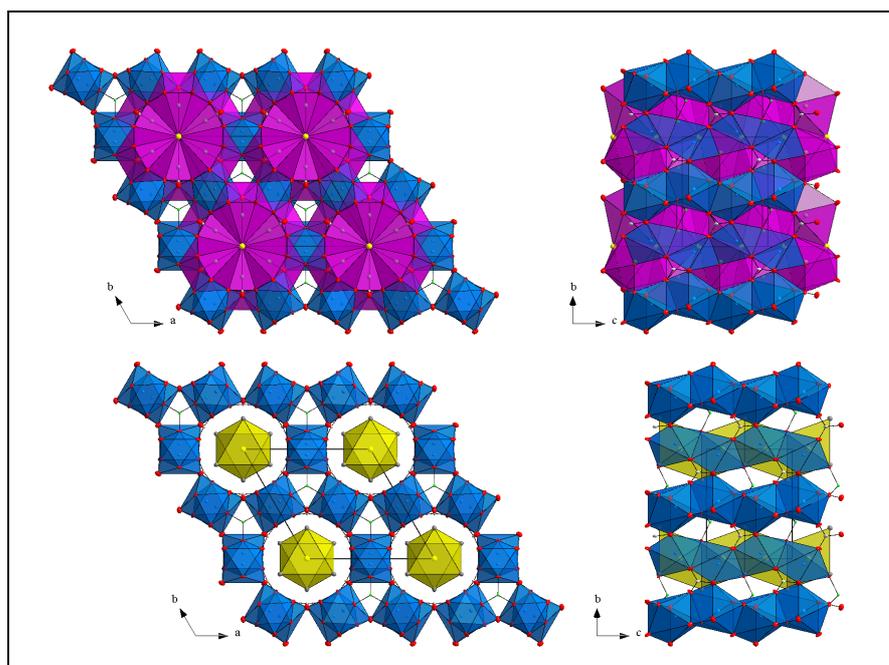


Abbildung 5.16: Kristallstruktur von  $K_3Ca_3(SeO_3)(CO_3)_3Cl$  mit Blick in  $[00\bar{1}]$  bzw.  $[100]$ . Darstellung mit  $KO_7Cl_2$ -Polyedern (oben) und  $ClK_6$ -Polyedern (unten, PDF  $\hat{=}$  50%).

### 5.3 Dikalium-cobalt-bis(hydrogenoxoselenat(IV))-dichlorid-dihydrat

Versuche zur Darstellung saurer *quasi*-ternärer, zemannitanaloger, potentiell ionen-/protonenleitender Oxochalkogenate(IV) führten zur Darstellung der *quasi*-quaternären Verbindung  $\text{K}_2\text{Co}(\text{HSeO}_3)_2\text{Cl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  [19]. Im Rahmen systematischer Untersuchungen des Einflusses der Konzentration der als Trennschichtmaterial eingesetzten Alkalihalogenidlösungen auf das Kristallisationsverhalten, wurde bei sehr hohen Konzentrationen erstmals der Einbau von Halogenidanionen in *quasi*-ternäre, gemischt-kationische Hydrogenoxoselenate(IV) beobachtet. Die in der Literatur beschriebenen Kobalt(II)-hydrogenoxoselenate(IV)- bzw. hydrogenoxoselenathydrate sowie die gemischt-anionischen Vertreter sind in Tabelle 5.5 aufgeführt. Alkalimetallhaltige Verbindungen waren bisher nicht bekannt, halogenidhaltige Hydrogenoxoselenate(IV)-hydrate nur in Form des *quasi*-ternären  $\text{Co}(\text{HSeO}_3)\text{Cl} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  (vgl. Tabelle 5.5).

Tabelle 5.5: Bisher beschriebene saure Kobalt(II)-hydrogenoxoselenat(IV)-hydrate

Verbindung	PS, Raumgruppe, Quelle
$\alpha\text{-Co}(\text{HSeO}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	<i>m</i> P34, $\text{P}2_1/n$ , [139]
$\beta\text{-Co}(\text{HSeO}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	<i>m</i> P34, $\text{P}2_1/n$ , [140]
$\text{Co}(\text{HSeO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	<i>m</i> C92, $\text{C}2/c$ , [27]
$\text{Co}(\text{HSeO}_3)\text{Cl} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$	<i>a</i> P24, $\text{P}\bar{1}$ , [141]
$\text{SrCo}_2(\text{SeO}_2\text{OH})(\text{SeO}_3)_2$	<i>m</i> P84, $\text{P}2_1/n$ , [74]

#### 5.3.1 Präparation

Die Präparation und elementanalytischen Untersuchungen von  $\text{K}_2\text{Co}(\text{HSeO}_3)_2\text{Cl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  sind an anderer Stelle ausführlich beschrieben und diskutiert [19].

#### 5.3.2 Thermoanalytische Untersuchungen

##### 5.3.2.1 *TT-DSC-Untersuchung*

Im untersuchten Temperaturintervall  $173 \leq T/\text{K} \leq 295$  wurden keine, auf fest-fest-Phasenumwandlungen hindeutende thermischen Effekte beobachtet.

##### 5.3.2.2 *TG/-DTA-Untersuchung*

Das Thermogramm einer frisch gemörserten Probe von  $\text{K}_2\text{Co}(\text{HSeO}_3)_2\text{Cl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  zeigt im Temperaturbereich von 300 bis 750 K einen mehrstufigen Masseverlust von  $\Delta m_{\text{rel.}} = -32.6\%$  (vgl. Abbildung 5.17).

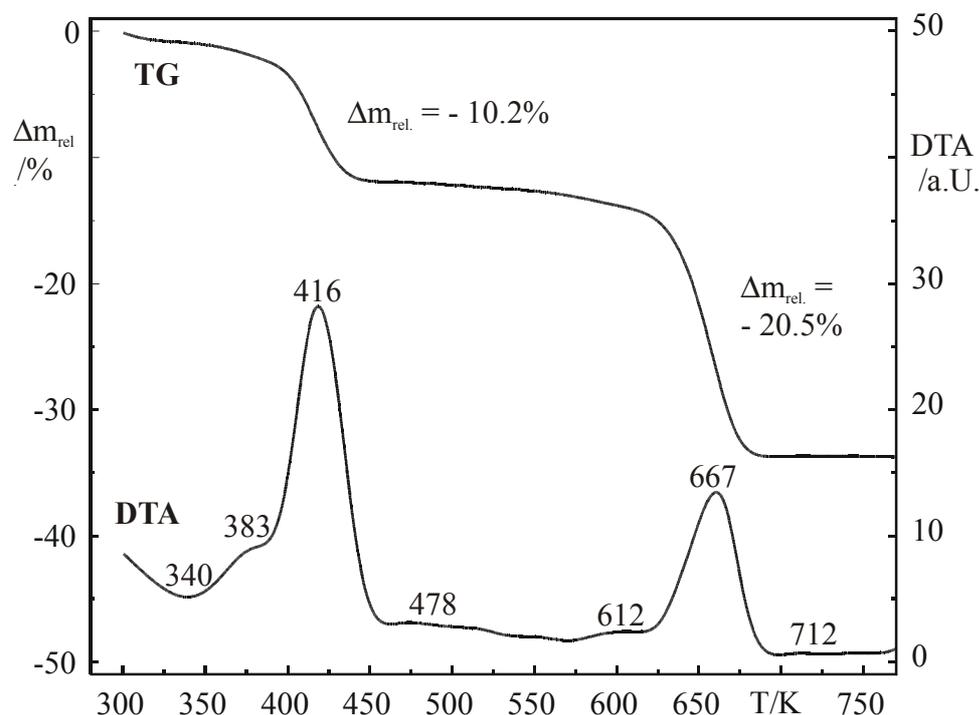
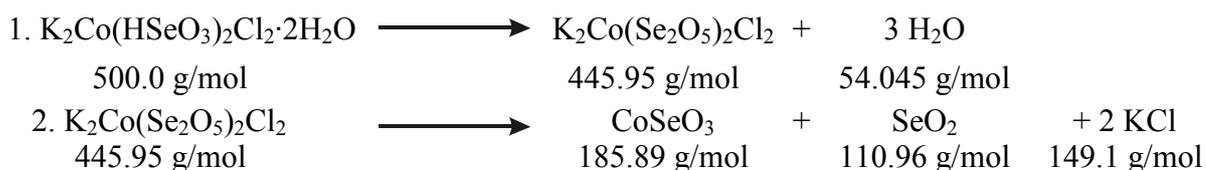


Abbildung 5.17: Thermische Zersetzung von  $\text{K}_2\text{Co}(\text{HSeO}_3)_2\text{Cl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  (Aufheizrate 10 K/min, Temperaturen in K).

Die simultan durchgeführte DTA-Untersuchung deutet auf einen zweistufigen, endothermen Reaktionsverlauf, der im ersten Schritt bei  $T_{\text{onset}} = 340$  K einsetzt, ein Nebenmaximum bei  $T = 383$  K (adsorbiertes Wasser,  $\Delta m_{\text{rel.}} = -1.9\%$ ) und ein Hauptmaximum bei  $T = 416$  K durchläuft und bei  $T_{\text{offset}} = 478$  K abgeschlossen ist. Der beobachtete Massenverlust von  $\Delta m_{\text{exp.}} = -10.2\%$  entspricht innerhalb der Fehlergrenzen ( $\Delta m_{\text{exp.}} / \Delta m_{\text{theo.}} = 5.55\%$ ) der Abgabe von drei Molekülen Wasser pro Formelumsatz. Im zweiten, endothermen Reaktionsschritt ( $T_{\text{onset}} = 612$  K, Maximum bei 667 K,  $T_{\text{offset}} = 712$  K) mit einem Massenverlust von  $\Delta m_{\text{exp.}} = -20.5\%$  wird ein Molekül  $\text{SeO}_2$  pro Formelumsatz abgegeben ( $\Delta m_{\text{exp.}} / \Delta m_{\text{theo.}} = 7.6\%$ ). Die thermische Zersetzung von  $\text{K}_2\text{Co}(\text{HSeO}_3)_2\text{Cl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  verläuft demzufolge gemäß:



Im Zersetzungsprodukt konnte  $\text{CoSeO}_3$  sowohl schwingungsspektroskopisch als auch pulverröntgenographisch nachgewiesen werden.

### 5.3.3 Schwingungsspektroskopische Untersuchungen

#### 5.3.3.1 Schwingungsabzählung

$\text{K}_2\text{Co}(\text{HSeO}_3)_2\text{Cl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  kristallisiert in der Raumgruppe  $P2_1/n$  bzw.  $C_{2h}^5$  ( $mP42$ ,  $Z=4$ ) mit  $N = 42$  Atomen in der primitiven monoklinen Elementarzelle. Mit Ausnahme von Kobalt ( $2c$  ( $\bar{1}$ )) besetzen alle Atome allgemeine Lagen  $4e$  (1). Für die irreduzible Darstellung der optischen Moden ergibt sich nach der tabellarischen Methode:

$$\begin{array}{rcll}
 \Gamma_{\text{Tot.}} & : & 33 A_g \oplus 30 A_u & \oplus 30 B_g \oplus 33 B_u \quad n_{\text{dim.}} = 126 \\
 - \Gamma_{\text{Transl.}} & : & & \oplus 1 A_u \oplus 2 B_u \quad n_{\text{dim.}} = 3 \\
 = \Gamma_{\text{Opt.}} & : & 33 A_g \oplus 29 A_u & \oplus 30 B_g \oplus 31 B_u \quad n_{\text{dim.}} = 123
 \end{array}$$

Aus der Charaktertafel der Punktgruppe  $C_{2h}$  ist zu entnehmen, dass die ungeraden Rassen  $A_u$  und  $B_u$  IR-aktiv und die geraden Rassen  $A_g$  und  $B_g$  Raman-aktiv sind (Alternativverbot). In den IR-Spektren (FIR, MIR, NIR) sind demnach 60 Banden, in den Raman-Spektren 63 Banden zu erwarten.

#### 5.3.3.2 IR-Absorptionsspektren

Die IR-Absorptionsspektren von  $\text{K}_2\text{Co}(\text{HSeO}_3)_2\text{Cl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  (vgl. Abbildung 5.18) zeigen bei 100 K die charakteristischen Absorptionsbanden folgender innerer Schwingungen:

- $\nu(\text{OH})$ -Moden von Kristallwassermolekülen zwischen  $3600$  und  $3200 \text{ cm}^{-1}$
- AB-Bandendublett  $\nu(\text{OH})_{A, B}$  zwischen  $3000$  und  $2150 \text{ cm}^{-1}$
- Kombinationsbanden und/oder Obertöne im Bereich von  $2000$  bis  $1850 \text{ cm}^{-1}$
- $\delta(\text{H}_2\text{O})$ -Moden der Kristallwassermoleküle bei  $1643 \text{ cm}^{-1}$
- $\delta(\text{SeOH})$ -Moden der Hydroxylgruppen der Hydrogenoxoselenat(IV)-Anionen bei  $1235 \text{ cm}^{-1}$
- $\nu(\text{SeO})$ -,  $\nu(\text{SeOH})$ - und  $\delta(\text{SeO}_2)$ -Moden der Hydrogenoxoselenat(IV)-Anionen im Bereich von  $930$  bis  $400 \text{ cm}^{-1}$
- $\gamma(\text{OH})$ -Moden der Hydroxylgruppen der Hydrogenoxoselenat(IV)-Anionen  $< 850 \text{ cm}^{-1}$

Die scharfen OH-Streckschwingungsbanden zwischen  $3600$  und  $3200 \text{ cm}^{-1}$  zeigen das Vorliegen von Kristallwasser an und die hochfrequente Lage deutet auf schwache Wasserstoffbrücken. Die Bande bei  $3252 \text{ cm}^{-1}$ , die bei Tieftemperatur an Intensität gewinnt, aufspaltet und niederfrequent moduliert wird, ist wahrscheinlich auf Kombinationsbanden und/oder Obertöne zurückzuführen. Die Streckschwingungsbanden,  $\nu(\text{OH})$ , der Hydroxyl-

gruppen der Hydrogenoxoselenat(IV)-Anionen spalten in ein AB-Bandensystem auf (A:  $2681\text{ cm}^{-1}$ , B:  $2378\text{ cm}^{-1}$ ), dessen Transmissionsfenster bei etwa  $2480\text{ cm}^{-1}$  liegt. Dies entspricht dem ungestörten Oberton des Mittelwerts der in-plane-Deformationsschwingungsfrequenzen bei  $2\bar{\delta}_{\text{OH}} = 2 \cdot 1235\text{ cm}^{-1} = 2470\text{ cm}^{-1}$ . Lage und Intensität des AB-Bandendoublets deuten in Übereinstimmung mit den Ergebnissen der Röntgeneinkristallstrukturanalyse (vgl. Kapitel 5.3.4) auf O...O-Abstände von etwa 260 bis 265 pm [15].

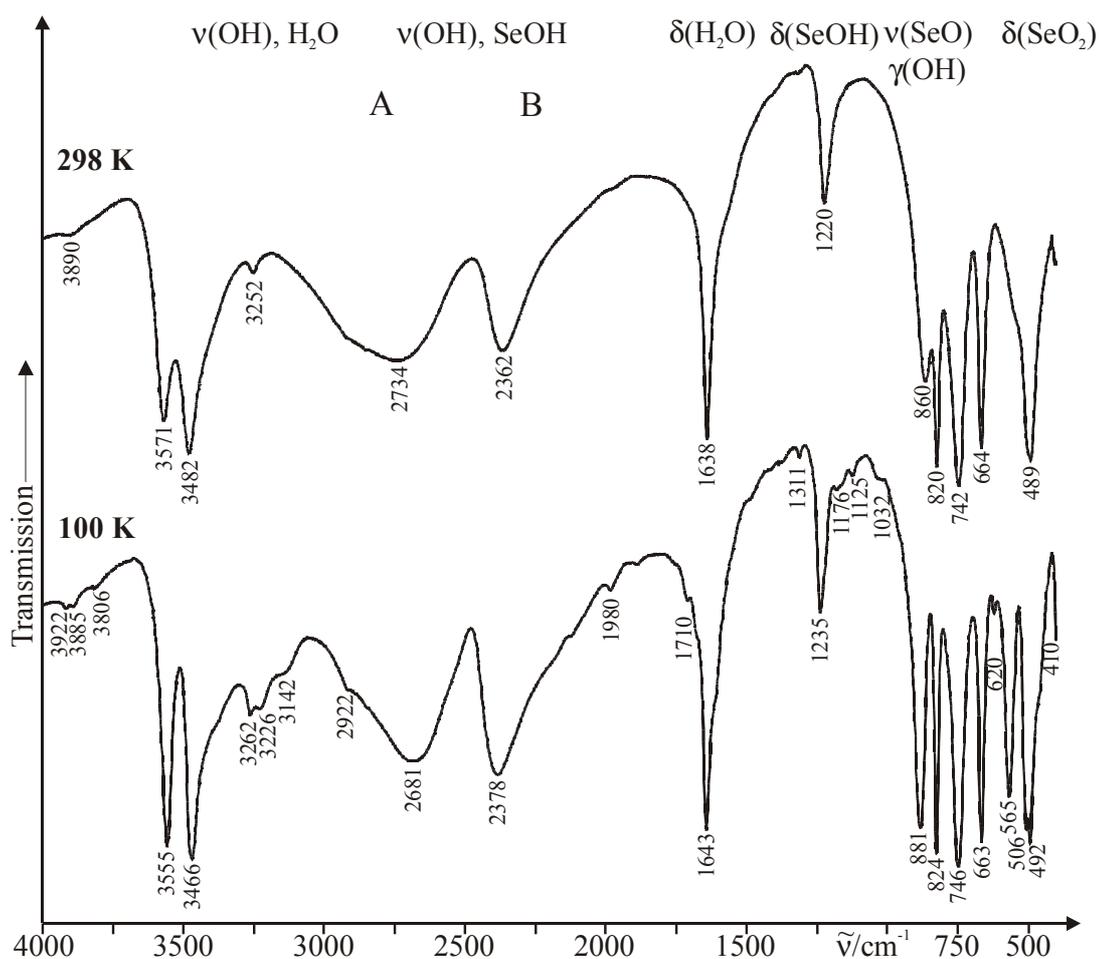


Abbildung 5.18: TT- und RT-IR-Absorptionsspektren von  $\text{K}_2\text{Co}(\text{HSeO}_3)_2\text{Cl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  bei 298 und 100 K.

Im für Hydrogenoxoselenate(IV) typischen Absorptionsbereich zwischen  $1270$  und  $1200\text{ cm}^{-1}$  ist nur eine in-plane-Deformationsschwingung ( $\delta(\text{SeOH})$  bei  $1235\text{ cm}^{-1}$ ) aufgelöst, was in Übereinstimmung mit den Ergebnissen der Einkristallstrukturanalyse (vgl. Kapitel 5.3.4) auf eine kristallographisch unabhängige Hydrogenoxoselenat(IV)-Gruppe in der asymmetrischen Einheit schließen lässt. Die Banden unterhalb  $1200\text{ cm}^{-1}$  sind Kombinationsbanden und/oder Obertönen zuzuordnen. Das Vorliegen nur einer, wahrscheinlich durch

Kombinationsbanden sowohl hoch- als auch niederfrequent modulierten Bande bei  $1643\text{ cm}^{-1}$  deutet auf das Vorliegen nur eines Kristallwassermoleküls in der asymmetrischen Einheit. Unterhalb  $1000\text{ cm}^{-1}$  treten die geminalen bzw. terminalen Streck- und Deformationsschwingungsbanden der Hydrogenoxoselenat(IV)-Anionen, out-of-plane-Deformationsschwingungsbanden,  $\gamma(\text{SeOH})$ , sowie Kristallwasser-Librationsmoden auf (vgl. Zuordnung Tabelle 5.6).

Tabelle 5.6: Zuordnung der inneren Schwingungen von  $\text{K}_2\text{Co}(\text{HSeO}_3)_2\text{Cl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  ( $900\text{-}300\text{ cm}^{-1}$ )

Raman-TT ( $/\text{cm}^{-1}$ )	IR-RT ( $/\text{cm}^{-1}$ )	IR-TT ( $/\text{cm}^{-1}$ )	Zuordnung
815	860	881	$\nu_s(\text{SeO})_{\text{term.}}$ (+ $\gamma(\text{OH})$ ?)
759	820	824	
717	742	746	$\nu_{\text{as}}(\text{SeO})_{\text{term.}}$ (+ $\gamma(\text{OH})$ ?)
656	664	633	$\nu_{\text{as}}(\text{SeO})_{\text{gem.}}$ (SeOH)
		620	(+ R( $\text{H}_2\text{O}$ ))
		565	
491	489	506	$\nu(\text{M}^{\text{II}}\text{-O})$
484		492	$\delta(\text{SeO}_2)_{\text{term.}}$
		410	
366			$\delta(\text{SeO}_2)_{\text{gem.}}$ (OSeOH)
336			
306			
323			

### 5.3.3.3 FT-Raman-Spektren

Die FT-Raman-Spektren von  $\text{K}_2\text{Co}(\text{HSeO}_3)_2\text{Cl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  bei 298 und 100 K (vgl. Abbildung 5.19) zeigen bei Tieftemperatur im Bereich von  $1000$  bis  $100\text{ cm}^{-1}$  die charakteristischen terminalen und geminalen SeO-Streck- ( $600 \leq \nu_{\text{SeO}}/\text{cm}^{-1} \leq 850$ ) und  $\text{SeO}_2$ -Deformationsschwingungsbanden ( $300 \leq \delta_{\text{OSeO}}/\text{cm}^{-1} \leq 500$ ). Im langwelligen Spektralbereich unterhalb von  $\sim 250\text{ cm}^{-1}$  treten Translationsgitterschwingungen auf. Eine detailliertere Zuordnung ist in Tabelle 5.6 wiedergegeben.

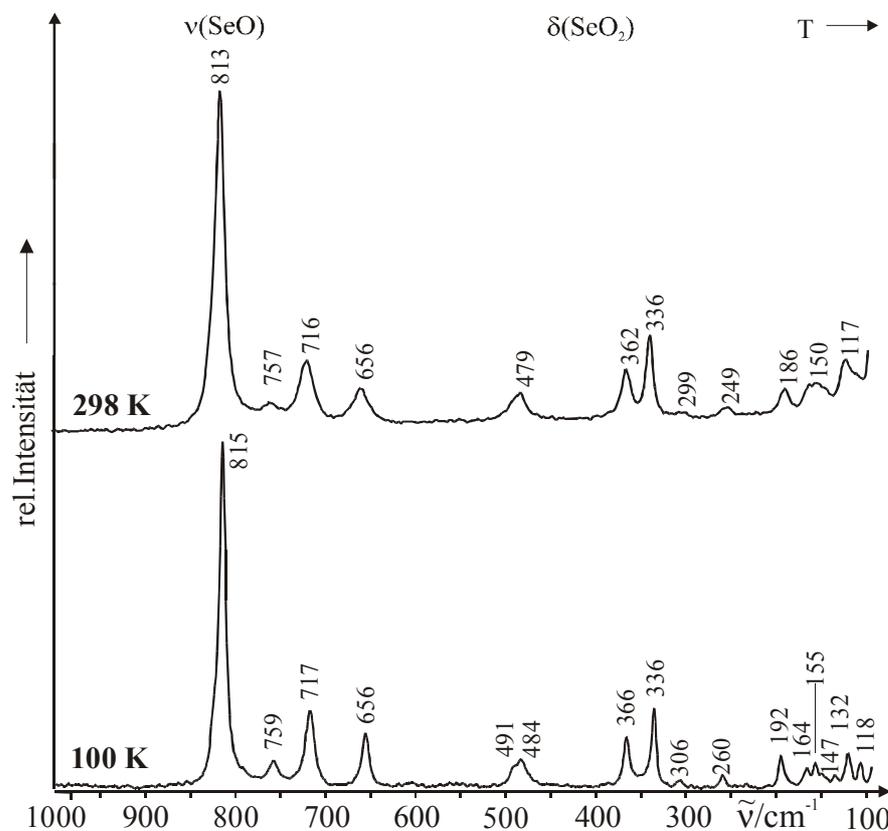


Abbildung 5.19: TT- und RT-FT-Raman-Spektrum von  $\text{K}_2\text{Co}(\text{HSeO}_3)_2\text{Cl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  bei 298 und 100 K.

### 5.3.4 Röntgeneinkristallstrukturanalyse

Ein nach polarisationsmikroskopischen Voruntersuchungen ausgewählter Einkristall wurde mit Apiezon auf einer Glaskapillare fixiert und mit einem Vierkreis-Einkristalldiffraktometer CAD4 der Firma Nonius (Delft) unter Verwendung monochomatisierter  $\text{MoK}\alpha$ -Strahlung ( $\lambda = 71.069 \text{ pm}$ ) bis  $2\Theta = 59.88^\circ$  vermessen. Die Bestimmung der Kristallmetrik erfolgte anhand 25 wohl zentrierter Reflexe mit  $15 \leq \Theta/^\circ \leq 25$ . Zum Ausschluß systematischer Verfälschung der Intensitätsdaten durch Dejustage oder Zersetzung, wurden in Abständen von 200 Reflexen drei Orientierungskontrollreflexe und in Abständen von fünf Stunden, drei Intensitätskontrollreflexe gemessen. Die Intensitäten wurden für Lorentz-, Polarisations- und, empirisch mit Hilfe des  $\Psi$ -Scan-Verfahrens, für Absorptionseffekte korrigiert.

Die Schweratomlagen konnten sowohl mit der Patterson-Methode als auch mit direkten Methoden bestimmt werden. Unter Verwendung von Atomformfaktoren für neutrale Atome wurde das Strukturmodell sukzessive mit Fouriersynthesen und Least-Squares-Verfahren

(volle Matrix) verfeinert. Nach Einführung anisotroper Auslenkungsparameter für die Schweratomlagen konnten die Wasserstofflagen aus Differenz-Fourier-Synthesen bestimmt werden. Die isotropen Auslenkungsparameter der Kristallwasser-Wasserstoffatome wurden dabei auf das 1.5-fache des äquivalent, isotropen Auslenkungsparameters des bindenden Sauerstoffatoms gesetzt. Die O-H-Bindungsabstände wurden mittels des DFIX-Restraints auf den Zielwert auf 92 pm festgesetzt. In Tabelle 5.7 sind die Gitter-, Mess- und Verfeinerungsparameter aufgeführt, die nach dem letzten Verfeinerungszyklus erhaltenen Lage- und isotropen bzw. anisotropen Auslenkungsparameter sind im Anhang, Tabellen 11.36 und 11.37 wiedergegeben. Ausgewählte Abstände und Winkel sind in Tabelle 5.8 zusammengefasst.

Tabelle 5.7: Mess- und Verfeinerungsparameter für  $K_2Co(HSeO_3)_2Cl_2 \cdot 2H_2O$ 

Name	Dikalium-cobalt-bis(hydrogenoxoselenat(IV))-dichlorid-dihydrat
Summenformel	$K_2Co(HSeO_3)_2Cl_2 \cdot 2H_2O$
Molmasse /g·mol <sup>-1</sup>	425.45
Temperatur /K	293(2)
Gerät, Meßmethode	Nonius CAD4, $\omega$ -2 $\Theta$ -Scan
Wellenlänge /pm	71.069
Kristallsystem, Raumgruppe, PS	monoklin, $P2_1/c$ , $mP42$
Gitterkonstanten /pm, /°	$a = 868.7(2)$ $b = 900.3(2)$ $\beta = 100.75(3)$ $c = 769.8(2)$
Zellvolumen /nm <sup>3</sup>	0.5915(2)
Z, röntgen. Dichte /Mg·m <sup>-3</sup>	4, 4.778
Absorptionskoeffizient /mm <sup>-1</sup>	16.380
F(000)	804
Kristallgröße /mm <sup>3</sup>	0.26 · 0.22 · 0.18
Messbereich ( $\Theta$ ) /°	3.29 - 29.94
Messbereich (H)	$-6 \leq h \leq 8$ , $-12 \leq k \leq 6$ , $-10 \leq l \leq 10$
Reflexe gemessen / unique / signifikant	2114 / 1393 / 1249
$R_{int.}$ , $R_{\sigma}$	0.0681, 0.0388
Vollständigkeit bis $\Theta = 29.94^\circ$	81.0 %
Verfeinerungsmethode	Least-squares (volle Matrix) gegen $F^2$
Absorptionskorrektur	empirisch, <i>via</i> $\psi$ -Scans
Daten / Restraints / Parameter	1393 / 3 / 80
$S(F^2)$	1.057
Gütefaktoren (beob.)	$R1 = 0.0565$ , $wR2 = 0.1590$
Gütefaktoren (gem.)	$R1 = 0.0627$ , $wR2 = 0.1618$
$\Delta\rho_{min.}$ , $\Delta\rho_{max.}$ /10 <sup>-6</sup> e·pm <sup>-3</sup>	-1.7(3), 2.5(3)

Tabelle 5.8: Bindungslängen (/pm) und -winkel ( $^{\circ}$ ) von  $\text{K}_2\text{Co}(\text{HSeO}_3)_2\text{Cl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 

<b>CoO<sub>4</sub>Cl<sub>2</sub>-Oktaeder</b>				
Co-O12 <sup>0,1</sup>	2x	207.4(4)		
Co-O11 <sup>0,1</sup>	2x	210.5(3)		
Co-Cl	2x	248.64(1)		
<b>KO<sub>3</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>-Polyeder</b>				
K-Ow		272.0(7)	K-O13 <sup>1</sup>	302.6(5)
K-Ow <sup>5</sup>		278.1(6)	K-Cl <sup>3</sup>	317.4(2)
K-O11 <sup>6</sup>		282.1(4)	K-Cl	321.0(2)
K-O11 <sup>3</sup>		301.3(5)		
<b>SeO<sub>2</sub>OH<sup>-</sup>-Anionen</b>				
Se-O11		166.6(4)	O11-Se1-O12	100.05(1)
Se-O12		169.8(4)	O11-Se1-O13	102.6(2)
Se-O13		175.0(4)	O12-Se1-O13	99.2(2)
<b>H-Brücken</b>				
	<b>d(O-H)</b>	<b>d(H...A)</b>	<b>d(O...A)</b>	<b>∠(OHA)</b>
O13-H1...O12 <sup>10</sup>	90(9)	174(8)	263.6(2)	164(8)
Ow-H11...O13 <sup>11</sup>	91(9)	210(1)	297.0(2)	157(3)
Ow-H12...Cl <sup>12</sup>	92(2)	236(1)	328.2(1)	171(6)
Symmetrieoperatoren:				
1) -x, -y+2, -z+1	2) -x, y+1/2, -z+1/2	3) x, -y+3/2, z+1/2		
4) -x, y+1/2, -z+3/2	5) x, -y+3/2, z-1/2	6) x, y, z+1		
7) -x, y-1/2, -z+3/2	8) -x, y-1/2, -z+1/2	9) x, y, z-1		
10) -x, -y+2, -z	11) x-1, y, z+1	12) -x-1, y-1/2, -z+3/2		

### 5.3.5 Kristallstruktur

$\text{K}_2\text{Co}(\text{HSeO}_3)_2\text{Cl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  (*mP42*,  $Z = 2$ ) kristallisiert monoklin in der Raumgruppe  $P2_1/n$  in einem neuen Schichtstrukturtyp (vgl. Abbildung 5.21). Die Kobaltkationen besetzen die speziellen Lagen  $2c$  ( $\bar{1}$ ), alle anderen Atome allgemeine Lagen  $4e$  (1). Die Struktur ist aus vier verschiedenen molekularen Baueinheiten aufgebaut (vgl. Abbildung 5.20). Kobalt ist oktaedrisch von vier Sauerstoffatomen der Hydrogenoxoselenat(IV)-Anionen sowie zwei Chloridionen mit Abständen  $207.4(4) \leq d(\text{Co-O})/\text{pm} \leq 248.64(1)$  koordiniert (vgl. Abbildung 5.20). Kalium ist in Form eines einfach überdachten, trigonalen Antiprismas von drei Sauerstoffatomen der Hydrogenoxoselenat(IV)-Anionen, zwei Kristallwassermolekülen sowie zwei Chloridionen mit Abständen  $272.0(7) \leq d(\text{Co-Cl})/\text{pm} \leq 321.0(4)$  koordiniert (vgl. Abbildung 5.20). Das ausschließlich monodental agierende, trigonal-pyramidale Hydrogenoxoselenat(IV)-Anion weist Se-O-Abstände zwischen 166.6(4) und 175.0(4) pm auf und hat nahezu *m*-Symmetrie. Darüber hinaus liegt in der asymmetrischen Einheit ein zweifach an Kaliumkationen koordiniertes Kristallwassermolekül vor (vgl. Abbildung 5.20).

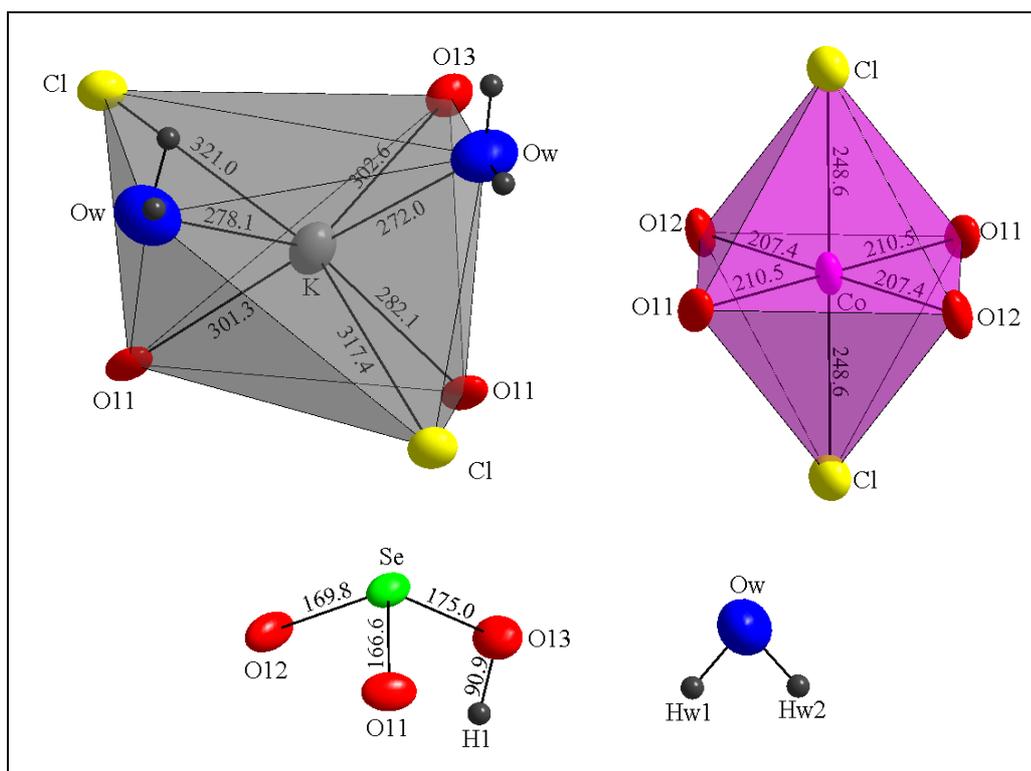


Abbildung 5.20: Koordinationspolyeder und molekulare Baueinheiten von  $\text{K}_2\text{Co}(\text{HSeO}_3)_2\text{Cl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  (Maßstab aller Abbildungen identisch, PDF  $\hat{=}$  50%, Abstände in pm).

Die  $\text{CoO}_4\text{Cl}_2$ -Oktaeder sind über cyclooktanartige Dimere  $[(\text{SeO}_2\text{OH})_2]^{2-}$  zu *quasi*-kubischen Schichten  ${}^2[\text{Co}(\text{SeO}_2\text{OH})_2\text{Cl}_2]$  parallel (100) verknüpft (vgl. Abbildung 5.21). Diese Teilstruktur ist mit der, wie man sie in  $\text{Co}(\text{HSeO}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  ( $P2_1/n$ ,  $mP34$ , [139]) findet, verwandt (vgl. Abbildung 5.21). Die  $\text{KO}_3(\text{H}_2\text{O})_2\text{Cl}_2$ -Polyeder sind über gemeinsame Kanten (O11, Ow, Cl) zu Ketten  ${}^1[\text{KO}_2(\text{H}_2\text{O})\text{Cl}]$  in [001] verknüpft, die in (001) *quasi*-kubisch gepackt sind. Mit den  $\text{CoO}_4\text{Cl}_2$ -Oktaedern werden diese über gemeinsame Kanten (O11, Cl) sowie die  $[(\text{SeO}_2\text{OH})_2]^{2-}$ -Dimere zu Schichten  ${}^2[\text{K}_2\text{Co}(\text{SeO}_2\text{OH})_2\text{Cl}_2]$  parallel (100) verknüpft. Der Zusammenhalt dieser Schichten erfolgt über schwache, interstratiale H-Brücken mit KWM als Donor und Hydrogenoxoselenat(IV)-Anion-Sauerstoffatome als Akzeptor (vgl. Abbildungen 5.21 und 5.22).

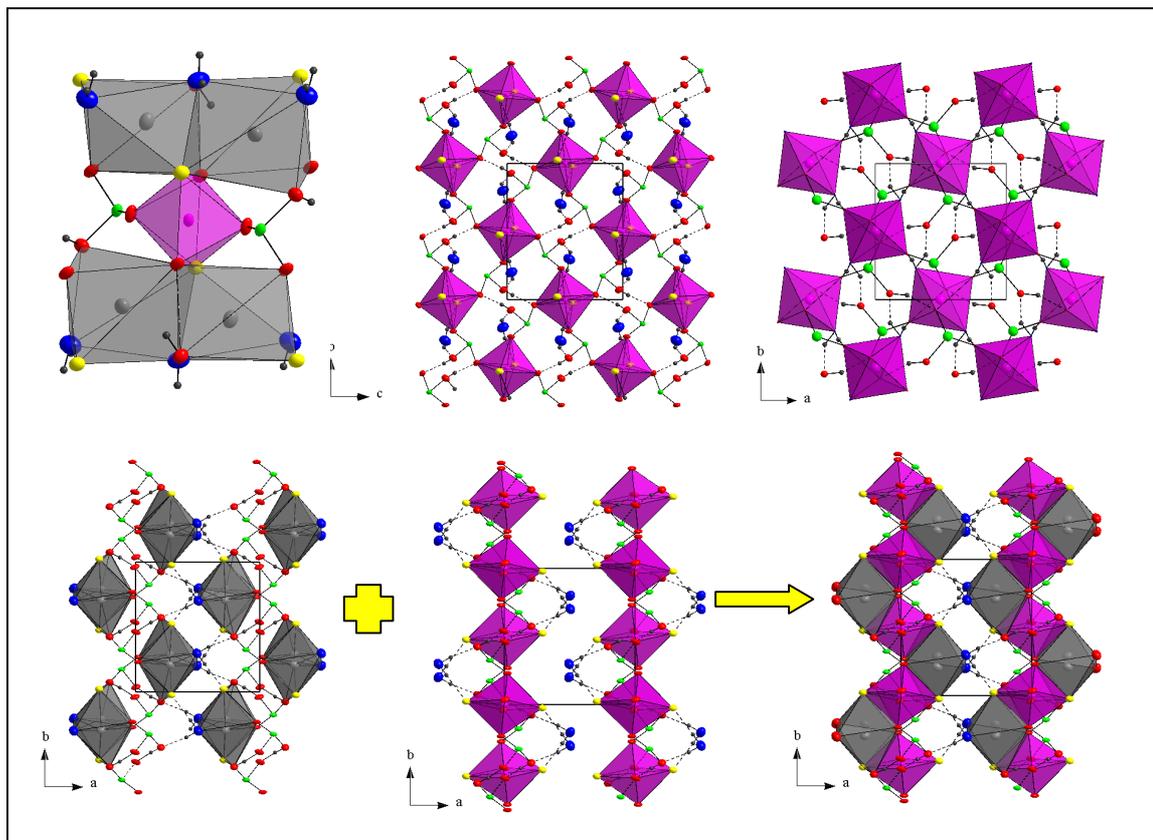


Abbildung 5.21: Verknüpfung der  $\text{CoO}_4\text{Cl}_2$ -Oktaeder und  $\text{KO}_3(\text{H}_2\text{O})_2\text{Cl}_2$ -Polyeder (links oben), Vergleich der Kobalt-Teilstruktur (oben Mitte) mit  $\text{Co}(\text{HSeO}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  (oben rechts), Kalium-Teilstruktur und Kobalt-Teilstruktur sowie Gesamtstruktur von  $\text{K}_2\text{Co}(\text{HSeO}_3)_2\text{Cl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  (unten, PDF  $\hat{=}$  50%).

### 5.3.5.1 Wasserstoffbrücken und Anionenteilstruktur

Die Hydrogenoxoselenat(IV)-Anionen bilden die bei trigonal-pyramidalen Oxoanionen häufig beobachteten  $[(\text{XO}_2\text{OH})_2]^{2-}$ -Dimere mit starken H-Brücken ( $d(\text{O} \cdots \text{O}) = 263.6(2)$  pm). Diese sind in 1',5'-Position über eine  $\text{H}_2\text{O}-\text{Cl}$ -Gruppierung unter Bildung einer OD Anionenteilstruktur  ${}^0_{\infty}[(\text{SeO}_2\text{OH})_2(\text{H}_2\text{O})_2\text{Cl}_2]$  verbrückt und bilden *quasi*-hexagonale Schichten parallel (100) (vgl. Abbildung 5.22). Das Kristallwassermolekül ist tetraedrisch (Typ B, Klasse 2) von zwei Kaliumkationen sowie einem Hydrogenoxoselenat(IV)-Sauerstoffatom und einem Chloridion unter Bildung schwacher Wasserstoffbrücken mit Abständen  $d(\text{O} \cdots \text{O}) = 297.0(2)$  bzw.  $d(\text{O} \cdots \text{Cl}) = 328.2(1)$  pm umgeben und dient ausschließlich zur Schichtenverknüpfung in [100] (vgl. Abbildungen 5.21 und 5.22).



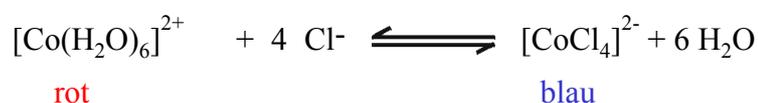
#### 5.4 Lithium-cobalt(II)-cobalt(III)-trichloro-tetrakis(hydrogenoxoselenat(IV))-dekahydrat

Die 1979 erstmals von Liminga et al. beschriebenen sauren *quasi*-binären Lithium-Hydrogenoxoselenate(IV)  $\text{LiHSeO}_3$  (*oP*24,  $P2_12_12_1$ , [107]) und  $\text{LiHSeO}_3 \cdot \text{H}_2\text{SeO}_3$  (*mP*24, *Pn*, [8]) sind aufgrund der dort auftretenden, sehr starken Wasserstoffbrücken bzw. ferroelektrischer Eigenschaften, von großem materialwissenschaftlichen Interesse. Neutrale und saure *quasi*-ternäre Oxoselenate(IV) des Kobalts sind bisher nur in Form von  $\text{Li}_2\text{Co}_3(\text{SeO}_3)_4$  (*mP*42,  $P2_1/c$ , [74]) sowie  $\text{Co}_2(\text{HSeO}_3)\text{Cl}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  ( $P\bar{1}$ , *aP*24, [141]) bekannt.

##### 5.4.1 Präparation

Jeweils 15 ml frisch dargestellte 0.5 molare  $\text{Li}_2\text{SeO}_3$ -Lösung, gesättigte  $\text{LiCl}$ -Lösung sowie 10%ige  $\text{Co}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ -Lösung werden unter Rühren bei  $T = 333 \text{ K}$  vereint. Der dabei entstehende violette Niederschlag wird durch Zusatz von festem  $\text{SeO}_2$  gelöst, wobei ein pH-Wert von 1 resultiert. Nach einstündigem Kochen in der Siedehitze und anschließender Filtration wird das rötlich gefärbte Filtrat so in eine 50 ml-Kristallisierschale überführt, dass nur der Boden benetzt wird. Durch Abdampfen des Lösungsmittels unter Standardbedingungen resultieren nach ca. 4 Wochen große prismatische tiefviolette Kristalle. Diese Kristalle, mit Kantenlängen bis zu 5 mm, sind stark hygroskopisch und oxydationsempfindlich und zersetzen sich bereits nach wenigen Stunden an der Luft. Die Reaktionslösung zeigt in regelmäßigen Zeitabständen ( $\sim 7\text{d}$ ) einen Farbwechsel von tiefviolett nach rot unter partieller Auflösung der gebildeten Kristalle, was

a.) auf das Gleichgewicht



und/oder

b.) auf die Oxydation von  $\text{Co}^{2+}$  zu  $\text{Co}^{3+}$  deutet.

Das große Oxydationsvermögen der im Überschuss vorliegenden  $\text{HSeO}_3^-$ -Anionen sowie der geringe pH-Wert von 1 begünstigen die Oxydation von  $\text{Co}^{2+}$  zu  $\text{Co}^{3+}$ , was das Vorliegen von amorphem Selen im Reaktionsgefäß erklären könnte. Die qualitative bzw. halbquantitative

tative Zusammensetzung des Produkts wurde durch eine EDX-Analyse (vgl. Abbildung 5.23) sowie flammenspektroskopisch (Lithium) bestimmt.

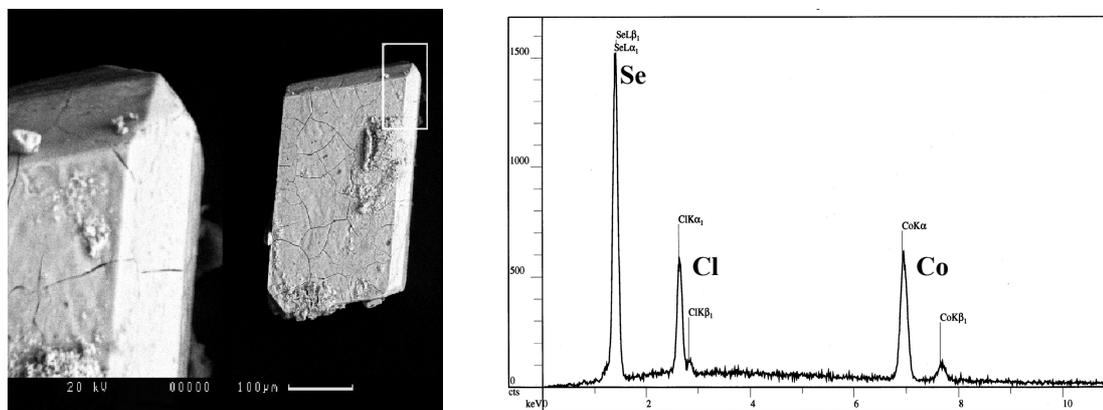


Abbildung 5.23: Rasterelektronenmikroskopische Aufnahme (links, Skalierung siehe rechts unten) eines prismatischen Einkristalls von  $\text{Li}_2\text{Co}^{\text{II}}\text{Co}^{\text{III}}(\text{HSeO}_3)_4\text{Cl}_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$  sowie EDX-Spektrum (rechts).

## 5.4.2 Schwingungsspektroskopische Untersuchungen

### 5.4.2.1 Schwingungsabzählung

$\text{Li}_2\text{Co}^{\text{II}}\text{Co}^{\text{III}}(\text{HSeO}_3)_4\text{Cl}_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$  kristallisiert triklin in der Raumgruppe  $P\bar{1}$  bzw.  $C_1$  (*aP57*,  $Z = 1$ ) mit  $N = 57$  Atomen in der primitiven Elementarzelle. Mit Ausnahme der speziell liegenden Atome  $\text{Co}1$  ( $1b, \bar{1}$ ),  $\text{Co}2$  ( $1h, \bar{1}$ ) und  $\text{Cl}2$  ( $1e, \bar{1}$ ) besetzen alle Atome allgemeine Lagen  $2e$  (1). Für die irreduzible Darstellung der optischen Moden ergibt sich nach der tabellarischen Methode:

$$\begin{array}{rcl}
 \Gamma_{\text{Tot.}} & : & 81 A_g \oplus 90 A_u \quad n_{\text{dim.}} = 171 \\
 - \Gamma_{\text{Transl}} & : & \phantom{81 A_g \oplus} 3 A_u \quad n_{\text{dim.}} = 3 \\
 \hline
 = \Gamma_{\text{Opt.}} & : & 81 A_g \oplus 87 A_u \quad n_{\text{dim.}} = 168
 \end{array}$$

Aus der Charaktertafel der Punktgruppe  $C_1$  ist zu entnehmen, dass die ungeraden Rassen  $A_u$  IR-aktiv und die geraden Rassen  $A_g$  Raman-aktiv sind (Alternativverbot). In den IR-Spektren (FIR, MIR, NIR) sind demnach 87 Banden, in den Raman-Spektren 81 Banden zu erwarten.

#### 5.4.2.2 IR-Absorptionsspektrum

Das IR-Absorptionsspektrum von  $\text{Li}_2\text{Co}^{\text{II}}\text{Co}^{\text{III}}(\text{HSeO}_3)_4\text{Cl}_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$  (vgl. Abbildung 5.24) zeigt die charakteristischen Absorptionsbanden folgender innerer Schwingungen:

- $\nu(\text{OH})$ -Moden der Kristallwassermoleküle zwischen  $3600$  und  $3000 \text{ cm}^{-1}$
- AB-Bandendublett  $\nu(\text{OH})_{\text{A,B}}$  der Hydroxylgruppen von Hydrogenoxoselenat(IV)-Anionen im Bereich von  $3000$  und  $2200 \text{ cm}^{-1}$
- Kombinationsbanden und/oder Obertöne im Bereich von  $1750$  bis  $1500 \text{ cm}^{-1}$
- $\delta(\text{H}_2\text{O})$ -Moden von Kristallwassermolekülen bei  $1633 \text{ cm}^{-1}$
- $\nu(\text{SeO})$ -,  $\nu(\text{SeOH})$ - und  $\delta(\text{SeO}_2)$ -Moden der  $\text{HSeO}_3^-$ -Anionen im Bereich von  $950$  bis  $400 \text{ cm}^{-1}$
- ( $\gamma(\text{OH})$  der Hydroxylgruppen  $< 850 \text{ cm}^{-1}$ )

Die breite, wenig strukturierte Bande zwischen  $3600$  und  $3000 \text{ cm}^{-1}$  ist eindeutig den OH-Streckschwingungen von Kristallwassermolekülen zuzuordnen, die im niederfrequenten Absorptionsbereich z.T. von der A-Bande eines AB-Bandensystems überlagert wird. Das Vorliegen mehrerer Maxima kann auf mehrere, kristallographisch unabhängige Kristallwassermoleküle hindeuten. Die hochfrequenten Maxima deuten indes auf schwache Wasserstoffbrücken der Kristallwassermoleküle. Die Streckschwingungsbanden  $\nu(\text{OH})$  der Hydroxylgruppen der Hydrogenoxoselenat(IV)-Anionen spalten in ein AB-Bandensystem auf, dessen Transmissionsfenster bei etwa  $2500 \text{ cm}^{-1}$  liegt. Dies entspricht in etwa dem Oberton des Mittelwerts der in-plane-Deformationsschwingungsfrequenzen. Lage und Intensität des AB-Bandendubletts deuten, in Übereinstimmung mit den Ergebnissen der Röntgeneinkristallstrukturanalyse (vgl. Kapitel 5.4.3), den Korrelationen nach Unterderweide [15] zufolge auf  $\text{O}\cdots\text{O}$ -Abstände von etwa  $260$  bis  $265 \text{ pm}$ . Das Vorliegen von zwei in-plane-Deformationsschwingungen,  $\delta(\text{SeOH})$ , der Hydrogenoxoselenat(IV)-Anionen bei  $1232$  und  $1204 \text{ cm}^{-1}$  deutet auf zwei kristallographisch unabhängige Hydrogenoxoselenat(IV)-Anionen in der asymmetrischen Einheit. Auch dies steht in Übereinstimmung mit den Ergebnissen der Einkristallstrukturanalyse. Die schwache Bande um  $2100 \text{ cm}^{-1}$  ist möglicherweise einer Kombinationsschwingung aus  $\delta(\text{H}_2\text{O})$ -Deformationsschwingungen von Kristallwassermolekülen sowie Kristallwasserlibrationen zuzuordnen. Die scharfe Bande bei  $1633 \text{ cm}^{-1}$  ist eindeutig der  $\text{H}_2\text{O}$ -Deformationsschwingung von Kristallwassermolekülen zuzuordnen. Die Banden unterhalb  $1000 \text{ cm}^{-1}$  können geminalen bzw. terminalen Streck- und Deformationsschwingungen sowie out-of-plane-Deformationsschwingungen  $\gamma(\text{SeOH})$  der Hydrogenoxosele-

nat(IV)-Anionen zugeordnet werden. Eine genaue Zuordnung der out-of-plane-Deformationschwingungen,  $\gamma(\text{SeOH})$ , ist jedoch durch den Isotopenshift der  $\gamma(\text{OD})$ -Moden volldeuterierter Proben möglich, deren Darstellung nicht gelang. Anders als in den IR-Spektren der *quasi*-binären Hydrogenoxoselenat(IV)-Verbindungen sind die  $\gamma(\text{OH})$ -Moden der Hydrogenoxoselenat(IV)-Anionen mit  $< 850 \text{ cm}^{-1}$ , wie gegenüber den Verbindungen  $\text{KM}^{\text{II}}(\text{HSeO}_3)_3$  (vgl. Kapitel 3.9), etwa  $200 \text{ cm}^{-1}$  zu niedrigeren Wellenzahlen rotverschoben.

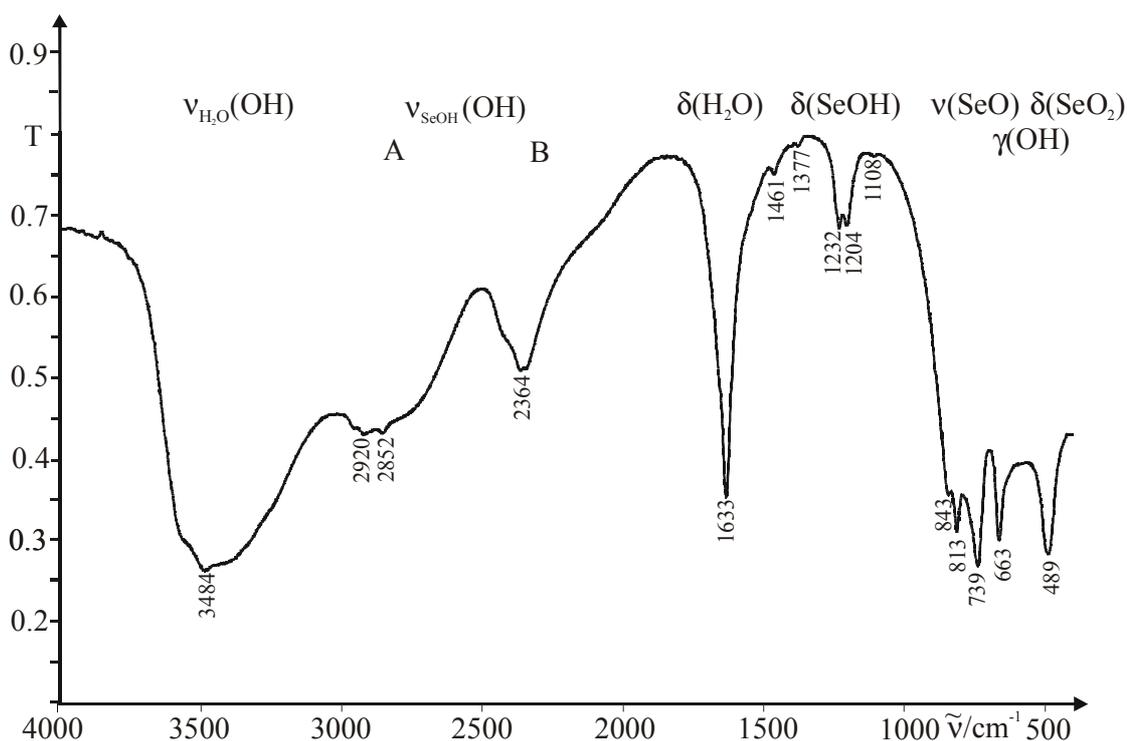


Abbildung 5.24: IR-Absorptionsspektrum von  $\text{Li}_2\text{Co}^{\text{II}}\text{Co}^{\text{III}}(\text{HSeO}_3)_4\text{Cl}_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$  bei 298 K.

FT-Raman-Spektren konnten aufgrund zu geringer Probenmengen und der hohen Zersetzlichkeit der Proben nicht aufgezeichnet werden.

### 5.4.3 Röntgeneinkristallstrukturanalyse

Aufgrund der hohen Zersetzlichkeit sowie der großen Duktilität der Proben von  $\text{Li}_2\text{Co}^{\text{II}}\text{Co}^{\text{III}}(\text{HSeO}_3)_4\text{Cl}_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$  mussten die Reflexintensitäten bei 173 K auf dem Einkreis-Einkristall-Diffraktometer IPDS gemessen werden. Drei verschiedene, nach polarisationsmikroskopischen Voruntersuchungen ausgewählte Einkristalle wurden jeweils mit Apiezon auf einer Glaskapillare befestigt und mittels  $\phi$ -Scans mit monochromatisierter  $\text{MoK}\alpha$ -Strahlung bis  $2\Theta = 60.62^\circ$  vermessen. Aufgrund starker Zersetzungs- bzw. Hydrolyseerscheinungen, unter nahezu vollständiger Abnahme der Reflexintensitäten sowie des Streuvermögens der vermessenen Einkristalle nach Erfassung eines  $\phi$ -Bereichs von  $100^\circ$ , konnten trotz der tiefen Temperatur im günstigsten Fall nur jeweils 40% der Daten (100 Bilder,  $\Delta\phi = 1^\circ$ ) gemessen werden. Die dabei bestimmten Intensitäten wurden für Lorentz- und Polarisationsseffekte korrigiert. Die Reflexstatistik deutete jeweils auf das Vorliegen einer zentrosymmetrischen Raumgruppe. Systematische Auslöschungen lagen nicht vor. Die Verfeinerung der Gitterkonstanten erfolgte anhand der Lagen von 800 Reflexen unter Festsetzung trikliner Metrik. Das unter Anwendung direkter Methoden gefundene Strukturmodell wurde mittels sukzessiver Fourier-Synthesen und Least-Squares-Verfahren (volle Matrix) unter Verwendung von Atomformfaktoren für neutrale Atome verfeinert. Nach Einführung anisotroper Auslenkungsparameter für die Schweratome und die Sauerstoffatome zeigten einige Sauerstoffatome wohl wegen des unvollständigen Datensatzes nicht positiv definite PDF's, so dass für diese Atome mit dem ISOR-Restraint [54] eine nahezu isotrope PDF festgesetzt wurde. Die Lagen aller Wasserstoffatome konnten aus Differenz-Fourier-Karten ermittelt werden. Mit Ausnahme der Hydroxyl-Wasserstoffatome der Hydrogenoxoselenat(IV)-Anionen und deren Wasserstoffbrücken sollen die H-Lagen wegen der geringen Güte des Strukturmodells jedoch nicht näher diskutiert werden. Die isotropen Auslenkungsparameter der Wasserstoffatome wurden dabei an das 1.5-fache der äquivalent isotropen Auslenkungsparameter des bindenden Hydroxyl-Sauerstoffatoms gekoppelt und die O-H-Abstände mit dem DFIX-Restraint [54] auf den Zielwert von 92 pm fixiert. Das dabei erhaltene, vorläufige Strukturmodell konvergierte mit einer chemischen Formelzusammensetzung von  $\text{Li}_2\text{Co}_2(\text{HSeO}_3)_4\text{Cl}_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$  ( $Z = 1$ ). Die daraus resultierende Ladungsbilanz ergibt eine negative Überschussladung. Diese kann auf drei verschiedene Arten erklärt werden:

- 1.) Es handelt sich um ein HCl-Addukt ( $\text{Li}_2\text{Co}_2(\text{HSeO}_3)_4\text{Cl}_2 \cdot \text{HCl} \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ ): Aufgrund der beiden unterschiedlichen Punktlagen der zwei kristallographisch unterschiedlichen

Chloridanionen (Cl1: 2*i*, Cl2: 1*e*) sollten demzufolge in der Peripherie der Cl2-Lagen deutliche Restelektronenmaxima auftreten.

- 2.) Eines der Kristallwassermoleküle ist ein Hydroniumion ( $\text{pH} < 1$ ,  $\text{Li}_2\text{Co}_2(\text{HSeO}_3)_4\text{Cl}_3 \cdot \text{H}_3\text{O}^+ \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ ): Dies wäre bei gegebener trikliner Metrik in der Raumgruppe  $\bar{P}1$  nicht realisierbar.
- 3.) Es liegt eine gemischtvalente Verbindung ( $\text{Li}_2\text{Co}^{\text{II}}\text{Co}^{\text{III}}(\text{HSeO}_3)_4\text{Cl}_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ ) vor.

Die Analyse der Umgebungen von Cl1 und Cl2 schließt das Vorliegen von HCl-Molekülen entsprechend Option 1 aus. So ist Cl1 an Co1 koordiniert, tetraedrisch umgeben und Akzeptor für mindestens ein Kristallwassermolekül. Das die spezielle Lage 1*b* besetzende Cl2-Anion fungiert ausschließlich als Kristallwasser-Wasserstoff-Akzeptor und ist oktaedrisch von sechs Kristallwassermolekülen drei kristallographisch unterschiedlicher Kristallwassermoleküle umgeben (vgl. Abbildung 5.25). Die zugehörigen (Rest-)elektronendichten der Donor-H-Atome der Kristallwassermoleküle sind alle in Differenz-Fourier-Karten auf den Oktaeder-Bindungsachsen lokalisierbar. Weiterhin sollte im IR-Absorptionsspektrum die charakteristische, scharfe und sehr intensive  $\nu(\text{HCl})$ -Streckschwingung bei etwa  $2800 \text{ cm}^{-1}$  zu beobachten sein, auch wenn diese durch die intensive A-Bande partiell überlagert sein kann.

Die Existenz eines Hydroniumionaddukts ist bei gegebener, trikliner Metrik nur in der Raumgruppe  $P1$  möglich. Entsprechende Strukturösungen bzw. -verfeinerung sowie Analysen der Umgebungen der Kristallwasser-Sauerstoffatome anhand von Differenz-Fourier-Karten ergaben keine sinnvollen Ergebnisse.

Die (struktur-)chemisch sinnvollste Beschreibung scheint das Vorliegen der gemischtvalenten Verbindung  $\text{Li}_2\text{Co}^{\text{II}}\text{Co}^{\text{III}}(\text{HSeO}_3)_4\text{Cl}_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$  zu sein, obwohl keine Unterscheidung von Kobalt(II) bzw. Kobalt(III) möglich ist, da die Kobalt-Sauerstoffabstände für  $\text{Co}^{2+}$  und  $\text{Co}^{3+}$ , wie eine Recherche für verschiedene Co(II)/Co(III)-Oxosalze mit Hilfe der Anorganischen Strukturdatenbank ICSD [74] ergab, in oktaedrischer Koordination etwa gleich groß sind. Gestützt wird dieses Modell durch:

- die per halbquantitativer Analyse bestimmte Zusammensetzung (EDX-Dreipunktmessung, vgl. Kapitel 5.4.1), auch wenn diese durch den nicht bestimmbaren Sauerstoffgehalt fehlerbehaftet sein kann,
- die vollständige Besetzung beider Kobaltlagen im Strukturmodell
- das starke Oxydationsvermögen stark saurer  $\text{H}_2\text{SeO}_3/\text{HSeO}_3^-$ -Lösungen (vgl. Kapitel 5.4.1) in Verbindung mit dem beobachteten amorphen Selen und der tiefvioletten Farbe des Produkts,

- die stabilisierende Wirkung von  $M^I$  sowie hoher Kristallwassergehalte, in Analogie zu  $Co^{III}$  in Alaunen  $M^I Co^{III}(SO_4)_2 \cdot 12H_2O$  und hoch hydratisierten Sulfaten  $Co_2^{III}(SO_4)_3 \cdot 18H_2O$ ,
- die von  $Co^{III}$ -Salzen bekannten Hydrolyse- und Oxydationsempfindlichkeit.

Zur Verifikation des Strukturmodells, insbesondere der Metrik, wurde ein anhand dieser Einkristallstrukturdaten simuliertes Pulverdiffraktogramm einem gemessenen Diffraktogramm gegenübergestellt, wobei sich sowohl bei den Reflexlagen, -profilen wie auch Intensitäten, unter Berücksichtigung etwaiger Textureffekte, eine hohe Übereinstimmung zeigte (vgl. Abbildung 11.4 im Anhang). Die Messparameter sowie das Ergebnis des letzten Verfeinerungszyklus sind in Tabelle 5.9 wiedergegeben, die Lage- und äquivalent isotropen Auslenkungsparameter sowie die anisotropen Auslenkungsparameter sind im Anhang, Tabellen 11.38 und 11.39 aufgeführt. Die wesentlichen intra- und intermolekularen Abstände und Winkel von  $Li_2Co^{II}Co^{III}(HSeO_3)_4Cl_3 \cdot 10H_2O$  sind in Tabelle 5.10 zusammengefasst.

Tabelle 5.9: Mess- und Verfeinerungsparameter für  $Li_2Co^{II}Co^{III}(HSeO_3)_4Cl_3 \cdot 10H_2O$

Name	Lithium-cobalt(II)-cobalt(III)-trichloro-tetrakis (hydrogenoselenat(IV))-decahydrat (Z=1)	
Summenformel	$Li_2Co^{II}Co^{III}(HSeO_3)_4Cl_3 \cdot 10H_2O$	
Molmasse /g·mol <sup>-1</sup>	467.08	
Temperatur /K	173(2)	
Wellenlänge /pm	71.073	
Kristallsystem, Raumgruppe, PS	triklin, $P\bar{1}$ , $aP57$	
Gerät	STOE-IPDS-Einkreis-Einkristalldiffraktometer	
Zahl der Aufnahmen	100	
$\phi$ -Inkrement /°	1.0	
Gitterkonstanten /pm, /°	$a = 738.60(1)$	$\alpha = 77.69(3)$
	$b = 938.3(2)$	$\beta = 68.69(3)$
	$c = 972.8(2)$	$\gamma = 89.42(3)$
Zellvolumen /nm <sup>3</sup>	0.6120(2)	
Z, röntgen. Dichte /Mg·m <sup>-3</sup>	1, 2.842	
Absorptionskoeffizient /mm <sup>-1</sup>	9.128	
F(000)	498	
Kristallgröße /mm <sup>3</sup>	0.35 · 0.32 · 0.26	
Messbereich ( $\Theta$ ) /°	3.56 - 27.50	

Fortsetzung Tabelle 5.9:

Messbereich (H)	$-9 \leq h \leq 8, -11 \leq k \leq 12, -12 \leq l \leq 4$
Reflexe gemessen/unique / signifikant	1180 / 1140 / 892
$R_{\text{int.}}, R_{\sigma}$	0.1142, 0.0592
Vollständigkeit bis $\Theta = 27.50$	40.4 %
Verfeinerungsmethode	Least-squares (volle Matrix) gegen $F^2$
Daten / Restraints / Parameter	1140 / 83 / 190
$S(F^2)$	1.230
Gütefaktoren (beob.)	$R1 = 0.0662, wR2 = 0.1606$
Gütefaktoren (gem.)	$R1 = 0.0837, wR2 = 0.1671$
$\Delta\rho_{\text{min.}}, \Delta\rho_{\text{max.}} / 10^{-6} \text{e} \cdot \text{pm}^{-3}$	-1.1(1), 0.7(1)

Tabelle 5.10: Bindungslängen (/pm) und -winkel ( $^{\circ}$ ) von  $\text{Li}_2\text{Co}^{\text{II}}\text{Co}^{\text{III}}(\text{HSeO}_3)_4\text{Cl}_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ 

<b>LiO(H<sub>2</sub>O)<sub>3</sub>-Tetraeder, Cl(H<sub>2</sub>O)<sub>6</sub>-Oktaeder</b>				
Li-Ow3 <sup>1</sup>	189.9(4)	Cl-Ow1 (2x)	313.6(2)	
Li-Ow2 <sup>1</sup>	189.5(5)	Cl-Ow2 (2x)	313.9(1)	
Li-O23 <sup>2</sup>	197.1(6)	Cl-Ow5 (2x)	340.2(6)	
Li-Ow4 <sup>1</sup>	199.3(5)			
<b>CoO<sub>4</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>2</sub>-, CoO<sub>4</sub>Cl<sub>2</sub>-Oktaeder</b>				
Co1-O22 <sup>2</sup>	205.5(1)	Co2-O12 <sup>4</sup>	202.1(1)	
Co1-O22	205.5(1)	Co2-O12 <sup>2</sup>	202.1(1)	
Co1-O11 <sup>1</sup>	212.5(8)	Co2-O21 <sup>2</sup>	212.0(8)	
Co1-O11 <sup>3</sup>	212.5(8)	Co2-O21 <sup>4</sup>	212.0(8)	
Co1-Cl1	244.5(1)	Co2-Ow1 <sup>2</sup>	215.6(2)	
Co1-Cl1 <sup>2</sup>	244.5(1)	Co2-Ow1 <sup>4</sup>	215.6(2)	
<b>SeO<sub>2</sub>OH<sup>-</sup>-Anionen</b>				
Se1-O11	167.9(1)	O11-Se1-O12	101.4(7)	
Se1-O12	170.0(1)	O11-Se1-O13	102.3(6)	
Se1-O13	175.2(1)	O12-Se1-O13	98.7(6)	
Se2-O21	165.2(1)	O21-Se2-O22	102.5(7)	
Se2-O22	169.9(1)	O21-Se2-O23	100.8(6)	
Se2-O23	177.7(1)	O22-Se2-O23	100.2(6)	
<b>H-Brücken</b>	<b>d(O-H)</b>	<b>d(H...O)</b>	<b>d(O...O)</b>	<b>∠(OHO)</b>
O13-H13...O12	92(8)	190(4)	267.8(2)	139(4)
O23-H23...O22 <sup>7</sup>	89(4)	180(1)	265.5(2)	159(2)

Symmetrieoperatoren:

- |                     |                   |                     |
|---------------------|-------------------|---------------------|
| 1) $x+1, y, z$      | 2) $-x, -y, -z+1$ | 3) $-x-1, -y, -z+1$ |
| 4) $x+1, y+1, z$    | 5) $x-1, y, z$    | 6) $x-1, y-1, z$    |
| 7) $-x-1, -y, -z+1$ |                   |                     |

#### 5.4.4 Kristallstruktur

$\text{Li}_2\text{Co}^{\text{II}}\text{Co}^{\text{III}}(\text{HSeO}_3)_4\text{Cl}_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$  (*aP*57,  $Z = 1$ ) kristallisiert triklin in der Raumgruppe  $\bar{P}1$  in einem neuen Strukturtyp. Mit Ausnahme von Co1 ( $1b, \bar{1}$ ), Co2 ( $1h, \bar{1}$ ) und Cl2 ( $1e, \bar{1}$ ) besetzen alle Atome allgemeine Lagen  $2e$  (1). Die asymmetrische Einheit umfasst zwei trigonalpyramidale Hydrogenoxoselenat(IV)-Anionen mit Bindungslängen von  $167.9(1) \leq d(\text{Se-O})/\text{pm} \leq 177.7(1)$  und Winkeln zwischen  $98.7(2)$  und  $102.3(6)^\circ$  (vgl. Abbildung 5.25). Die Se-O-Einfachbindungen sind, wie für diese Substanzklasse typisch, um 5 - 8% länger. Die zwei kristallographisch unterschiedlichen Kobalt-Kationen sind verzerrt oktaedrisch von Hydrogenoxoselenat(IV)-Sauerstoffatomen, Kristallwassermolekülen (Co2: Ow2) bzw. Chloridionen (Co1: Cl1) mit Abständen von  $202.1(1) \leq d(\text{Co-O})/\text{pm} \leq 215.6(2)$  bzw.  $d(\text{Co-Cl}) = 244.5(1)$  pm unter Bildung von  $\text{Co}(1)\text{O}_4(\text{Cl}_2)$ - bzw.  $\text{Co}(2)\text{O}_4(\text{H}_2\text{O})_2$ -Oktaedern koordiniert (vgl. Abbildung 5.25). Sowohl die Chloridionen Cl1 als auch die Kristallwassermoleküle Ow2 besetzen dabei apikale Positionen (*trans*-Stellung, vgl. Abbildung 5.25). Das Lithium-Kation ist tetraedrisch von drei verschiedenen Kristallwassermolekülen (Ow2, Ow3 und Ow4) sowie einem Hydrogenoxoselenat(IV)-Sauerstoffatom (O23) mit Abständen  $189.5(5) \leq d(\text{Li-O})/\text{pm} \leq 199.3(5)$  koordiniert (vgl. Abbildung 5.25).

Die Chloridanionen sind einerseits metallkoordiniert (Cl1), andererseits oktaedrisch von sechs Kristallwasser-Wasserstoffatomen dreier kristallographisch verschiedener Kristallwassermoleküle (Ow1, Ow2 und Ow5) mit Abständen  $313.6(2) \leq d(\text{Cl-O})/\text{pm} \leq 340.2(6)$  umgeben (siehe Abbildung 5.25). Damit liegt in  $\text{Li}_2\text{Co}^{\text{II}}\text{Co}^{\text{III}}(\text{HSeO}_3)_4\text{Cl}_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$  ein, bisher im Festkörper noch nicht beobachtetes,  $\text{Cl}^-$ -Anion vor, dass ausschließlich als H-Brückenakzeptor für sechs ungebundene Kristallwassermoleküle fungiert ( $\text{Cl}(\text{H}_2\text{O})_6$ -Oktaeder, vgl. Abbildung 5.25). Weiterhin enthält die asymmetrische Einheit fünf kristallographisch unterschiedliche Kristallwassermoleküle, von denen vier metallkoordiniert und eines „frei“ (Ow5) ist (siehe Abbildung 5.25).

Die Hydrogenoxoselenat(IV)-Anionen bilden, wie für diese Moleküle sehr häufig beobachtet wird, cyclooktanartige Dimere  $[(\text{SeO}_2\text{OH})_2]^{2-}$  mit starken, nahezu linearen Wasserstoffbrücken mit Donor-Akzeptorabständen von  $265.5(2) \leq d(\text{O}\cdots\text{O})/\text{pm} \leq 267.8(2)$  (vgl. Abbildung 5.26). Die Dimere sind um Inversionszentren ( $1c, 1d$ ) angeordnet und bilden *quasi*-tetragonale Schichten parallel (001) (vgl. Abbildung 5.26).

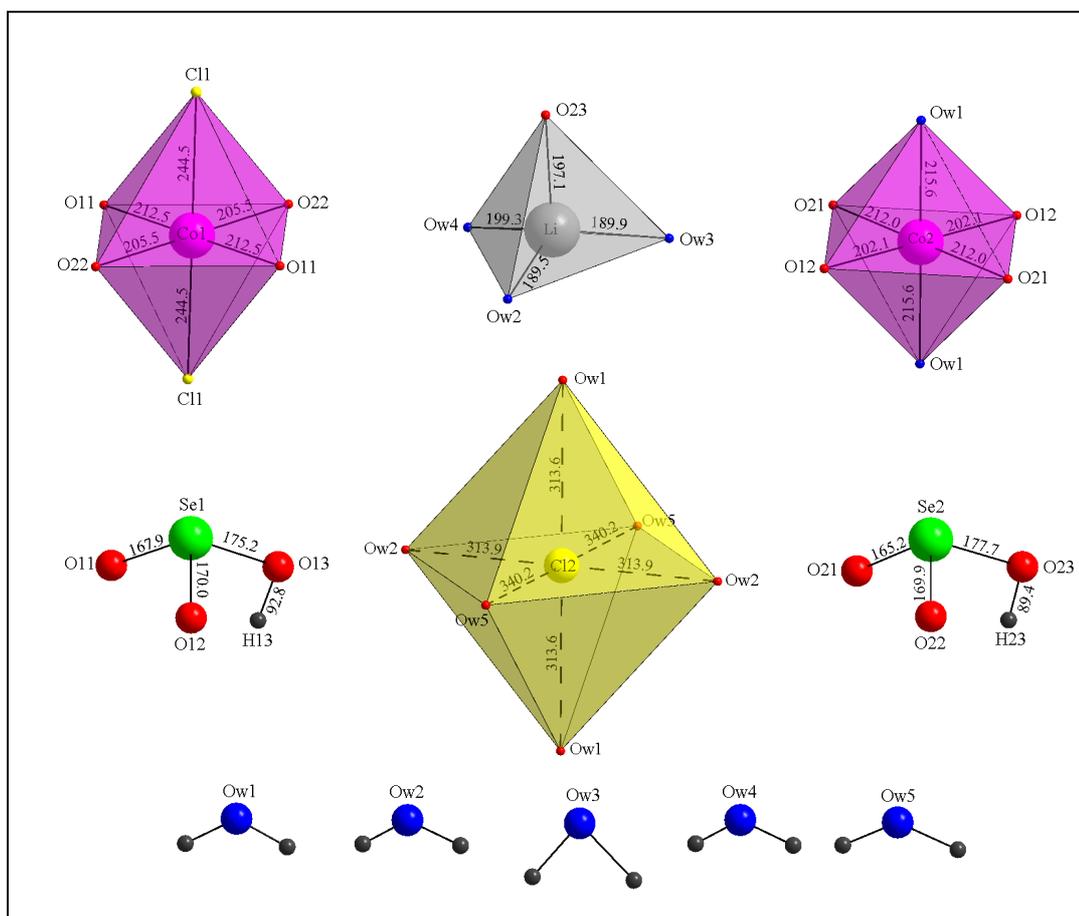


Abbildung 5.25: Koordinationspolyeder und molekulare Baueinheiten von  $\text{Li}_2\text{Co}^{\text{II}}\text{Co}^{\text{III}}(\text{HSeO}_3)_4\text{Cl}_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$  (Maßstab aller Abbildungen identisch, alle Atome mit isotropen Auslenkungsparametern dargestellt, Abstände in pm).

Die  $\text{Co}(1)\text{O}_4(\text{Cl}_2)$ - bzw.  $\text{Co}(2)\text{O}_4(\text{H}_2\text{O})_2$ -Oktaeder sowie die  $\text{LiOSe}(\text{H}_2\text{O})_3$ -Tetraeder liegen isoliert vor und werden über Hydrogenoxoselenat(IV)-Anionen sowie (mittel-)schwache Wasserstoffbrücken zu einer *quasi*-zeotypen Struktur mit Kanälen in  $[100]$  verknüpft (vgl. Abbildung 5.27). Durch die in diesen „Hohlräumen“ bei  $1e$  liegenden  $\text{Cl}(\text{H}_2\text{O})_6$ -Oktaeder werden die  $\text{Co}_2\text{O}_4(\text{H}_2\text{O})_2$ -Oktaeder sowie die  $\text{LiO}(\text{H}_2\text{O})_3$ -Tetraeder über gemeinsame Ecken zu einem 3D Raumnetz verknüpft (siehe Abbildung 5.27).

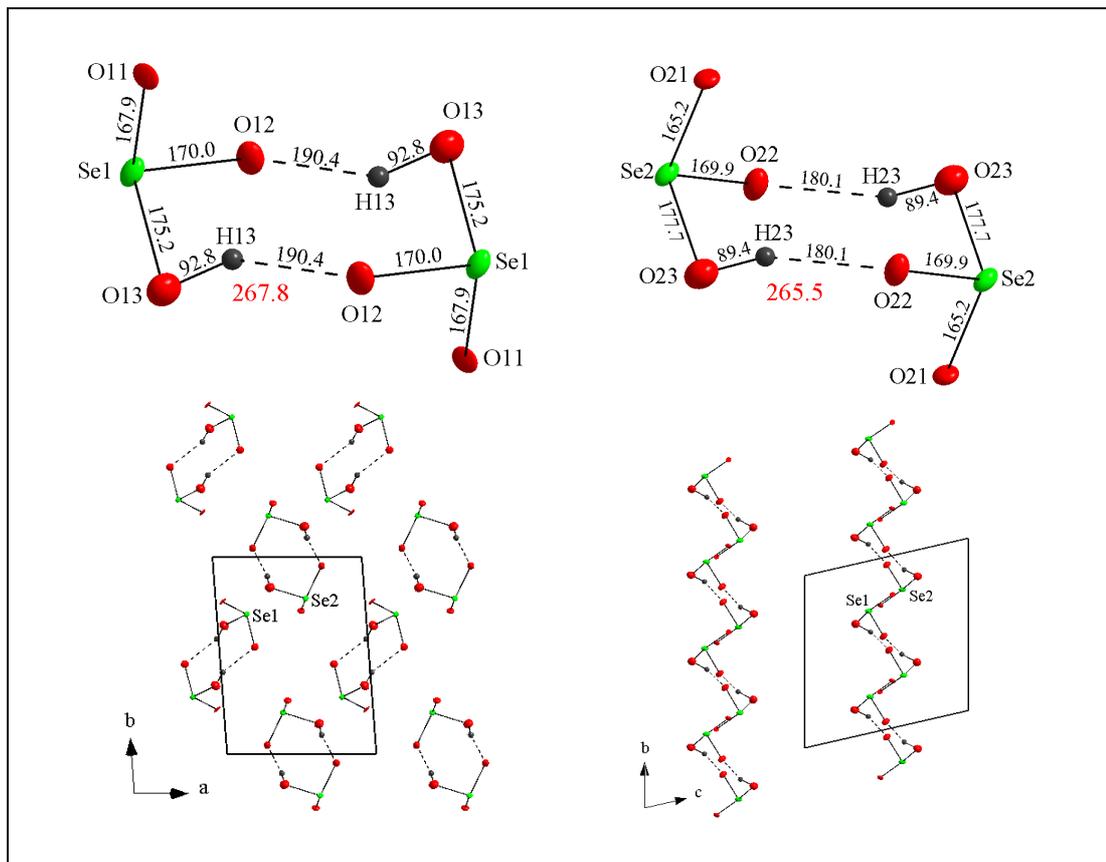


Abbildung 5.26: Über starke, nahezu lineare H-Brücken verbundene Dimere  $[(\text{SeO}_2\text{OH})_2]^{2-}$  der Hydrogenoxoselenat(IV)-Anionen (oben) sowie deren *quasi*-hexagonale Packung in (001) (unten links, PDF  $\hat{=}$  50%, Abstände in pm, O $\cdots$ O-Abstände rot markiert).

Die fünf kristallographisch unterschiedlichen Kristallwassermoleküle agieren als H-Brücken-Donoren sowohl für Kristallwassermoleküle als auch  $\text{Cl}^-$ -Anionen, unter Bildung mittelschwacher bis schwacher Wasserstoffbrücken mit Donor-Akzeptor-Abständen von  $275.4(2) \leq d(\text{O}\cdots\text{O})/\text{pm} \leq 289.1(3)$  bzw.  $290.3(2) \leq d(\text{O}\cdots\text{Cl})/\text{pm} \leq 340.2(1)$ . Da die Bestimmung der Wasserstoffatomlagen infolge der geringen Güte des Datensatzes stark problembehaftet war, erfolgt die Diskussion der möglichen Wasserstoffbrücken der Kristallwassermoleküle anhand chemisch sinnvoller Donor-Akzeptor-Abstände.

Es werden die bei Kristallwassermolekülen häufigen trigonal-pyramidalen (Ow1-Ow4) bzw. tetraedrischen Kristallwassermolekülkonfigurationen (Ow5) realisiert (vgl. Abbildung 5.28).

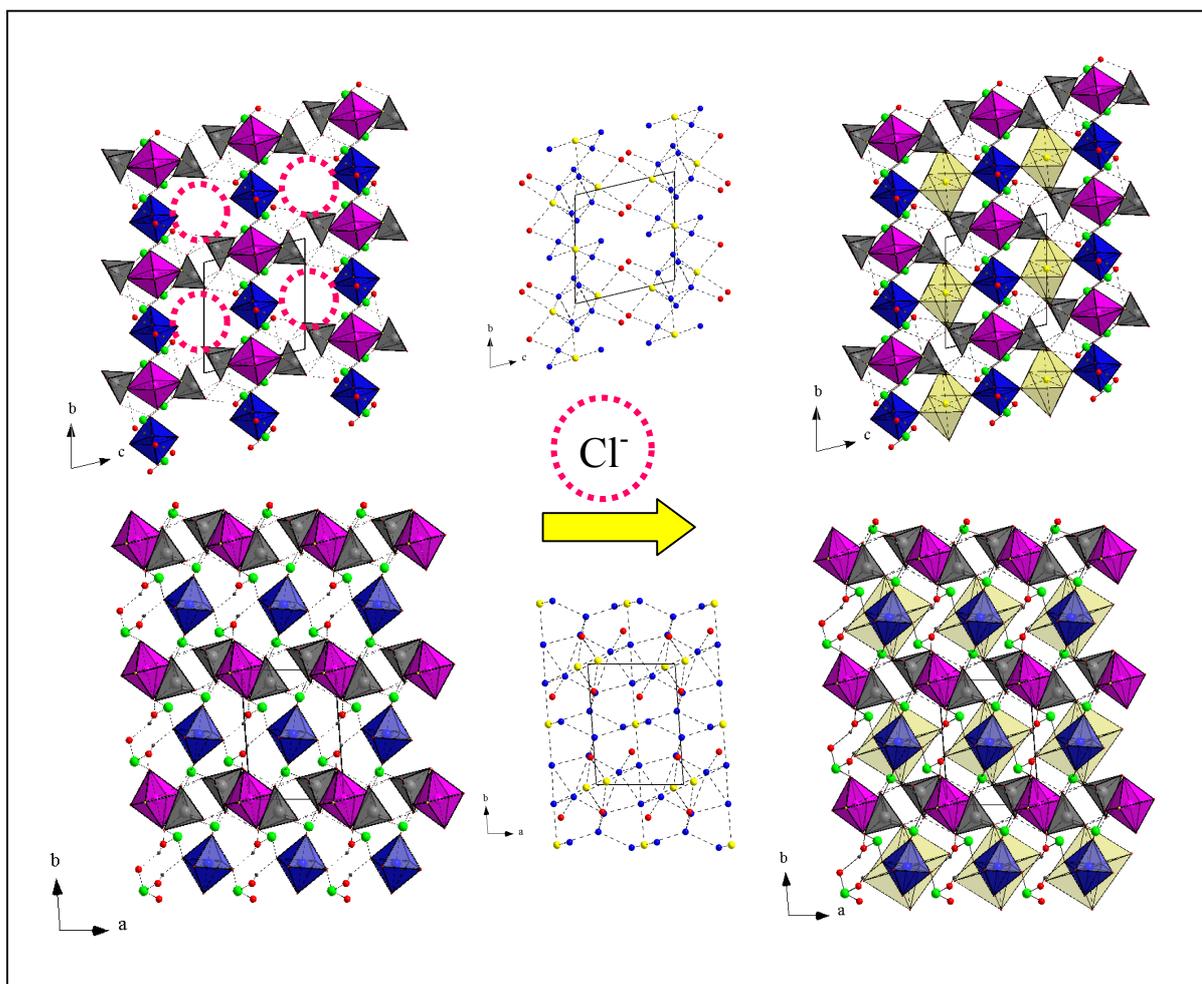


Abbildung 5.27: *Quasi-zeotype* Kristallstruktur von  $\text{Li}_2\text{Co}^{\text{II}}\text{Co}^{\text{II}}(\text{HSeO}_3)_4\text{Cl}_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$  mit Kanälen in [100] (jeweils links, ohne  $\text{Cl}_2$ ). Die Kanäle sind durch  $\text{Cl}(\text{H}_2\text{O})_6$ -Oktaeder um  $1e$  über gemeinsame Ecken zu einem 3D Netzwerk verknüpft sowie hypothetisches H-Brückensystem (Mitte) (Maßstab aller Abbildungen identisch, Atome isotrop dargestellt).

Dabei wird ein sehr komplexes 3D H-Brückensystem aus miteinander verknüpften, mehrgliedrigen Ringen (siehe Abbildung 5.27 Mitte) gebildet. Aufgrund der fehlenden schwingungsspektroskopischen Daten volldeuterierter Proben ist eine genaue Zuordnung der H-Brücken sowie ein Vergleich mit etablierten Frequenz-Abstandskorrelationen vorerst nicht möglich.

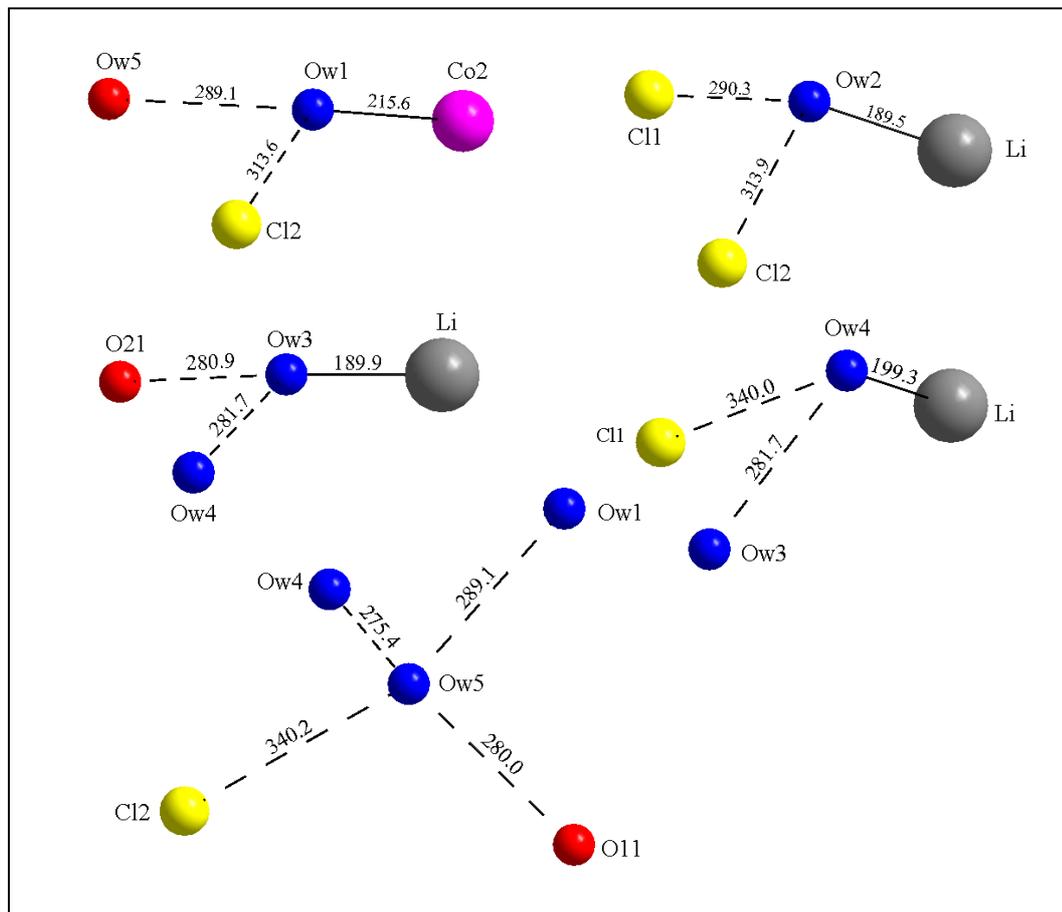


Abbildung 5.28: Konfiguration der Kristallwassermoleküle von  $\text{Li}_2\text{Co}^{\text{II}}\text{Co}^{\text{III}}(\text{HSeO}_3)_4\text{Cl}_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$  (Atome isotrop dargestellt,  $\text{O}\cdots\text{O}$ - bzw.  $\text{O}\cdots\text{Cl}$ -Abstände in pm).

## 6 Acetathydrate zweiwertiger Metalle

Die Chemie der Acetate, insbesondere der Salze zweiwertiger Metalle ist vielfältig und von zum Teil hoher technischer Bedeutung. So erfolgte z.B. vor Einführung des Cumol-Verfahrens die Darstellung von Aceton durch trockene Destillation von Calciumacetat [142]. In der Textil- und Lederindustrie, in der Färberei und Medizin finden (Na-), Pb-, (Al-) und Zn-Acetate breite Anwendung [142]. Aufgrund des leichten präparativen Zugangs, auch zu isotopenverdünnten Proben, der geringen Neigung zur Bildung von Nebenprodukten und insbesondere wegen der analog zu den Oxochalkogenaten(IV) häufig zu beobachtenden Tendenz zur Bildung zahlreicher, auch hoher Hydratstufen, sind sie außerdem als einfache Modellsysteme zum Studium von Wasserstoffbrücken geeignet. Dabei bilden sie aufgrund der vergleichsweise großen Akzeptorstärke der Acetatanionen i.d.R. stärkere H-Brücken als die (neutralen) Oxochalkogenate(IV).

Die genannten Verbindungen sind darüber hinaus auch von materialwissenschaftlichem Interesse. Anwendungsrelevante Eigenschaften, z.B. die antiferromagnetische Kopplung benachbarter  $\text{Cu}^{2+}$ -Ionen durch Superaustausch in Kupfer(II)-acetatmonohydrat [143] oder der Ferromagnetismus im Fall des Mangan(II)-acetattetrahydrates [144, 145], geben Anlass zu zahlreichen Untersuchungen [145 und dort zitierte Literatur].

*Quasi*-binäre Metallacetathydrate zweiwertiger Kationen werden seit etwa 50 Jahren untersucht [146 - 148]. Erste Arbeiten gehen auf van Niekerk und Schoening zurück, die 1953 die Kristallstrukturen von  $\text{M}^{\text{II}}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  ( $\text{M}^{\text{II}} = \text{Ni}, \text{Co}, \text{Cu}$ ) [146, 147] und  $\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  aufklärten [148]. Die Bestimmung der Wasserstofflagen erfolgten später mittels Neutroneneinkristallstrukturanalyse [143, 144].

Acetate des Mangans, deren Essigsäureaddukte und auch verschiedene Doppelsalzsysteeme werden im wesentlichen seit etwa 25 Jahren von Stoilova et al. untersucht [150 und dort zitierte Literatur]. Von den Acetathydraten des Mangans sind bisher nur die Di- und Tetrahydrate bekannt [144, 145, 149, 150]. Die 1991 von Cheng und Wang erstmals bestimmte Kristallstruktur von Mangan(II)acetat-dihydrat [151] ist infolge der schlecht bestimmten Intensitäten fehlerbehaftet. Die Diskussion der Wasserstoffbrücken ist unvollständig und von nur qualitativem Charakter. Ziel war es daher, die erneute Einkristallstrukturbestimmung. Geeignete, einkristalline Proben wurden von Frau Dr. V. Koleva, Universität Sofia, zur Verfügung gestellt.

## 6.1 Hexaacetato-tetraaqua-trimangan(II)-dihydrat, Mangan(II)acetat-dihydrat

Die von Frau Dr. V. Koleva zur Verfügung gestellten Proben lagen in Form farbloser, feinkristalliner Pulver bzw. schwach rosa gefärbter Einkristalle mit Kantenlängen bis 1.2 mm vor. Zur Prüfung auf Kontamination mit Doppelsalzen der allgemeinen Zusammensetzung  $\text{Mn}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot \text{M}^{\text{II}}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$  wurden alle Proben qualitativ bzw. halbquantitativ (EDX) untersucht.

### 6.1.1 Rasterelektronenmikroskopische Untersuchungen

Bei der qualitativen bzw. halbquantitativen EDX-Analyse wurde ausschließlich Mangan nachgewiesen, Fremdelemente konnten nicht nachgewiesen werden. Rasterelektronenmikroskopische Aufnahmen zeigten, trotz hoher Aufladung der Proben, einen schichtartigen Aufbau mit Rissen parallel zu den Schichten infolge der hohen thermischen Belastung (vgl. Abbildung 6.1).

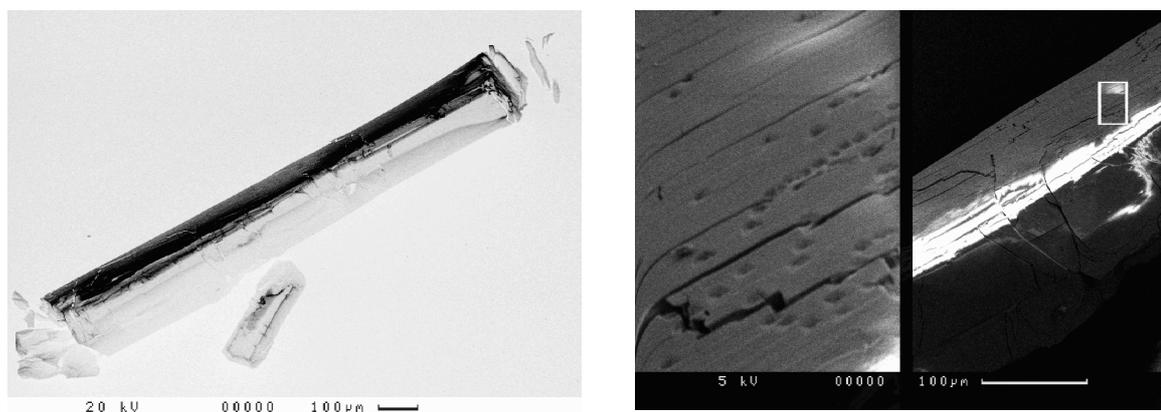


Abbildung 6.1: Rasterelektronenmikroskopische Aufnahmen eines nadelförmigen Kristalls von  $\text{Mn}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  (links) und des schichtartigen Aufbaus (rechts, Skalierung jeweils rechts unten in den Aufnahmen).

### 6.1.2 Thermoanalytische Untersuchungen

#### 6.1.2.1 DSC-Untersuchung

Im untersuchten Temperaturintervall  $173 \leq T/\text{K} \leq 293$  wurden keine thermischen Effekte, die auf eine fest-fest-Phasenumwandlung hindeuten konnten, beobachtet.

### 6.1.2.2 TG-/DTA-Untersuchung

Das Thermogramm einer frisch gemörserter Probe (35.0 mg) zeigt im Temperaturbereich von 300 bis 500 K eine kontinuierliche Gewichtsabnahme von  $\Delta m_{\text{rel.}} = -16.6\%$ , die bei 320 K einsetzt und bei 410 K abgeschlossen ist (vgl. Abbildung 6.2). Die simultan durchgeführte DTA-Untersuchung deutet auf einen einstufigen, endothermen Reaktionsverlauf, der bei 322 K einsetzt, ein Maximum bei  $T = 380.5$  durchläuft und bei 410 K abgeschlossen ist, gefolgt von zwei exothermen Effekten (inkongruentes Schmelzen) bei 421 (Haupt-) und 433 K (Nebenmaximum). Der beobachtete Massenverlust von  $\Delta m_{\text{rel.}} = -16.6\%$  entspricht innerhalb der Fehlergrenzen ( $\Delta m_{\text{exp.}}/\Delta m_{\text{theo.}} = 3.48\%$ ) der Abgabe von zwei Molekülen Wasser pro Formelumsatz.

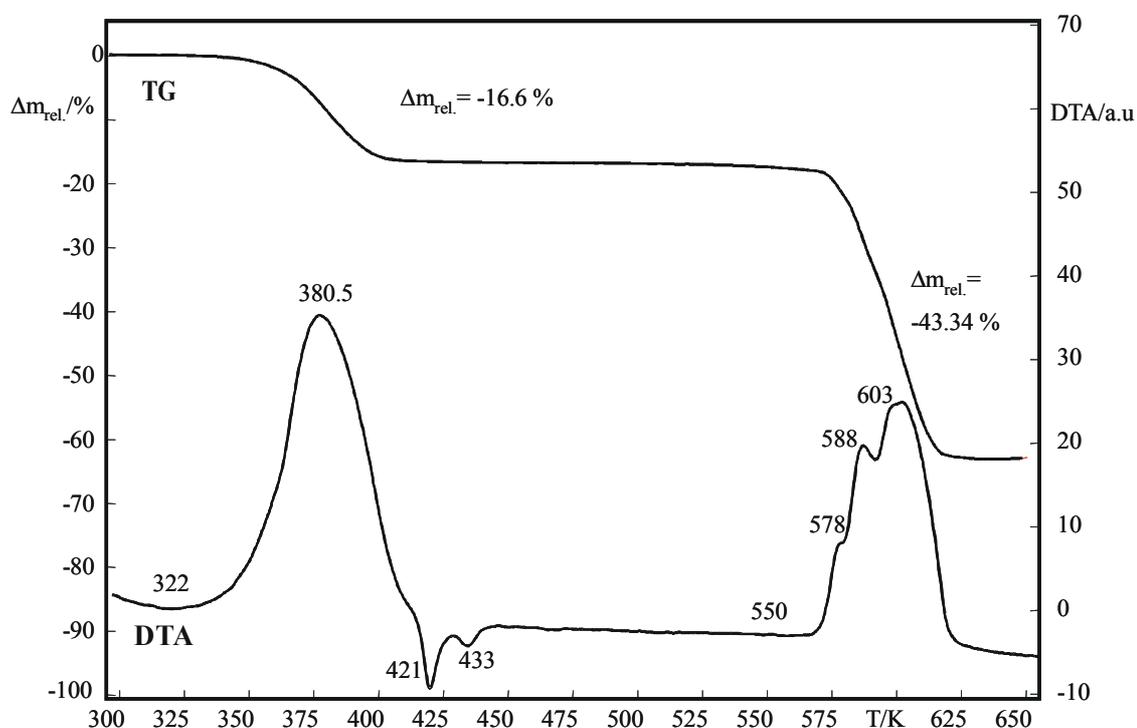
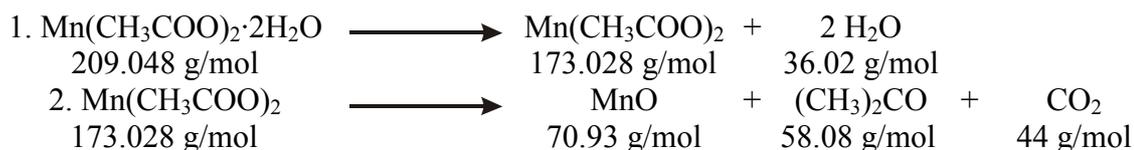


Abbildung 6.2: Thermische Zersetzung von  $\text{Mn}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  (Aufheizrate 10 K/min, Temperaturen in K).

Zwischen 550 K und 630 K tritt ein weiterer kontinuierlicher Massenverlust mit  $\Delta m_{\text{rel.}} = -46.34\%$  auf, der mit drei endothermen Effekten, ( $T_1 = 578$ ,  $T_2 = 588$  und  $T_3 = 603$  K, vgl. Abbildung 6.2) verbunden ist. Dies steht im Widerspruch zu den in [149] beschriebenen Ergebnissen, nach denen ein exothermer Verlauf gefunden wurde, der wohl durch die Freisetzung von  $\text{CO}_2$  und Aceton hervorgerufen wurde. Die Schritte  $T_1$  und  $T_2$  haben etwa den gleichen Energiebetrag. Der Massenverlust entspricht innerhalb der Fehlergrenzen

( $\Delta m_{\text{exp.}}/\Delta m_{\text{theo.}} = 6.01\%$ ) der Abgabe von einem Molekül  $\text{CO}_2$  und einem Molekül Aceton unter Bildung von amorphem, braunem  $\text{MnO}$ . Dieser Reaktionsverlauf ist wohl bekannt und diente früher der Synthese von Aceton aus Calciumacetat.

Die irreversible Entwässerung und Zersetzung von Manganacetat-dihydrat verläuft demzufolge gemäß:



### 6.1.3 Schwingungsspektroskopische Untersuchungen

#### 6.1.3.1 Schwingungsabzählung

$\text{Mn}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  kristallisiert in der Raumgruppe  $\text{P}2_1/n$  bzw.  $\text{C}_{2h}^5$  ( $m\text{P}126$ ,  $Z=4$ ) mit  $N = 126$  Atomen in der primitiven monoklinen Elementarzelle. Alle Atome besetzen allgemeine Lagen  $4e$  (1). Für die irreduzible Darstellung der optischen Moden ergibt sich nach der tabellarischen Methode:

$$\begin{array}{rcl}
 \Gamma_{\text{Tot.}} & : & 93 A_g \oplus 96 A_u \oplus 93 B_g \oplus 96 B_u \quad n_{\text{dim.}} = 378 \\
 - \Gamma_{\text{Transl.}} & : & \qquad \qquad 1 A_u \oplus \qquad \qquad \oplus 2 B_u \quad n_{\text{dim.}} = 3 \\
 \hline
 = \Gamma_{\text{Opt.}} & : & 93 A_g \oplus 95 A_u \oplus 93 B_g \oplus 94 B_u \quad n_{\text{dim.}} = 375
 \end{array}$$

Aus der Charaktertafel der Punktgruppe  $\text{C}_{2h}$  ist zu entnehmen, dass die ungeraden Rassen  $A_u$  und  $B_u$  IR-aktiv und die geraden Rassen  $A_g$  und  $B_g$  Raman-aktiv sind (Alternativverbot). In den IR-Spektren (FIR, MIR, NIR) sind demnach 189 Banden, in den Raman-Spektren 186 Banden zu erwarten.

#### 6.1.3.2 IR-Absorptionsspektren

Die IR-Absorptionsspektren einer teildeutერიerten Probe (5 Vol.-%  $\text{D}_2\text{O}$ ) von  $\text{Mn}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  (vgl. Abbildung 6.3) zeigen die charakteristischen Absorptionsbanden folgender innerer Schwingungen:

- $\nu(\text{OH})$  der Kristallwassermoleküle zwischen  $3500$  und  $3000 \text{ cm}^{-1}$
- $\nu_{\text{as}}(\text{CH})$  der Methyl- und Methylengruppen zwischen  $3020$  und  $2850 \text{ cm}^{-1}$
- $\delta(\text{H}_2\text{O})$  der Kristallwassermoleküle bei  $1649$  und  $1634 \text{ cm}^{-1}$
- $\nu_{\text{as}}(\text{CO})$  eines Carboxylatanions bei  $1606$  und  $1573 \text{ cm}^{-1}$  ( $100 \text{ K}$ )
- $\delta_{\text{as}}(\text{CH}_3)$  der Methylgruppen zwischen  $1460$  und  $1420 \text{ cm}^{-1}$

- $\nu_s(\text{CO})$  eines Carboxylatanions bei 1416 und 1405  $\text{cm}^{-1}$  (100 K)
- $\rho(\text{CH}_3)_{\text{o.o.p.}}$  im Bereich um 1050  $\text{cm}^{-1}$
- $\rho(\text{CH}_3)_{\text{i.p.}}$  im Bereich um 1030  $\text{cm}^{-1}$
- $\nu(\text{C-C})$  zwischen 960 und 930  $\text{cm}^{-1}$
- $\nu(\text{H}_2\text{O})$  bei 812, 794, 692, 652, 636 und 591 und 545  $\text{cm}^{-1}$  (100 K)
- $\nu_s(\text{CO}_2)$  bei 678 und 666  $\text{cm}^{-1}$
- $\rho(\text{CO}_2)_{\text{o.o.p.}}$  bei 613  $\text{cm}^{-1}$
- $\rho(\text{CO}_2)_{\text{i.p.}}$  bei 493 und 482  $\text{cm}^{-1}$

Eine detailliertere Zuordnung der Banden bzw. Interpretation der IR-Absorptions- wie auch der Raman-Spektren sowie nähere Details hierzu sind in [152] sowie im Anhang, Tabelle 11.38, wiedergegeben. Die RT- bzw. TT-IR-Spektren einer teildeutierten (5 Vol.-%  $\text{D}_2\text{O}$ ) Probe von  $\text{Mn}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  (vgl. Abbildung 6.3) zeigen zwischen 2475 und 2370  $\text{cm}^{-1}$  die  $\nu(\text{OD})$ -entkoppelten Banden matrixisolierter HDO-Moleküle. Die entkoppelten Banden  $\delta(\text{HDO})$  matrixisolierter HDO-Moleküle konnten wegen der Koinzidenz mit den  $\delta(\text{CH}_3)$ -Banden nicht aufgelöst bzw. zugewiesen werden. Die Bandenlagen der  $\nu(\text{OD})$  und der Isotopenshift  $1.29 \leq \nu_{\text{OH}}/\nu_{\text{OD}} \leq 1.35$  sowie der positive Temperaturshift deuten auf mittelstarke, (nahezu) lineare H-Brücken. Das Auftreten von sechs OD-Steckschwingungen deutet auf drei unterschiedliche Kristallwassermoleküle in der asymmetrischen Einheit mit jeweils zwei unterschiedlichen H-Brücken, was mit den Ergebnissen der Kristallstrukturanalyse (siehe Kapitel 6.1.5 und 6.1.6) übereinstimmt.

Die Lagen der  $\nu(\text{OD})$ -Banden korrelieren gut mit den röntgenographisch bestimmten Donor-Akzeptor-Abständen von  $272.13 \leq d(\text{O} \cdots \text{O})/\text{pm} \leq 287.32$  (vgl. Tabelle 6.1 und Abbildung 6.4). Die Zuordnungen wurden hierbei auf Basis der kristallographischen Umgebungen der Kristallwassermoleküle sowie der Zahl und Stärke der Akzeptoren, vorgenommen.

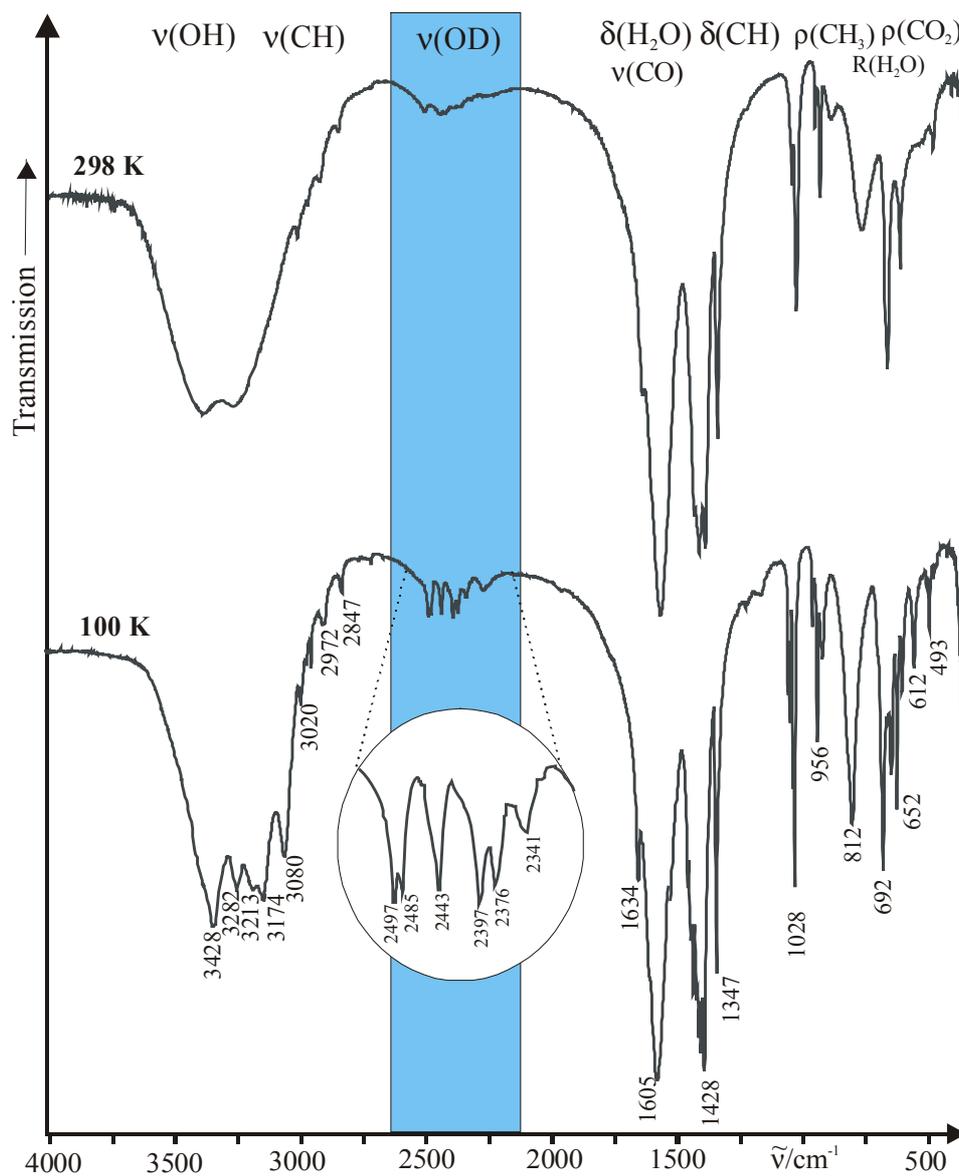


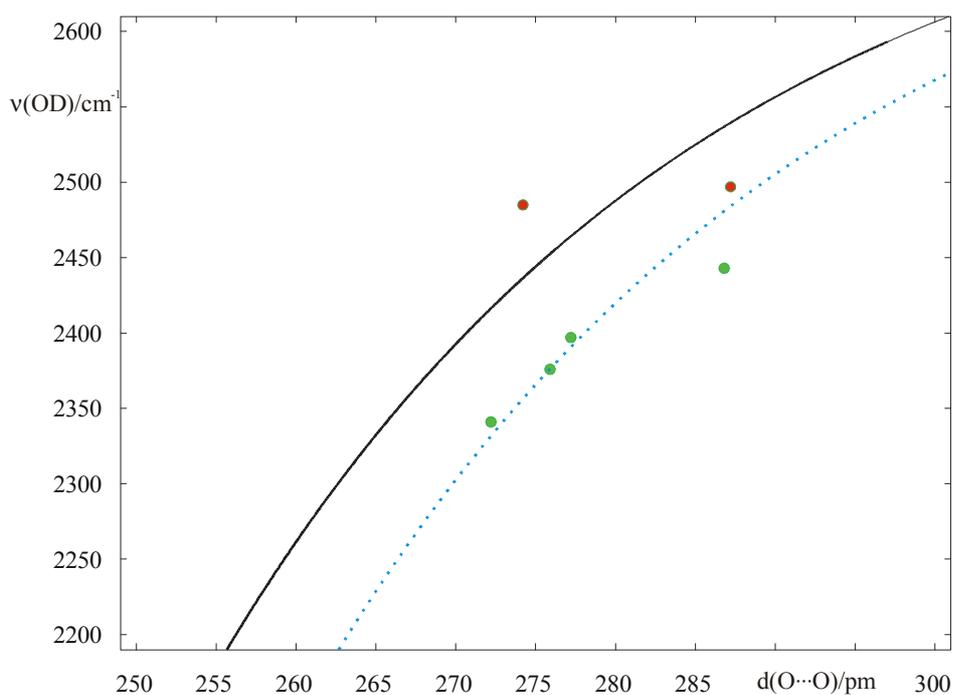
Abbildung 6.3: IR-Absorptionsspektren teildeuterierter Proben (5 Vol.-% D<sub>2</sub>O) von Manganacetatdihydrat bei 298 und 100 K. Der Bereich der entkoppelten  $\nu_{\text{OD}}(\text{HDO})$ -Schwingungen ist blau hervorgehoben bzw. vergrößert (TT-Spektrum).

Tabelle 6.1: Zuordnung der entkoppelten  $\nu(\text{OD})$ -Frequenzen matrixisolierter HDO-Moleküle (5 Vol.-%  $\text{D}_2\text{O}$ )

H-Brücke	$d(\text{O}\cdots\text{O})/\text{pm}$	$\nu(\text{OD})/\text{cm}^{-1}$
$\text{Ow3-H32}\cdots\text{O3}^4$	272.13	2341
$\text{Ow1-H12}\cdots\text{O5}$	277.32	2376
$\text{Ow3-H31}\cdots\text{O6}^4$	275.91	2397
$\text{Ow2-H21}\cdots\text{O3}^4$	286.98	2443
$\text{Ow1}^2\text{-H11}\cdots\text{Ow3}^4$	274.22	2485
$\text{Ow2-H22}\cdots\text{Ow3}^3$	287.32	2497

Symmetrieoperatoren (vgl. Kapitel 6.1.5):

- 1)  $-x, -y, -z+1$       2)  $-x+1/2, -z+3/2$   
 3)  $-x+1, -y, -z+1$     4)  $x+1/2, -y+1/2, z+1/2$

Abbildung 6.4: Frequenz-Abstandskorrelation ( $\nu(\text{OD})$  vs.  $\text{O}\cdots\text{O}$ ) für  $\text{Mn}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ . (schwarz: Ausgleichskurve nach Mikenda [80], blau: Ausgleichskurve).

Der qualitative Verlauf entspricht mit einer Ausnahme in etwa dem der Ausgleichskurve, die systematische Verschiebung zu kleineren Wellenzahlen um  $\Delta\nu \approx -70 \text{ cm}^{-1}$  ist auf die größere Akzeptorstärke der Acetatsauerstoffatome gegenüber der von Mikenda untersuchten Akzeptoren zurückzuführen.

#### 6.1.4 Pulverröntgenographische Untersuchungen

Die Diffraktogramme von  $\text{Mn}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  wurden mittels Pseudo-Voigt-Funktionen angepasst und die so erhaltenen Reflexlagen mit der Methode nach Ito [145] indiziert. Die beobachteten zonalen bzw. seriellen Auslöschungen der Form  $h0l$  mit  $h+1 = 2n$  ( $n \perp b$ ) und  $0k0$  mit  $k = 2n$  ( $2_1 \parallel b$ ) und die monokline Metrik deuten auf die Raumgruppe  $P2_1/n$ . Die Verfeinerung der Gitterkonstanten nach dem least-squares-Verfahren [46] ergab:

---

$$\begin{array}{ll} a = 897.99(2) \text{ pm} & \beta = 98.326(1)^\circ \\ b = 915.26(2) \text{ pm} & V = 1.2364(5) \text{ nm}^3 \\ c = 1520.40(3) \text{ pm} & \end{array}$$

---

Alle 86 Reflexe konnten indiziert werden (FOM 89.5). Dies, sowie der Vergleich des gemessenen, mit dem anhand der Kristallstrukturdaten von  $\text{Mn}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  berechneten Diffraktogramm (vgl. Abbildung 11.5 im Anhang), schließt Kontamination mit Fremdphasen aus.

#### 6.1.5 Röntgeneinkristallstrukturanalyse

Ein nach polarisationsmikroskopischen Voruntersuchungen ausgewählter Einkristall wurde mit Apiezon auf einer Glaskapillare fixiert und mit einem Vierkreis-Einkristalldiffraktometer CAD4 der Firma Nonius (Delft) unter Verwendung monochomatisierter  $\text{MoK}\alpha$ -Strahlung ( $\lambda = 71.069 \text{ pm}$ ) bis  $2\Theta = 60.26^\circ$  vermessen. Die Bestimmung der Kristallmetrik erfolgte anhand 25 wohl zentrierter Reflexe mit  $15 \leq \Theta/^\circ \leq 25$ . Zum Ausschluß systematischer Verfälschung der Intensitätsdaten durch Dejustage oder Zersetzung wurden in Abständen von 200 Reflexen, drei Orientierungskontrollreflexe und in Abständen von 5 Stunden, drei Intensitätskontrollreflexe gemessen. Die Intensitäten wurden für Lorentz-, Polarisations- und, empirisch mit Hilfe des  $\Psi$ -Scan-Verfahrens, für Absorptionseffekte korrigiert. Die Schweratomlagen konnten sowohl mit der Patterson-Methode als auch mit direkten Methoden bestimmt werden. Unter Verwendung von Atomformfaktoren für neutrale Atome wurde das Strukturmodell sukzessive mit Fourier- und Least-Squares-Verfahren (volle Matrix) verfeinert. Nach Einführung anisotroper Auslenkungsparameter konnten die Wasserstofflagen aus Differenz-Fourier-Synthesen bestimmt werden. Die isotropen Auslenkungsparameter der Kristallwasser-Wasserstoffatome wurden dabei auf das 1.5-fache des äquivalent, isotropen Auslenkungsparameters des bindenden Sauerstoffatoms gesetzt. Die Länge der Wasserstoff-Sauerstoff-Bindung wurde wegen der i.a. in Röntgenbeugungsexperimenten systematisch zu kurz

bestimmten O-H-Abstände einheitlich auf 92 pm festgesetzt (DFIX-Restraint). Die Methyl-H-Atome der Methylgruppen wurden unter Vorgabe idealer Geometrie (AFIX-Restraint) verfeinert.

In Tabelle 6.2 sind die Gitter-, Mess- und Verfeinerungsparameter aufgeführt, die nach dem letzten Verfeinerungszyklus erhaltenen Lage- und isotropen bzw. anisotropen Auslenkungsparameter sind im Anhang der Tabellen 11.39 und 11.40 wiedergegeben, ausgewählte Abstände und Winkel sind in Tabelle 6.3 zusammengefasst.

Tabelle 6.2 : Mess- und Verfeinerungsparameter für  $\text{Mn}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$

Name	Mangan(II)acetat-dihydrat
Summenformel	$\text{Mn}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$
Molmasse / $\text{g} \cdot \text{mol}^{-1}$	146.99
Temperatur / K	298(2)
Gerät, Meßmethode	Nonius CAD4, $\omega$ -2 $\Theta$ -Scan
Wellenlänge / pm	71.069
Kristallsystem, Raumgruppe, PS	monoklin, $P2_1/n$ , $mP126$
Gitterkonstanten / pm / °	$a = 893.4(2)$ $b = 915.3(2)$ $\beta = 98.00(3)$ $c = 1522.0(3)$
Zellvolumen / $\text{nm}^3$	1.2325(5)
Z, röntgen. Dichte / $\text{Mg} \cdot \text{m}^{-3}$	4, 0.792
Absorptionskoeffizient / $\text{mm}^{-1}$	1.031
F(000)	292
Kristallgröße / $\text{mm}^3$	$0.3 \cdot 0.27 \cdot 0.25$
Messbereich ( $\Theta$ ) / °	2.50 - 30.13
Messbereich (H)	$-6 \leq h \leq 12$ , $-6 \leq k \leq 12$ , $-21 \leq l \leq 21$
Reflexe gemessen / unique / signifikant	5126 / 3602 / 3140
$R_{\text{int.}}$ , $R_{\sigma}$	0.0210, 0.0205
Vollständigkeit bis $\Theta = 30.13^\circ$	99.2 %
Absorptionskorrektur	empirisch (via $\Psi$ -Scans)
Verfeinerungsmethode	Least-squares (volle Matrix) gegen $F^2$
Daten / Restraints / Parameter	3602 / 15 / 178
$S(F^2)$	1.057
Gütefaktoren (beob.)	$R1 = 0.0282$ , $wR2 = 0.0827$
Gütefaktoren (gem.)	$R1 = 0.0384$ , $wR2 = 0.0869$
$\Delta\rho_{\text{min.}}$ , $\Delta\rho_{\text{max.}}$ / $10^{-6} \text{e} \cdot \text{pm}^{-3}$	-0.49(2), 0.63(2)

Tabelle 6.3: Bindungslängen (/pm) und -winkel (°) von  $\text{Mn}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 

<b>MnO<sub>4</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>2</sub>-Oktaeder</b>		<b>MnO<sub>6</sub>-Oktaeder</b>	
Mn1-O1	213.6(2)	Mn2-O6	216.1(2)
Mn1-Ow1	218.0(2)	Mn2-O6 <sup>1</sup>	216.1(2)
Mn1-Ow2	219.0(3)	Mn2-O2 <sup>1</sup>	219.4(2)
Mn1-O5	219.1(2)	Mn2-O2	219.4(2)
Mn1-O4	223.3(2)	Mn2-O4 <sup>1</sup>	219.8(2)
Mn1-O2	224.2(2)	Mn2-O4	219.8(2)
<b>CH<sub>3</sub>COO<sup>-</sup>-Anionen</b>			
C1-C2	150.3(4)	∠ O1-C1-O2 <sup>4</sup>	121.1(2)
C1-O1	124.1(3)	∠ O3-C3-O4 <sup>5</sup>	122.9(3)
C1-O2 <sup>2,4</sup>	127.6(3)	∠ O5-C5-O6	124.6(3)
C3 <sup>3,0</sup> -C4 <sup>0,5</sup>	150.1(4)		
C3-O3	123.6(4)		
C3 <sup>3</sup> -O4	127.6(3)		
C5-C6	150.3(4)		
C5-O5	125.3(3)		
C5-O6	126.0(3)		
<b>Kristallwassermoleküle</b>			
Ow1-H11	89(4)	∠ H11-Ow1-H12	105(4)
Ow1-H12	86(4)	∠ H21-Ow2-H22	103(5)
Ow2-H21	84(4)	∠ H31-Ow3-H32	109(5)
Ow2-H22	84(4)		
Ow3-H31	81(4)		
Ow3-H32	84(4)		
<b>H-Brücken</b>			
	<b>d(O-H)</b>	<b>d(O...O)</b>	<b>∠(OHO)</b>
Ow1-H11...Ow3 <sup>1</sup>	0.886	274.2	161.44
Ow1-H12...O5 <sup>2</sup>	0.859	277.2	171.60
Ow2-H21...O3 <sup>1</sup>	0.842	286.8	163.87
Ow2-H22...Ow3 <sup>5</sup>	0.843	287.2	161.56
Ow3-H31...O6	0.812	275.9	171.69
Ow3-H32...O3	0.838	272.2	172.72
Symmetriepoperatoren :			
0) x,y,z	1) -x,-y,-z+1	2) -x+1/2,y-1/2,-z+3/2	3) x-1/2,-y+1/2,z+1/2
4) -x+1/2,y+1/2,-z+3/2	5) x+1/2,-y+1/2,z-1/2		

### 6.1.6 Kristallstruktur

Mangan(II)acetat-dihydrat (*m*P126, *Z*=4) kristallisiert monoklin in der Raumgruppe  $P2_1/n$  mit vier Formeleinheiten in der primitiven Elementarzelle. Mn2 besetzt die speziellen Lagen  $2b$ , alle anderen Atome allgemeine Lagen  $4e$ . Die Verbindung kristallisiert in einer Schichtstruktur mit großer mechanischer Duktilität in (010). Die Struktur wird aus acht verschiedenen molekularen Baueinheiten aufgebaut (vgl. Abbildung 6.5).

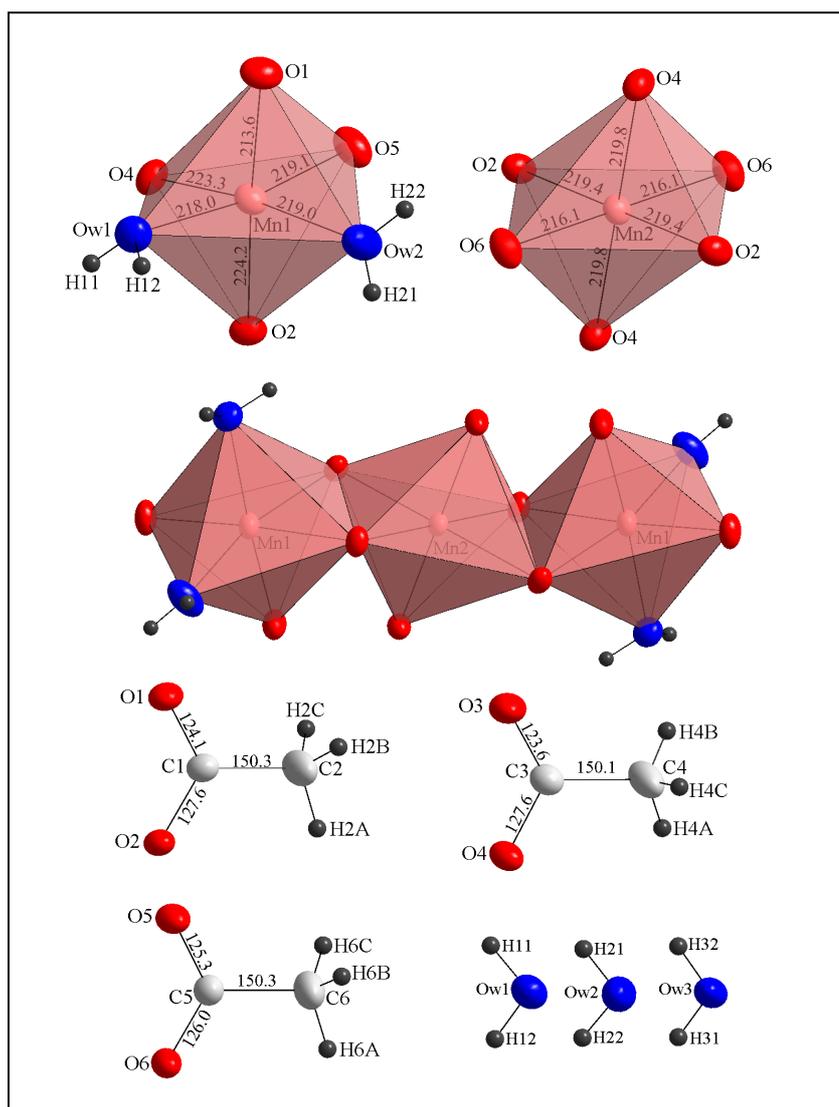


Abbildung 6.5: Koordinationspolyeder und molekulare Baueinheiten von  $\text{Mn}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  (Maßstab aller Abbildungen identisch, PDF  $\hat{=}$  50%).

Die asymmetrische Einheit enthält zwei kristallographisch unterschiedliche, verzerrt oktaedrische  $\text{MnO}_6$ -Polyeder,  $[\text{Mn}(1)\text{O}_4(\text{H}_2\text{O})_2]$  und  $[\text{Mn}(2)\text{O}_6]$ , drei kristallographisch unterschiedliche Acetatanionen sowie drei verschiedene Kristallwassermoleküle (Ow1 und Ow2 metallkoordiniert, Ow3 „frei“, vgl. Abbildung 6.5).

Die  $\text{Mn}(1)\text{O}_4(\text{H}_2\text{O})_2$ - (Ow1 und Ow2 *trans*) und  $\text{Mn}(2)\text{O}_6$ -Oktaeder weisen z.T. starke Oktaederverzerrungen auf. Die Bindungslängen liegen zwischen  $213.6(2) \leq d(\text{Mn}-\text{O})/\text{pm} \leq 224.2(3)$ . Je drei Oktaeder sind über gemeinsame Kanten (O1, O3) zu zick-zackförmigen Trimeren  $[\text{Mn}_3\text{O}_{10}(\text{H}_2\text{O})_4]$  verknüpft (siehe Abbildung 6.5). Die Trimere sind über drei verschiedene Acetatanionen und intrastratiale Wasserstoffbrücken zu Schichten  $\infty[\text{Mn}(\text{CH}_3\text{COO})_6(\text{H}_2\text{O})_4]$  parallel (101) verknüpft (siehe Abbildung 6.6). Die Schichten sind über exostratiale mittelschwache Wasserstoffbrücken der freien Kristallwassermoleküle Ow3  $272.12(3) \leq d(\text{O}\cdots\text{O})/\text{pm} \leq 275.91(2)$  in [100] verknüpft (siehe Abbildung 6.6).

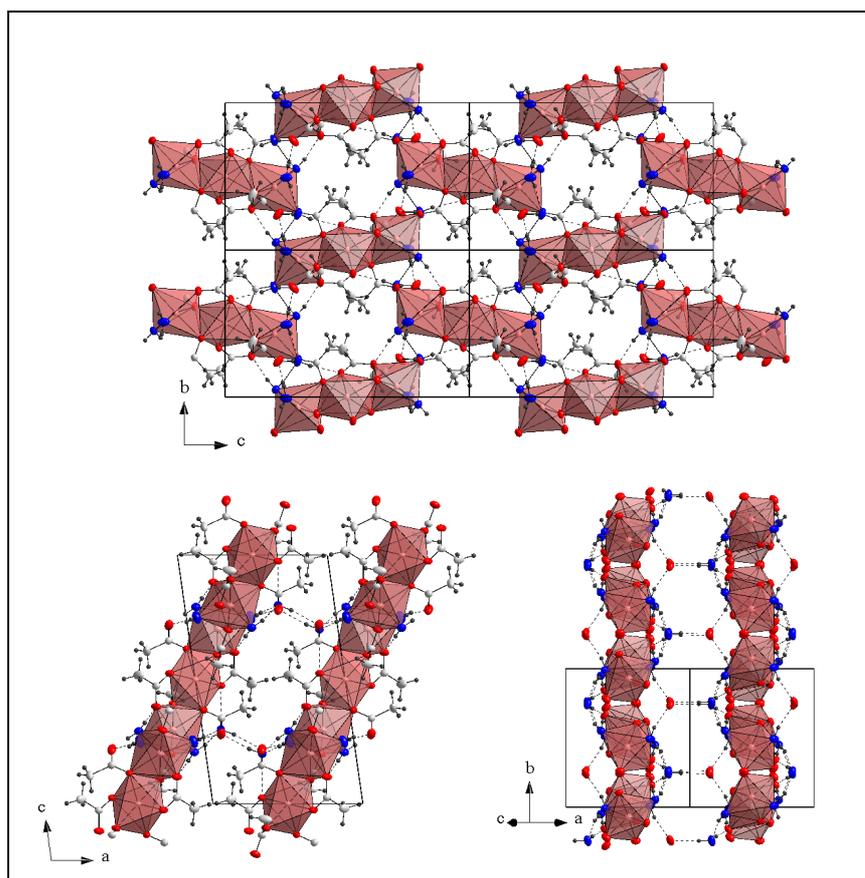


Abbildung 6.6: Kristallstruktur von  $\text{Mn}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  mit Blick in [100] (oben). Blick entlang der Schichten  $\infty[\text{Mn}(\text{CH}_3\text{COO})_6(\text{H}_2\text{O})_4]$  parallel (101) (unten rechts) bzw. Blick in [010], (unten links, PDF  $\hat{=}$  50%).

Die Acetatanionen 1 (C1, C2) und 2 (C3, C4) verknüpfen jeweils zwei  $[\text{Mn}_3\text{O}_{10}(\text{H}_2\text{O})_4]$ -Trimere, wobei das Acetatanion 2 zusätzlich als H-Brückenakzeptor für Ow2 agiert. Das Acetatanion 3 (C5, C6) verbrückt *via* O5 und O6 die  $[\text{Mn}_3\text{O}_{10}(\text{H}_2\text{O})_4]$ -Trimere.

#### 6.1.6.1 Wasserstoffbrücken und Anionenteilstruktur

Die asymmetrische Einheit enthält drei kristallographisch unterschiedliche Kristallwassermoleküle. Ow1 und Ow2 sind metallkoordiniert, während Ow3 als „freies“ Kristallwassermolekül vorliegt. Die Kristallwassermoleküle sind alle drei unterschiedlich konfiguriert (vgl. Abbildung 6.7, Klassifizierung nach Chidambaram [86]): Ow1 trigonal-pyramidal (Typ J, Klasse 1'), Ow2 trigonal-planar (Typ D, Klasse 1) und Ow3 tetraedrisch (Typ E, Klasse 2). Die Abstände von  $272.12(3) \leq d(\text{O}\cdots\text{O})/\text{pm} \leq 287.32(2) \text{ pm}$  deuten auf mittelschwache bis schwache H-Brücken. Alle Wasserstoffbrücken sind nahezu linear, was mit den spektroskopischen Untersuchungen (vgl. Kapitel 6.1.3.2) im Einklang steht.

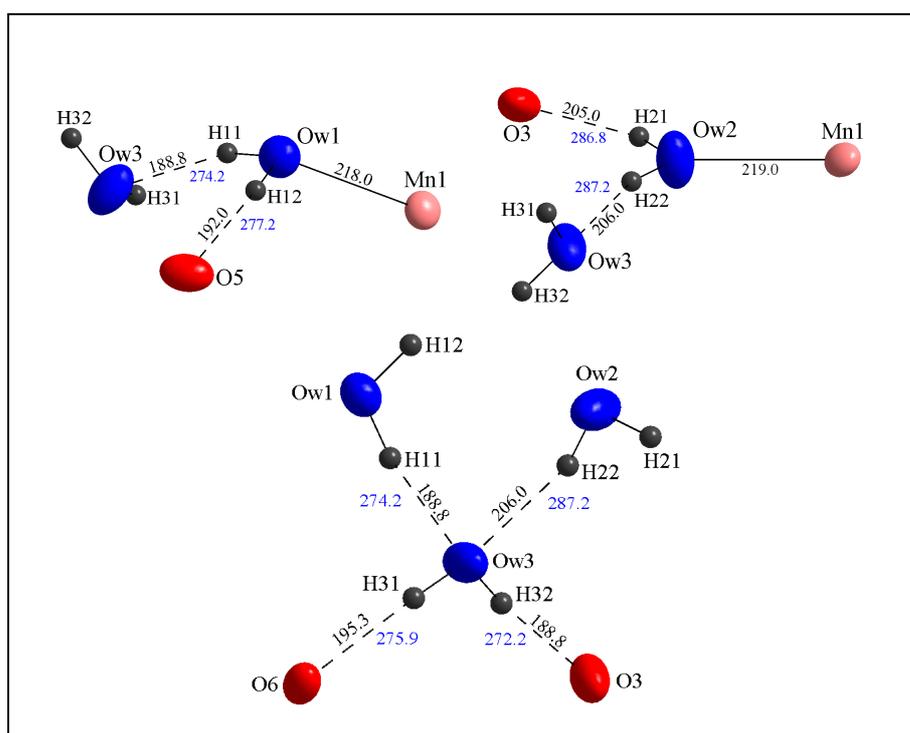


Abbildung 6.7: Koordination und Konfiguration der Kristallwassermoleküle in  $\text{Mn}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  (Maßstab in allen Darstellungen gleich, Abstände in pm,  $\text{O}\cdots\text{O}$ -Abstände blau hervorgehoben, PDF  $\hat{=}$  50%).

Die Kristallwassermoleküle bilden Trimere  $[(\text{H}_2\text{O})_3]$  die über Acetat-Sauerstoffatome zu Mäanderketten  $^1_3[(\text{H}_2\text{O})_3(\text{O}_c)_3]$  in  $[010]$  verknüpft sind (vgl. Abbildung 6.8). Die apikalen,

exostratiale Kristallwassermoleküle Ow1 und Ow2 bilden mittelschwache intrastratiale Wasserstoffbrücken ( $274.2(1) \leq d(\text{O}\cdots\text{O})/\text{pm} \leq 287.32(2)$ ), die zur Verknüpfung der  $[\text{Mn}_3\text{O}_{10}(\text{H}_2\text{O})_4]$ -Trimere dienen. Die exostratiale, freie Kristallwassermoleküle Ow3 verknüpfen einerseits die gewellten Schichten *via* O3 (Acetatanion 2) über lineare mittelschwache Wasserstoffbrücken und andererseits die  $[\text{Mn}_3\text{O}_{10}(\text{H}_2\text{O})_4]$ -Trimere (vgl. Abbildung 6.8).

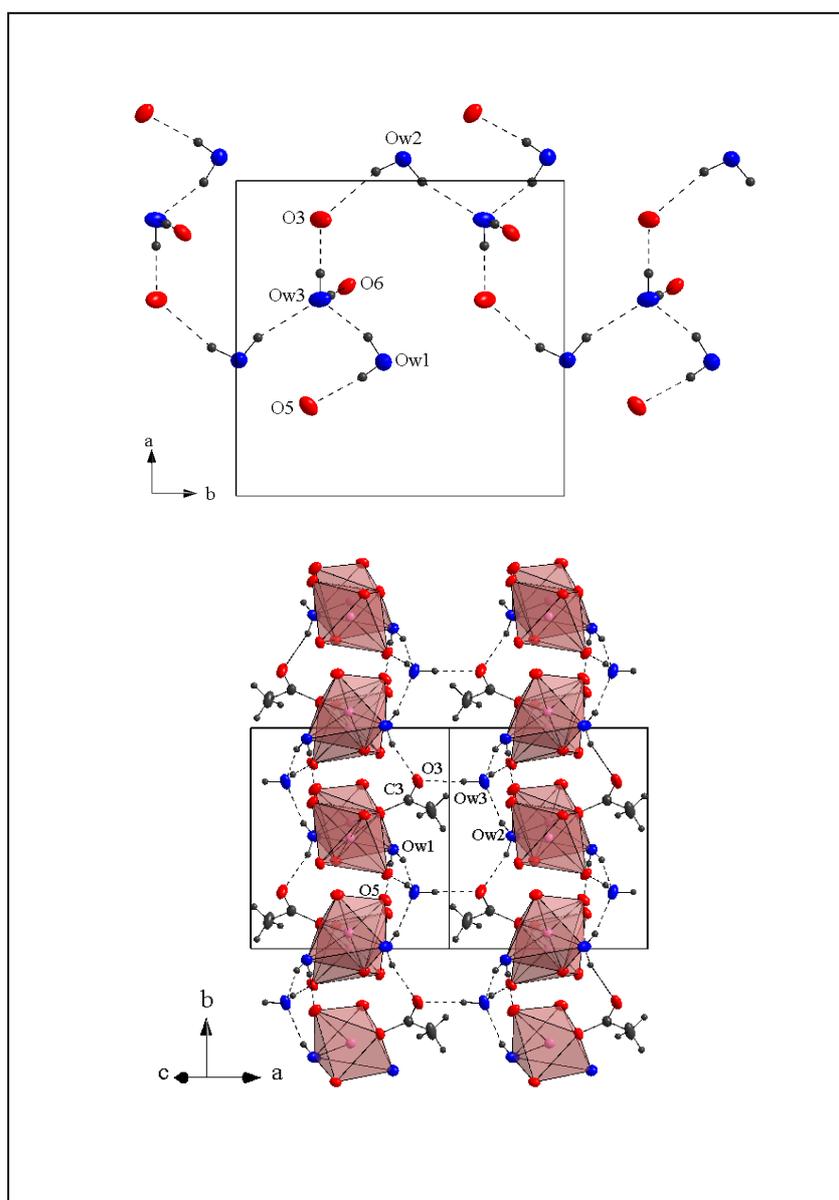


Abbildung 6.8: Wasserstoffbrücken-Netzwerk von  $\text{Mn}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ . Verzweigte  $^1_\infty[\text{H}_6\text{O}_6]$ -Mäanderketten in  $[010]$  (oben) und Schichtverknüpfung in  $[100]$  (unten, PDF  $\hat{=} 50\%$ .)

Unter Einbeziehung der Acetatanionen ergibt sich für die Anionenteilstruktur von  $\text{Mn}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  ein komplexes, durch Oktaederschichten begrenztes Netzwerk aus 28-gliedrigen Ringen, die ihrerseits nach einem Kitaigorodsky-Muster angeordnet sind (vgl. Abbildung 6.9).

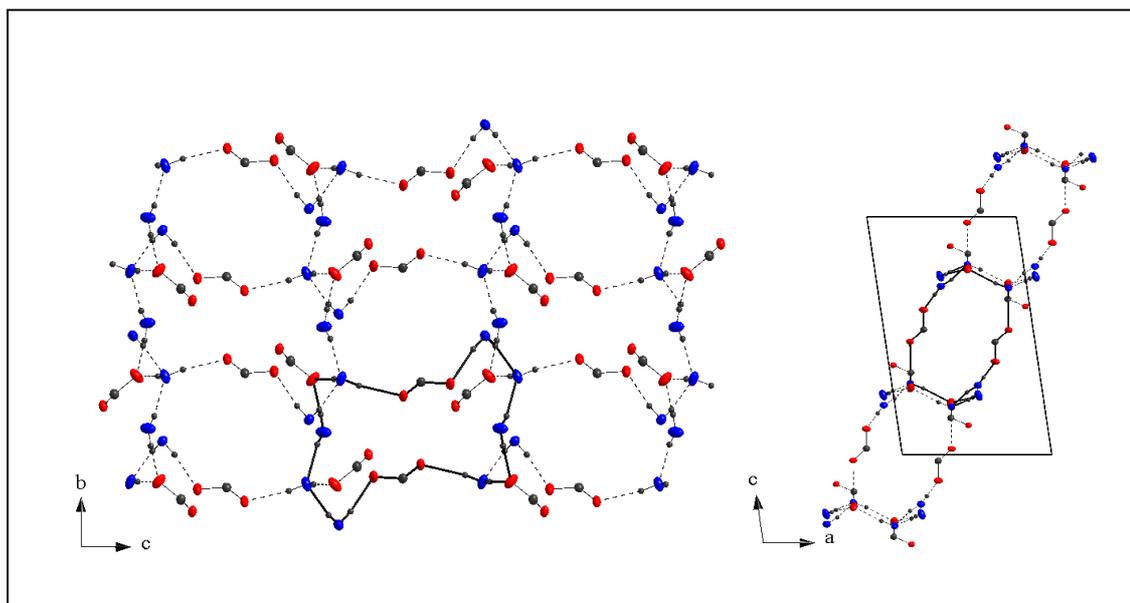


Abbildung 6.9: H-verbürkte Anionenteilstruktur von  $\text{Mn}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  mit 28-gliedrigen Ringen (schwarz hervorgehoben). Blick in  $[100]$  (links) und  $[010]$  (rechts, Methylgruppen der Acetatanionen nicht dargestellt, PDF  $\hat{=} 50\%$ ).

## 6.2 Mangan-Zink-tetraacetat-dihydrat

V. Koleva gelang erstmals die Darstellung des Doppelsalzes  $\text{Mn}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot \text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ , welches sowohl elementanalytisch, thermoanalytisch, schwingungsspektroskopisch als auch röntgenographisch charakterisiert wurde. Aufgrund multipler nicht-mercedrischer Verwachsungen der Einkristalle ergab die Röntgeneinkristallstrukturanalyse kein abschließendes Ergebnis. Über die Ergebnisse dieser Untersuchungen wird daher, nach erneuter Bestimmung der Kristallstruktur, an anderer Stelle berichtet werden [153].

## 7 H-verbrückte Anionenteilstrukturen in neutralen und basischen Oxochalkogenat(IV)-hydraten

Nach den in Kapitel 3.8 angeführten Überlegungen hinsichtlich systematischer topologischer Studien, insbesondere der Kationenteilstrukturen ist eine Untersuchung der H-verbrückten Anionenteilstrukturen d.h. Oxochalkogenat(IV)-Anionen und Kristallwassermoleküle, im folgenden ATS genannt, in neutralen und basischen Oxochalkogenaten(IV) bezüglich wiederkehrender Strukturelemente, analog der erstmals von M. Panthöfer durchgeführten systematischen Untersuchungen [17] der H-verbrückten Anionenteilstrukturen saurer Oxosalze an Verbindungen der Typen  $M^m(XO_2OH)_m \cdot nH_2O$  ( $X = HP^{III}, |Se^{IV}; m = 1, 2, 3$ ),  $M^I M^{II}(XO_2OH)_3 \cdot nH_2O$  ( $X = HP^{III}, |Se^{IV}$ ) und  $M^m(IO_3)_m \cdot (HIO_3)_o \cdot nH_2O$  ( $m = 1, 2$ ), zum Verständnis der großen Strukturvielfalt und im Sinne der Reduktion auf wiederkehrende Motive auch für neutrale und basische Oxochalkogenate(IV) notwendig bzw. sinnvoll.

Diese Analyse wurde im Rahmen der vorliegenden Arbeit an eigenen Einkristallstrukturdaten, sowie entsprechenden, wohlbestimmten Kristallstrukturen aus der Anorganischen Strukturdatenbank (ICSD, [74]), durchgeführt. Die dabei gefundenen, gemeinsamen Strukturelemente werden im folgenden beschrieben und diskutiert.

### 7.1 Vorgehen

Gegenstand der Untersuchungen waren ausschließlich Kristallstrukturanalysen mit ausreichend gut bestimmten H-Lagen. Zunächst wurden die Kristallwassermolekülkonfigurationen untersucht und die Donor- und Akzeptor-H-Brücken der Kristallwassermoleküle mit Donor-Akzeptor-Abständen bis  $d(O_W-H \cdots O) \leq 300$  pm analysiert. Die so gefundenen Strukturelemente wurden als 0D, 1D, 2D oder 3D H-Brücken-Netzwerke klassifiziert und zusätzlich auf das Vorliegen kleiner oder ausgedehnter Ringsysteme analysiert.

### 7.2 Ergebnis

In den untersuchten Hydraten werden sowohl Kristallwasser-Donor-H-Brücken ( $O_W-H \cdots O$ ) als auch Kristallwasser-Akzeptor-H-Brücken ( $O_X-H \cdots O_W$ ) gebildet. Von den untersuchten 61 Verbindungen bilden die Anionenteilstrukturen in 18 neutralen sowie sechs sauren Verbindungen 0D, in 31 Verbindungen 1D, in 3 Verbindungen 2D und in 3 Verbindungen 3D Netzwerke. Der Häufigkeitsverteilung nach Metallkationenladung (vgl. Tabelle 7.1) ist zu

entnehmen, dass neutrale und basische Oxochalkogenate(IV) analog zu den Hydrogenoxoselenaten(IV) [17] die gesamte Spannbreite der möglichen Dimensionalitäten der Anionenteilstrukturen abdecken. Die größte Gruppe (56%) bilden dabei die 1D Anionenteilstrukturen, gefolgt von den 0D Anionenteilstrukturen (32%), die bevorzugt von den *quasi*-binären Oxochalkogenat(IV)-hydraten der zweiwertigen Metalle bzw. den *quasi*-ternären- $M^I M^{II}$ -Oxochalkogenat(IV)-hydraten gebildet werden (77.7 bzw. 90 %). Die *quasi*-ternären- $M^I M^{II}$ -Oxochalkogenat(IV)-hydrate bilden etwa doppelt so häufig 1D Anionenteilstrukturen als die *quasi*-binären Oxochalkogenat(IV)-hydrate.

Tabelle 7.1: Häufigkeitsverteilung der Dimensionalität der Anionenteilstrukturen von Oxochalkogenat(IV)-hydraten nach Metallkationen

dim.	$XO_3^{2-}$ (X = S, Se, Te)			
	0	1	2	3
$M^I$	1	-	1	-
$M^{II}$	8	17	1	3
$M^I M^I$	-	-	1	-
$M^I M^{II}$	6	11		-
$M^I M^I M^{II}$	1	-	-	-
$M^{III}$	2	3	-	-
$\Sigma$	18	31	3	3

0D Anionenteilstrukturen werden nahezu von allen Metallkationen bzw. deren gemischt-kationischen Kombinationen gebildet. 2D und 3D Anionenteilstrukturen sind in dieser Gruppe ausgesprochen selten. Eine Präferenz zugunsten hochverknüpfter Teilstrukturen, analog zu den sauren und neutralen Oxophosphat(III)- bzw. Oxoiodat(V)-hydraten, ist demnach auszuschließen. 3D Anionenteilstrukturen treten ausschließlich im Fall der isotypen Verbindungen des Typs  $M^{II}XO_3 \cdot 6H_2O$  ( $M^{II} = Mg, Ni$ ; X = S, Se, Te) auf.

Eine Häufigkeitsverteilung der Dimensionalität der Anionenteilstrukturen nach dem Kristallwassergehalt ist in Tabelle 7.2 wiedergegeben.

Tabelle 7.2: Häufigkeitsverteilung der Dimensionalität der Anionenteilstrukturen nach Kristallwassergehalt

dim.	XO <sub>3</sub> <sup>2-</sup> (X = S, Se, Te)				Σ
	0	1	2	3	
1/3-H <sub>2</sub> O	7	-	-	-	7
3/4-H <sub>2</sub> O	1	3	-	-	4
1-H <sub>2</sub> O	3	19	-	-	22
1'-H <sub>2</sub> O (OH)	-	2	-	-	2
2-H <sub>2</sub> O	1	5	1	-	7
2'-H <sub>2</sub> O (H <sub>2</sub> O, OH)	-	5	-	-	5
3-H <sub>2</sub> O	1	1	-	-	2
5-H <sub>2</sub> O	-	-	3	-	3
6-H <sub>2</sub> O	-	-	-	3	3
Σ	13	35	4	3	55

0D Anionenteilstrukturen werden demnach bevorzugt von den niederen Hydraten gebildet, und war am häufigsten von den Drittelhydraten, die ausschließlich 0D Anionenteilstrukturen bilden. 1D Anionenteilstrukturen finden sich bevorzugt bei den Monohydraten, sowie zu einem gewissen Teil auch bei den Dihydraten. Die Dihydrate realisieren als einzige der untersuchten Verbindungsklassen nahezu alle Dimensionalitäten. 2D und 3D Anionenteilstrukturen werden hingegen, wie zu erwarten, besonders von höheren Hydraten realisiert. Erstaunlicherweise gilt das nicht für die Trihydrate, in denen niederdimensionale Anionenteilstrukturen ausgebildet werden. Generell kann jedoch festgestellt werden, dass der Vernetzungsgrad mit dem Kristallwassergehalt zunimmt.

### 7.2.1 0D Anionenteilstrukturen

0D Anionenteilstrukturen umfassen sowohl voneinander isolierte, gewinkelte trimere  $^0_{\infty}[(\text{SeO}_3)_2(\text{H}_2\text{O})]^-$ , tetraedrische  $^0_{\infty}[(\text{SeO}_3)_4(\text{H}_2\text{O})_3]$  ATS, als auch zu den sauren Hydrogenoxophosphaten(III)- und -oxoselenaten(IV) analoge, cyclooktanartige (= R(CO)) Dimere H<sub>2</sub>Se<sub>2</sub>O<sub>6</sub><sup>2-</sup> analoge, „kristallwasserverbrückte Dimere“  $^0_{\infty}[(\text{SeO}_3)_2(\text{H}_2\text{O})_2]$  bzw. höhergliedrige oder polycyclische Ringsysteme (vgl. Tabelle 7.3). Bemerkenswert ist, dass „offene“ Teilstrukturen von den niederen Hydraten (1/3-Hydrate: gewinkelt trimer, 3/4-Hydrat: tetraedrisch) gebildet werden, die Monohydrate 8- bzw. 12-gliedrige Ringe (R(8) und R(12)) bilden, und

polycyclische Systeme erst bei höherem Kristallwassergehalt beobachtet werden wie z.B. der  $^0_{\infty}[(\text{SeO}_3)_3(\text{H}_2\text{O})_6]$ -Käfig in  $\text{Al}_2(\text{SeO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  aus R(6), R(14), R(18). Höhere Kristallwassergehalte begünstigen demzufolge die Ringbildung bzw. -kondensation. Die Schwerpunkte der Ringsysteme liegen stets auf Inversionszentren, so dass die antiparallele Ausrichtung der dipolaren Oxoselenat(IV)-Anionen ausschließlich zu attraktiven Dipol-Dipol-Wechselwirkungen führt (vgl. Abbildung 7.1).

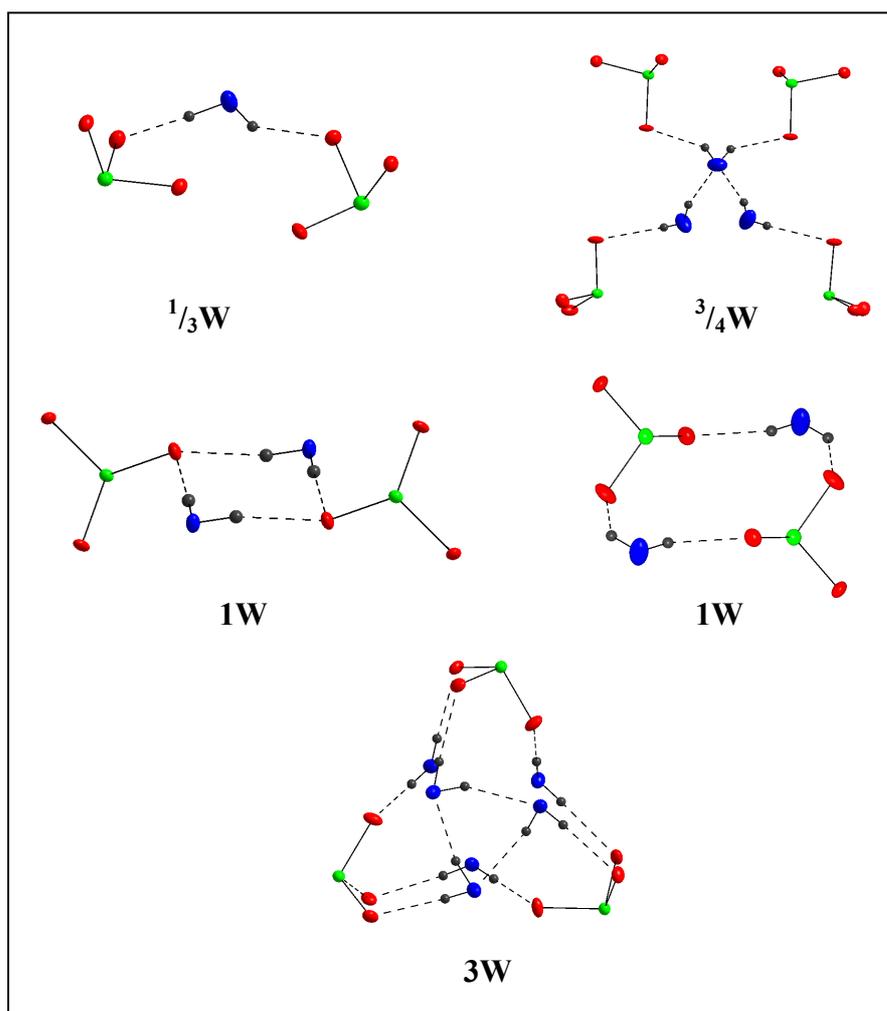


Abbildung 7.1: 0D Anionenteilstrukturen von  $3\text{M}^{\text{II}}(\text{SeO}_3) \cdot \text{H}_2\text{O}$  (links oben),  $4\text{Li}_2\text{SeO}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  (rechts oben),  $\text{Na}_2\text{M}^{\text{II}}(\text{SeO}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  (links mitte) und  $\text{M}^{\text{II}}\text{SeO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$  (rechts mitte) und  $\text{Al}_2(\text{SeO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  (unten, PDF  $\hat{=} 50\%$ ).

Die in dieser Arbeit untersuchten sauren Oxoselenate(IV)  $\text{KM}^{\text{II}}(\text{HSeO}_3)_3$ , ( $\text{M}^{\text{II}} = \text{Mg}, \text{Mn}, \text{Co}, \text{Ni}, \text{Zn}$ ) bzw.  $\text{K}_2\text{Co}(\text{HSeO}_3)_2\text{Cl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  bilden die für diese Verbindungsklasse typischen unverzweigten bzw. verzweigten Dimere  $\text{R}(\text{CO})$  und  $1',5'\text{-R}(\text{CO})$ . Die Verzweigung über  $\text{H}_2\text{O}$  und  $\text{Cl}$  wurde erstmals in  $\text{K}_2\text{Co}(\text{HSeO}_3)_2\text{Cl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  beobachtet (vgl. Abbildung 7.2).

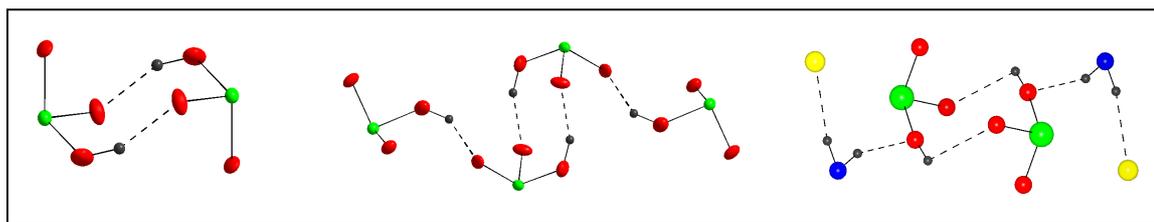


Abbildung 7.2: 0D Anionenteilstrukturen von  $\text{KM}^{\text{II}}(\text{HSeO}_3)_3$  ( $\text{M}^{\text{II}} = \text{Mg, Mn, Co, Ni, Zn}$ , links bzw. mitte, PDF  $\hat{=} 50\%$ ) bzw.  $\text{K}_2\text{Co}(\text{HSeO}_3)_2\text{Cl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  (rechts, Atome isotrop dargestellt).

Tabelle 7.3: 0D Anionenteilstrukturtypen (ATS) neutraler und basischer Oxochalkogenat(IV)-hydrate sowie im Rahmen dieser Arbeit erstmals beschriebener, saurer Oxoselenate(IV)

Strukturtyp	0D ATS	Packung
$\text{NaKZn}_3(\text{SeO}_3)_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$	$\infty[(\text{SeO}_3)(\text{H}_2\text{O})]$ um $\bar{1}$ parallel (100), R(12), 3 freie $\text{SeO}_3^{2-}$	kubisch primitiv, $\text{SeO}_3^{2-}$ zu Säulen um SZ gepackt
$\text{M}^{\text{II}}\text{SeO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ( $\text{M}^{\text{II}} = \text{Sr, Ca}$ )	$\infty[(\text{SeO}_3)(\text{H}_2\text{O})]$ , um $\bar{1}$ parallel (101), R(12)	hexagonal primitiv in [010]
$3\text{M}^{\text{II}}(\text{SeO}_3) \cdot \text{H}_2\text{O}$ , ( $\text{M}^{\text{II}} = \text{Mg, Mn, Co, Ni, Zn}$ )	$\infty[(\text{SeO}_3)_2(\text{H}_2\text{O})]$ , gewinkelte Trimere	komplex
$\text{M}^{\text{II}}_3\text{M}^{\text{III}}_2(\text{SeO}_3)_6 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ( $\text{M}^{\text{II}} = \text{Mg, Co}$ ; $\text{M}^{\text{III}} = \text{Fe}$ ), Defektvariante von $3\text{M}^{\text{II}}(\text{SeO}_3) \cdot \text{H}_2\text{O}$	$\infty[(\text{SeO}_3)(\text{SeO}_3)(\text{H}_2\text{O})]$ , trigonal-planar	komplex
$\text{Na}_2\text{M}^{\text{II}}(\text{SeO}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ( $\text{M}^{\text{II}} = \text{Mg, Mn, Co, Ni, Cu, Zn}$ )	$\infty[(\text{SeO}_3)_2(\text{H}_2\text{O})_2]$ , R(8) = R(CO) um $\bar{1}$ (1a)	<i>quasi</i> -hexagonal in (100)
$\text{Al}_2(\text{SeO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	$\infty[(\text{SeO}_3)_3(\text{H}_2\text{O})_6]$ -Käfig aus R(6), R(14), R(18) um $\bar{1}$ (2c)	hexagonal primitiv in [001]
$4\text{Li}_2\text{SeO}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$	$\infty[(\text{SeO}_3)_4(\text{H}_2\text{O})_3]$ , isolierte Tetraeder	kubisch primitiv in [010]
<b>Zahl der Verbindungen:</b>	<b>18</b>	

Fortsetzung Tabelle 7.3:

<i>Saure Oxoselenate(IV):</i>		
$KM^{\text{II}}(\text{HSeO}_3)_3$ , ( $M^{\text{II}} = \text{Mg, Mn, Co, Ni, Zn}$ )	${}^0_{\infty}[(\text{SeO}_2\text{OH})(\text{SeO}_2\text{OH})]$ , R(8) = R(CO), 1', 5'- R(CO)	jeweils primitive hexagonale Schichten, die prim. hex. gepackt sind
$\text{K}_2\text{Co}(\text{HSeO}_3)_2\text{Cl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	${}^0_{\infty}[(\text{SeO}_2\text{OH})(\text{H}_2\text{O})\text{Cl}]$ , 1', 5'-R(CO)	hexagonal primitiv in (100)
<b>Zahl der Verbindungen:</b>	<b>6</b>	
<b><math>\Sigma</math></b>	<b>24</b>	

### 7.2.2 1D Anionenteilstrukturen

1D Anionenteilstrukturen werden i.a. aus einfachen Anionenketten  ${}^1_{\infty}[(\text{XO}_3)_n(\text{H}_2\text{O})_m]$  aufgebaut, die *quasi*-tetragonale oder *quasi*-hexagonale Stabpackungen bilden (vgl. Tabelle 7.4). Am häufigsten treten dabei Zick-Zack-, Schrauben oder Mäanderketten auf, lineare Ketten werden nicht realisiert (vgl. Abbildung 7.3). Die Ketten können bis hin zur „Kondensation“ weiterverzweigen, wobei zu Ketten verbrückte Ringsysteme  ${}^1_{\infty}[(\text{SeO}_3)(\text{H}_2\text{O})_2]$  mit acht-,  ${}^1_{\infty}[(\text{SeO}_3)(\text{H}_2\text{O})_2]$  mit zwölf- und sechzehn oder  ${}^1_{\infty}[(\text{SeO}_3)_2(\text{H}_2\text{O})_3]$ -ATS mit zehngliedrigen Ringen gebildet werden.

In einigen Fällen (vgl. Tabelle 7.4) liegen zusätzliche, um Inversionszentren angeordnete „freie“ Oxochalkogenat(IV)-Anionen vor, die säulenartig gepackt sind. Die Ketten werden indes häufig zu wechselwirkungsfreien Doppelketten gepackt. Die „Kondensation“ zu Ringen bzw. die Bildung von Seitenketten wird erwartungsgemäß durch höheren Kristallwassergehalt begünstigt.

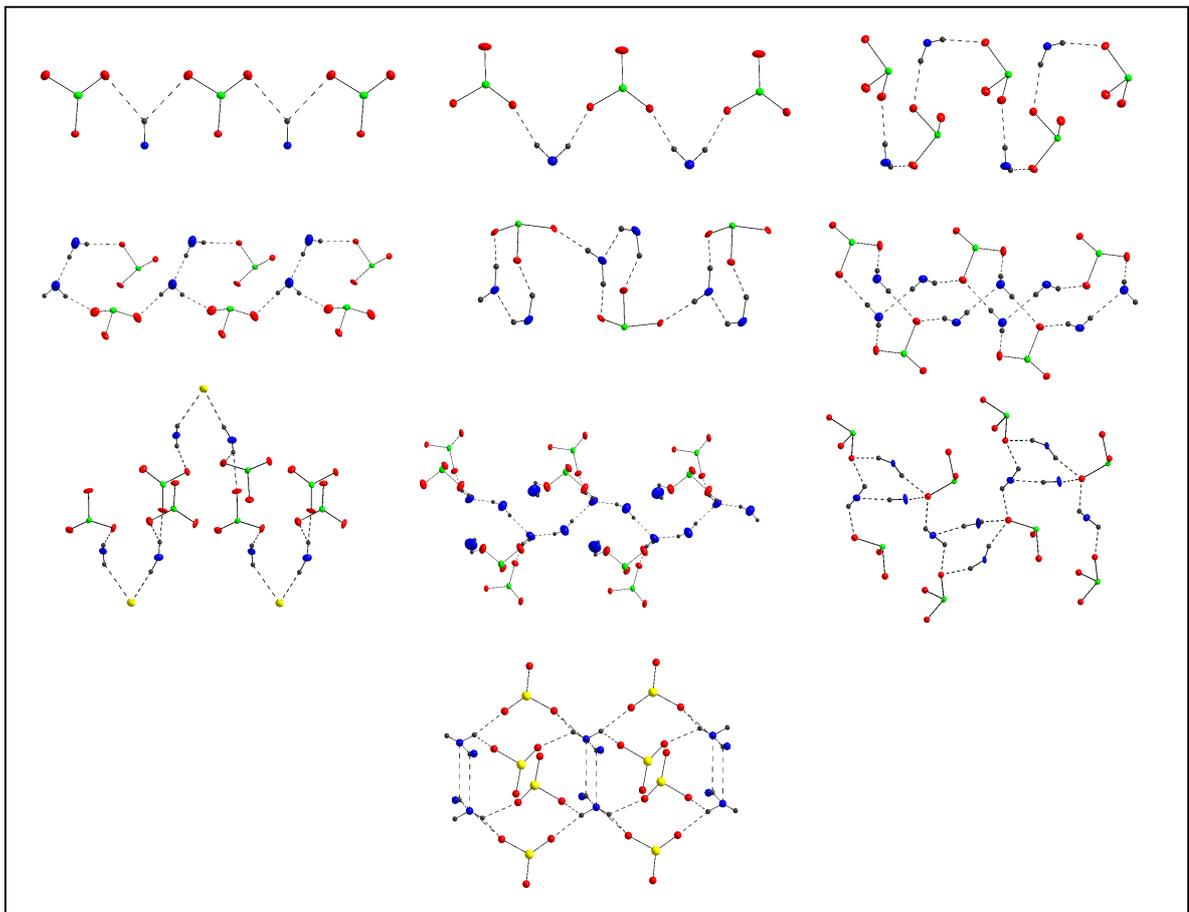


Abbildung 7.3: 1D Anionenteilstrukturen (links oben nach rechts unten) von:  $\text{Na}_2\text{M}^{\text{II}}_2(\text{SeO}_3)\text{OH}$ -Typ,  $\text{ZnSeO}_3\cdot\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{BeSeO}_3\cdot\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{K}_2\text{Zn}_3(\text{SeO}_3)_4\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{CuSeO}_3\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{ZnSeO}_3\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{KCd}_2(\text{SeO}_3)\text{Cl}\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{Na}_2\text{Zn}_3(\text{SeO}_3)_3\cdot 3\text{H}_2\text{O}$ ,  $4\text{M}^{\text{II}}\text{SeO}_3\cdot 3\text{H}_2\text{O}$ -Typ und  $\text{Na}_2\text{M}^{\text{II}}_2(\text{SO}_3)\text{OH}\cdot\text{H}_2\text{O}$ -Typ (PDF  $\hat{=}$  50%).

Tabelle 7.4: 1D Anionenteilstrukturtypen (ATS) neutraler und basischer Oxochalkogenate(IV)

<b>Strukturtyp</b>	<b>1D ATS</b>	<b>Packung</b>
$\text{Na}_2\text{Zn}_3(\text{SeO}_3)_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	${}^1_{\infty}[(\text{SeO}_3)(\text{H}_2\text{O})]$ -Ketten in [010], ein $\text{SeO}_3^{2-}$	<i>quasi</i> -hexagonal in (010) von isolierten Doppelketten
$\text{BeSeO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$	${}^1_{\infty}[(\text{SeO}_3)(\text{H}_2\text{O})]$ , Schrauben in [100]	hexagonal primitiv in (100)
$\text{MnSeO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ -Typ ( $\text{M}^{\text{II}} = \text{Mn}, \text{Cd}$ )	${}^1_{\infty}[(\text{SeO}_3)(\text{H}_2\text{O})]$ , Zickzack-Ketten in [010]	<i>quasi</i> -hexagonal in (010) von isolierten Doppelketten
$\text{ZnSeO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ -Typ ( $\text{M}^{\text{II}} = \text{Co}, \text{Ni}, \text{Zn}$ )	${}^1_{\infty}[(\text{SeO}_3)(\text{H}_2\text{O})]$ , Zickzack-Ketten in [010]	<i>quasi</i> -hexagonal in (010) von isolierten Doppelketten,
$\text{CoSeO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ -II-Typ ( $\text{M}^{\text{II}} = \text{Co}, \text{Ni}$ )	${}^1_{\infty}[(\text{SeO}_3)(\text{H}_2\text{O})]$ -Ketten in $[10\bar{1}]$	über $\text{O}_{\text{Se}}$ zu Schichten ${}^2_{\infty}[(\text{SeO}_3)(\text{H}_2\text{O})]$ parallel (010)
$\text{CuSeO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (Chalkomenit)	${}^1_{\infty}[(\text{SeO}_3)(\text{H}_2\text{O})_2]$ -Ketten mit $\text{R}(\text{CO})$ in [010]	<i>quasi</i> -hexagonal in (010)
$\text{ZnSeO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ -Typ ( $\text{M}^{\text{II}} = \text{Mn}, \text{Co}, \text{Ni}, \text{Cu}, \text{Zn}$ )	${}^1_{\infty}[(\text{SeO}_3)(\text{H}_2\text{O})_2]$ -Tuben aus $\text{R}(12)$ und $\text{R}(16)$ in [100]	<i>quasi</i> -hexagonal in (100)
$\text{K}_2\text{Zn}_3(\text{SeO}_3)_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	${}^1_{\infty}[(\text{SeO}_3)_2(\text{H}_2\text{O})_2]$ -Ketten in [100], zwei isolierte $\text{SeO}_3^{2-}$	<i>quasi</i> -hexagonal in (100), $\text{SeO}_3^{2-}$ zu Säulen um SZ
$4\text{M}^{\text{II}}\text{SeO}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ ( $\text{M}^{\text{II}} = \text{Mn}, \text{Co}, \text{Cd}$ )	${}^1_{\infty}[(\text{SeO}_3)_2(\text{H}_2\text{O})_3]$ -Ketten mit $\text{R}(10)$ in [010], ein isoliertes $\text{SeO}_3^{2-}$	kubisch primitiv, $\text{SeO}_3^{2-}$ zu Säulen um SZ gepackt
$\text{Na}_2\text{Zn}_3(\text{SeO}_3)_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$	${}^1_{\infty}[(\text{SeO}_3)_3(\text{H}_2\text{O})_2(\text{H}_2\text{O})]$ -Zickzackketten, verzweigt, Ketten nur über $\text{H}_2\text{O}$ , offenes Analogon zu ${}^1_{\infty}[(\text{SeO}_3)_2(\text{H}_2\text{O})_3]$	<i>quasi</i> -hexagonal in (010)
$\text{Na}_2\text{M}^{\text{II}}_2(\text{SeO}_3)\text{OH}$ ( $\text{M}^{\text{II}} = \text{Co}, \text{Zn}$ )	${}^1_{\infty}[(\text{SeO}_3)(\text{OH})]$ -Ketten in [001]	als Doppelketten <i>quasi</i> -hexagonale Stabpackung parallel (001)
$\text{Na}_2\text{M}^{\text{II}}_2(\text{SO}_3)\text{OH} \cdot \text{H}_2\text{O}$ ( $\text{M}^{\text{II}} = \text{Mg}, \text{Mn}, \text{Co}, \text{Fe}, \text{Zn}$ )	${}^1_{\infty}[(\text{SO}_3)_4(\text{H}_2\text{O})_2(\text{OH})_2]$ -Röhren in [001]	<i>quasi</i> -hexagonal in (001)
$\text{KCd}_2(\text{SeO}_3)\text{Cl} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	${}^1_{\infty}[(\text{SeO}_3)_2(\text{H}_2\text{O})_2\text{Cl}]$ -Ketten in [001]	<i>quasi</i> -hexagonal in (001)
<b>Zahl der Verbindungen</b>	<b>31</b>	

### 7.2.3 2D und 3D Anionenteilstrukturen

Ebene bzw. verbrückte 2D und 3D Anionenteilstrukturen werden grundsätzlich aus Ring-systemen aufgebaut (vgl. Tabelle 7.5 und Abbildung 7.4).

Tabelle 7.5: 2D und 3D Anionenteilstrukturtypen (ATS) neutraler und basischer Oxochalkogenate(IV)

<b>Strukturtyp</b>	<b>2D ATS</b>	<b>Packung</b>
$\alpha\text{-MnSeO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	${}^2_{\infty}[\text{SeO}_3(\text{H}_2\text{O})_2]$ -Schichten aus R(12) und R(30) parallel (100)	
$\text{Na}_2\text{TeO}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$	${}^2_{\infty}[\text{TeO}_3(\text{H}_2\text{O})_5]$ -Doppelschichten parallel (001)	${}^2_{\infty}[\text{TeO}_3(\text{H}_2\text{O})_3]$ aus R(12) und R(18) und senkrecht R(8) zu ${}^2_{\infty}[\text{TeO}_3(\text{H}_2\text{O})_2(\text{H}_2\text{O})_3]$
$\text{NaKTeO}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$	${}^2_{\infty}[(\text{TeO}_3)_3(\text{H}_2\text{O})_3]$ -Schichten aus R(12) und R(18) parallel (001)	
<b><math>\Sigma</math></b>	<b>3</b>	
<b>Strukturtyp</b>	<b>3D ATS</b>	
$\text{M}^{\text{II}}\text{XO}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ( $\text{M}^{\text{II}} = \text{Mg}, \text{Ni}; \text{X} = \text{S}, \text{Se}, \text{Te}$ )	${}^3_{\infty}[\text{XO}_3(\text{H}_2\text{O})_6]$ -Raumnetz	
<b><math>\Sigma</math></b>	<b>3</b>	
<b>Zahl der Verbindungen</b>	<b>6</b>	

Dabei werden H-verbrückten Anionenteilstrukturen durch mindestens zwölfgliedrige Ringe in der Ebene gebildet, im Falle des  $\text{Na}_2\text{TeO}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  werden die aus R(12) und R(18) aufgebauten, nahezu planaren Schichten über ein dazu senkrechtes, achtgliedriges H-Brückensystem R(8) zu einer Doppelschicht verknüpft (vgl. Abbildung 7.4).

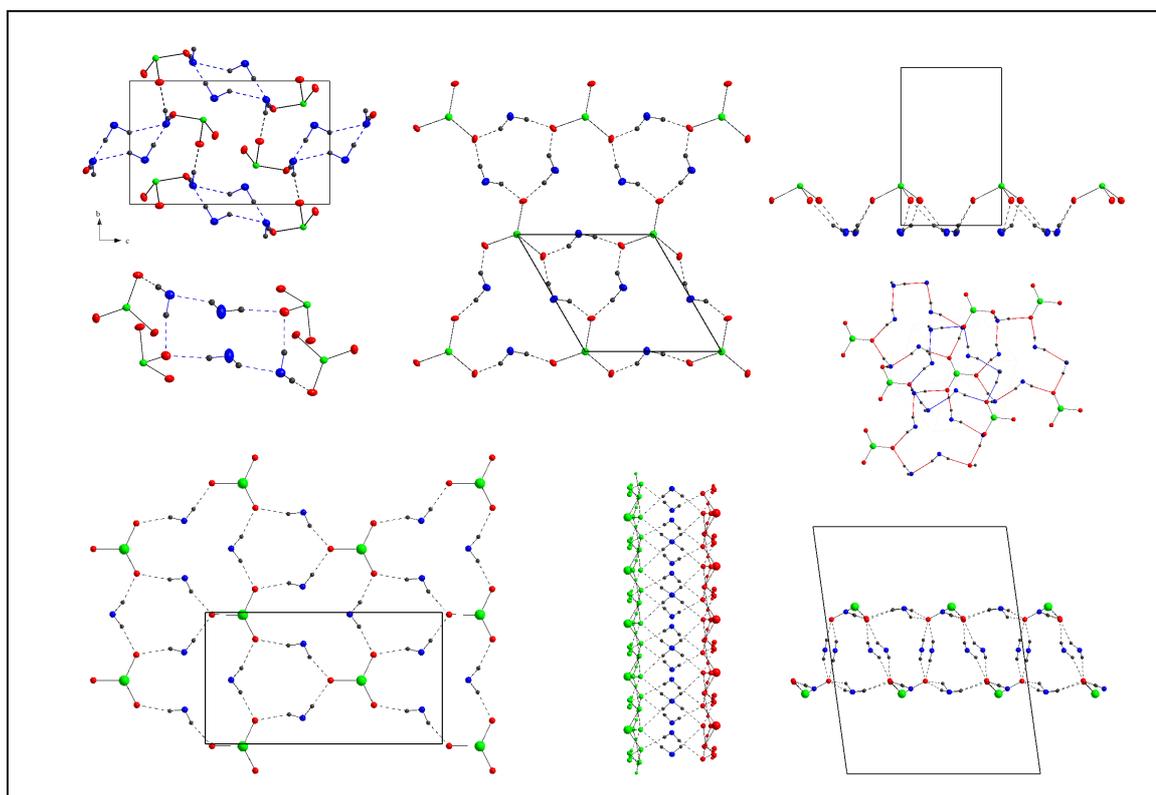


Abbildung 7.4: 2D Anionenteilstrukturen von  $\alpha$ - $\text{MnSeO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  (links oben),  $\text{NaKTeO}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  (mitte und rechts oben),  $\text{Na}_2\text{TeO}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  (unten) und  $\text{MgSeO}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  (Mitte rechts, PDF  $\cong$  50%).

#### 7.2.4 Zentrosymmetrie und Abschlussbetrachtung

Von den untersuchten 55 neutralen und basischen Oxochalkogenaten(IV) kristallisieren bei Raumtemperatur 46 zentrosymmetrisch und nur 9 azentrisch (vgl. Tabelle 11.1 im Anhang). Die Zentrosymmetrie findet sich in den Anionenteilstrukturen i.a. in um Symmetriezentren angeordneten (inversionssymmetrischen) Ringsystemen wieder. In den azentrischen Verbindungen werden dagegen unsymmetrische ATS, z.B. mit zehngliedrigen Ringsystemen,  $R(10)$ , beobachtet. Eine vollständige antiparallele Ausrichtung der molekularen Dipolmomente sowohl der trigonal-pyramidalen Oxochalkogenat(IV)-Anionen als auch der Kristallwassermoleküle und daraus resultierend ausschließlich attraktive Dipol-Dipol-Wechselwirkungen treten in diesen Strukturen nicht auf. Eine mögliche Konsequenz ist daher das im Falle der azentrischen Verbindungen gehäufte Auftreten inversionsverzwillingter Kristalle. Nach Hulliger ist dies ein intrinsischer Wachstumsprozess als Folge der Kompensation repulsiver Dipol-Dipol-Wechselwirkungen zwischen benachbarten Kristalliten [154, 155].

Analog zu den Untersuchungen von Panthöfer an sauren Oxosalzen [17] ist daher die Triebkraft für die Bildung inversionssymmetrischer, H-verbrückter dimerer, oligomerer oder polymerer Teilstrukturen, sowohl im Fall von Ketten als auch im Fall von Ringen in der Minimierung repulsiver Dipol-Dipol-Wechselwirkungen zwischen den dipolaren, trigonal-pyramidalen Oxochalkogenat(IV)-Anionen zu sehen. Diesem Befund entspricht auch die Beobachtung der antiparallelen Ausrichtung ansonsten dipolarer Ketten.

Anhand magnetooptischer Messungen konnte Voigt 1953 nachweisen [156], dass in wässrigen Lösungen von  $\text{H}_3\text{PO}_3$  oberhalb 7%wt Dimerisierung eintritt und ab 15%wt Dimere der Form  $(\text{H}_3\text{PO}_3)_2$  die dominante Spezies darstellen. Sollte dieser Befund auf kristallwassermolekülverbrückte neutrale, polare Oxoselenat(IV)-Anionen übertragbar sein, kann dies darauf hindeuten, dass bereits in wässrigen Lösungen von Oxoselenaten(IV), ringförmige  $\text{H}_2\text{O}$ -verbrückte Spezies vorliegen, die im Laufe des Kristallisationsprozesses entweder direkt, d.h. als unverzweigte oder verzweigte Ringsysteme, in den Festkörper eingebaut werden oder unter Ringöffnung zu 1D Ketten „polymerisieren“ [17].

Demnach übernehmen die Kristallwassermoleküle bei der Kristallisation der neutralen Oxoselenate(IV) die gleiche Funktion wie die aciden Hydroxylgruppen im Fall der Hydrogenoxoselenate(IV).

## 8 Service-Kristallstrukturanalysen

In Kooperation mit den Arbeitsgruppen von Prof. Dr. M. Schmittel (Organische Chemie I) und Prof. Dr. B. Wenclawiak (Analytische Chemie I) wurden die Kristallstrukturen eines Antipoden von 3,5-Dimethyl-2,4,6-Trimethyltetrahydropyran-2,4-diol (AP1) sowie von (III)-tris-dibutyldithiocarbamat (Dbudtc) und Arsen(III)-tris-dibenzylthiocarbamat (Dbedtc) bestimmt. 3,5-Dimethyl-2,4,6-Trimethyltetrahydropyran-2,4-diol ist das zyklische, (racemische) Produkt einer Dominoaldolreaktion, die in einem Präparationsschritt 5 stereogene Zentren aufbaut.

Im Rahmen systematischer Untersuchungen an alkyl- bzw arylsubstituierten Dithiocarbamaten sollte mit Hilfe der Strukturaufklärung, die für diese Verbindungsklasse zuvor bekannte, aber noch ungeklärte stereochemische Aktivität des 4s lone-pairs des Arsen(III)-Zentralions, sowie eine mögliche (strukturbedingte) Korrelation zwischen Substituent und den elementspezifischen Wiederfindungsraten der Arsen(III)-Spurenanalyse geklärt werden.

### 8.1 3,5-Dimethyl-2,4,6-Trimethyltetrahydropyran-2,4-diol (AP1)

#### 8.1.1 Kristallstrukturanalyse

Ein von T. Koy zur Verfügung gestellter, geeigneter Einkristall einer enantiomerenreinen Probe von 3,5-Dimethyl-2,4,6-Trimethyltetrahydropyran-2,4-diol, fortan AP1 genannt, wurde mit Apiezon auf einer Glaskapillare fixiert und bei 120 K mit monochromatisierter  $\text{MoK}\alpha$ -Strahlung bis  $2\Theta = 50.1^\circ$  ( $\Delta\phi = 1.5^\circ$ , 137 Aufnahmen) vermessen. Die Daten wurden für Lorentz- und Polarisierungseffekte, jedoch aufgrund des geringen Transmissionsfaktors von  $\mu \cdot r < 0.05$  nicht für Absorptionseffekte korrigiert. Die Metrik ist orthorhombisch, serielle Nichtauslöschungen der Form  $h00$  mit  $h = 2n$ ,  $0k0$  mit  $k = 2n$  und  $00l$  mit  $l = 2n$  sowie die Reflexstatistik deuten auf die azentrische Raumgruppe  $P2_12_12_1$ . Die Reflexstatistik ergibt kein eindeutiges Ergebnis. Das mit direkten Methoden gefundene Strukturmodell für das Pyran-Gerüst und die Phenyl- und Methylsubstituenten wurde mittels Least-Squares-Verfahren (volle Matrix) und sukzessiven Fourier-Synthesen unter Verwendung von Atomformfaktoren für neutrale Atome verfeinert. Nach Einführung anisotroper Auslenkungsparameter für die Schweratome wurden alle H-Atome aus Differenz-Fourier-Karten lokalisiert und mit geometrischen Vorgaben (AFIX-Restraint [157]) in die Verfeinerung aufgenommen.

Die Messparameter und das Ergebnis des letzten Verfeinerungszyklus sind in Tabelle 8.1 aufgeführt, die wesentlichen intra- und intermolekularen Abstände sind in Tabelle 8.2 zusammengefasst. Lage- und äquivalent isotrope Auslenkungsparameter sowie die anisotropen Auslenkungsparameter sind im Anhang, Tabellen 11.41 und 11.42 wiedergegeben.

Tabelle 8.1: Mess- und Verfeinerungsparameter der Kristallstrukturanalyse von AP1

Name	3,5-Dimethyl-2,4,6-Trimethyl-tetrahydropyran-2,4-diol
Summenformel	C <sub>25</sub> H <sub>26</sub> O <sub>3</sub>
Molmasse /g·mol <sup>-1</sup>	374.46
Temperatur /K	120(2)
Wellenlänge /pm	71.073
Gerät, Scan-Art/Inkrement, Zahl der Bilder	STOE-IPDS, $\phi$ -Scan, $\Delta\phi = 1.5^\circ$ , 137
Kristallsystem, Raumgruppe, PS	orthorhombisch, P2 <sub>1</sub> 2 <sub>1</sub> 2 <sub>1</sub> , oP216
Gitterkonstanten /pm	a = 872.2(2) b = 1295.3(3) c = 1754.7(4)
Zellvolumen /nm <sup>3</sup>	1.9824(8)
Z, röntgen. Dichte /M·gm <sup>-3</sup>	4, 1.255
Absorptionskoeffizient /mm <sup>-1</sup>	0.081
F(000)	800
Kristallgröße	0.55 · 0.5 · 0.45
Messbereich ( $\Theta$ ) /°	2.82 - 25.05
Messbereich (H)	-10 ≤ h ≤ 10, -15 ≤ k ≤ 15, -20 ≤ l ≤ 20
Reflexe gemessen / unique / signifikant	14713 / 3513 / 3262
R <sub>int.</sub> , R <sub><math>\sigma</math></sub>	0.0969, 0.0575
Vollständigkeit bis $\Theta = 25.05^\circ$	99.8 %
T <sub>Min.</sub> , T <sub>Max.</sub>	0.9381, 0.9683
Verfeinerungsmethode	Least-squares (volle Matrix) gegen F <sup>2</sup>
Reflexe / Restraints / Parameter	3513 / 0 / 277
S(F <sup>2</sup> )	1.062
Gütefaktoren (beob.)	R1 = 0.0333, wR2 = 0.0815
Gütefaktoren (gem.)	R1 = 0.0365, wR2 = 0.0830
Absolutstruktur Parameter x	-0.3(9)
$\Delta\rho_{\min.}$ , $\Delta\rho_{\max.}$ /10 <sup>-6</sup> e·pm <sup>-3</sup>	-0.20(1), 0.14(1)

Tabelle 8.2: Ausgewählte intra- und intermolekulare Abstände (/pm) der Kristallstrukturanalyse von AP1

Pyran-Gerüst		Phenylsubstituenten		
C6-O1	142.38(2)	C101-C106	138.9(2)	
C2-O1	144.96(2)	C101-C102	139.3(2)	
C2-C301	155.17(2)	C102-C103	138.9(2)	
C2-C3	155.35(2)	C103-C104	137.9(3)	
C3-C13	153.3(2)	C104-C105	138.7(3)	
C3-C4	155.1(2)	C105-C106	138.5(2)	
C4-O14	144.4(2)	C201-C206	138.4(2)	
C4-C5	155.0(2)	C201-C202	139.3(2)	
C5-C15	152.9(2)	C202-C203	138.7(2)	
C5-C6	155.08(2)	C203-C204	137.7(3)	
C6-O16	141.64(2)	C204-C205	138.0(2)	
C6-C101	152.6(2)	C205-C206	139.3(2)	
C2-C301	151.0(4)	C301-C302	139.1(2)	
C4-C201	153.74(2)	C301-C306	138.9(2)	
		C302-C303	138.6(2)	
		C303-C304	138.0(3)	
		C304-C305	137.5(3)	
		C305-C306	139.4(3)	
H-Brücken	d(O-H)	d(H···O)	d(O···O)	∠(OHO)
O16-H16···O14 <sup>1</sup>	84	207	286.45(2)	157.4
O14-H14···O16	84	203	274.87(2)	143.1
O14-H14···O1 <sup>2</sup>	84	258	311.24(2)	122.5

Symmetrieoperatoren:

1)  $x-1/2, -y+1/2, -z$       2)  $x+1/2, -y+1/2, -z$ 

### 8.1.2 Diskussion

AP1 (*o*P216,  $Z = 4$ ) kristallisiert orthorhombisch in der azentrischen Raumgruppe  $P2_12_12_1$  mit einem Molekül in der asymmetrischen Einheit. Alle Atome besetzen allgemeine Lagen  $4a$  (1). Das Molekül besitzt eine *pseudo-m*-Symmetrie, die durch die unterschiedlichen Substitutionsmuster von C4 und C6 gebrochen wird (vgl. Abbildung 8.1).

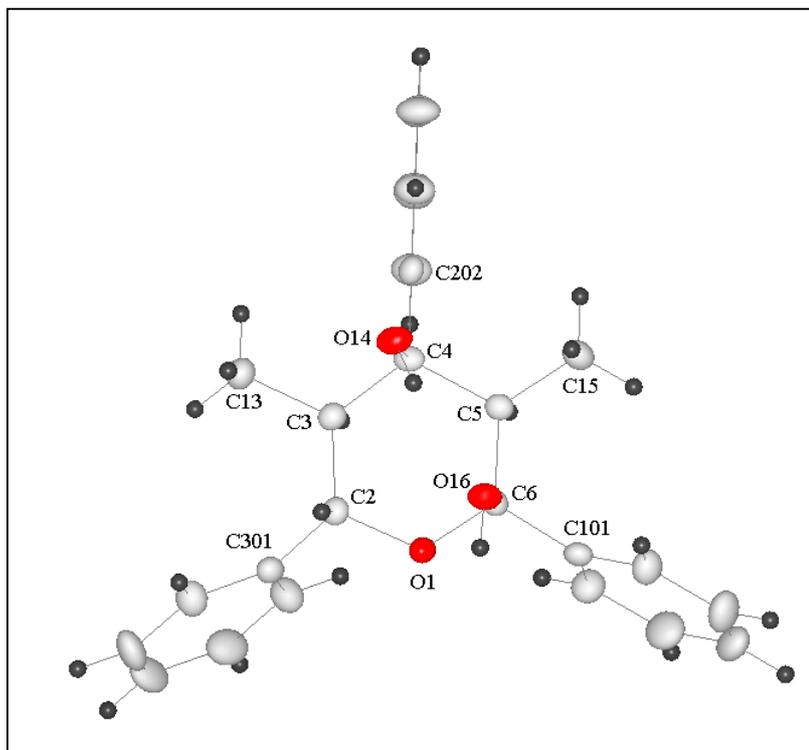


Abbildung 8.1: Molekülstruktur von AP1 (PDF  $\hat{=}$  50%).

Innerhalb der Moleküle werden gewinkelte, mittelstarke H-Brücken mit  $d(\text{O14-H14}\cdots\text{O16}) = 274.9(2)$  ausgebildet (vgl. Abbildung 8.2). Über schwache intermolekulare H-Brücken mit Donor-Akzeptor-Abständen von  $286.5(2) \leq d(\text{O}\cdots\text{O})/\text{pm} \leq 311.2(3)$  (vgl. Tabelle 8.2) werden die Moleküle zu Ketten  ${}^1_{\infty}[\text{C}_{25}\text{H}_{24}\text{O}(\text{OH})_2]$  in  $[100]$  verknüpft, O14 bildet hierbei sowohl intramolekulare als auch intermolekulare H-Brücken (vgl. Abbildung 8.2). Durch das Fehlen weiterer intermolekularer Wechselwirkungen, insbesondere von  $\pi$ - $\pi$ -Stapelwechselwirkungen, resultiert eine *quasi*-hexagonale Stabpackung dieser Ketten in  $(100)$ , die zugleich eine gute räumliche Separation der Phenylsubstituenten ermöglicht (vgl. Abbildung 8.2).

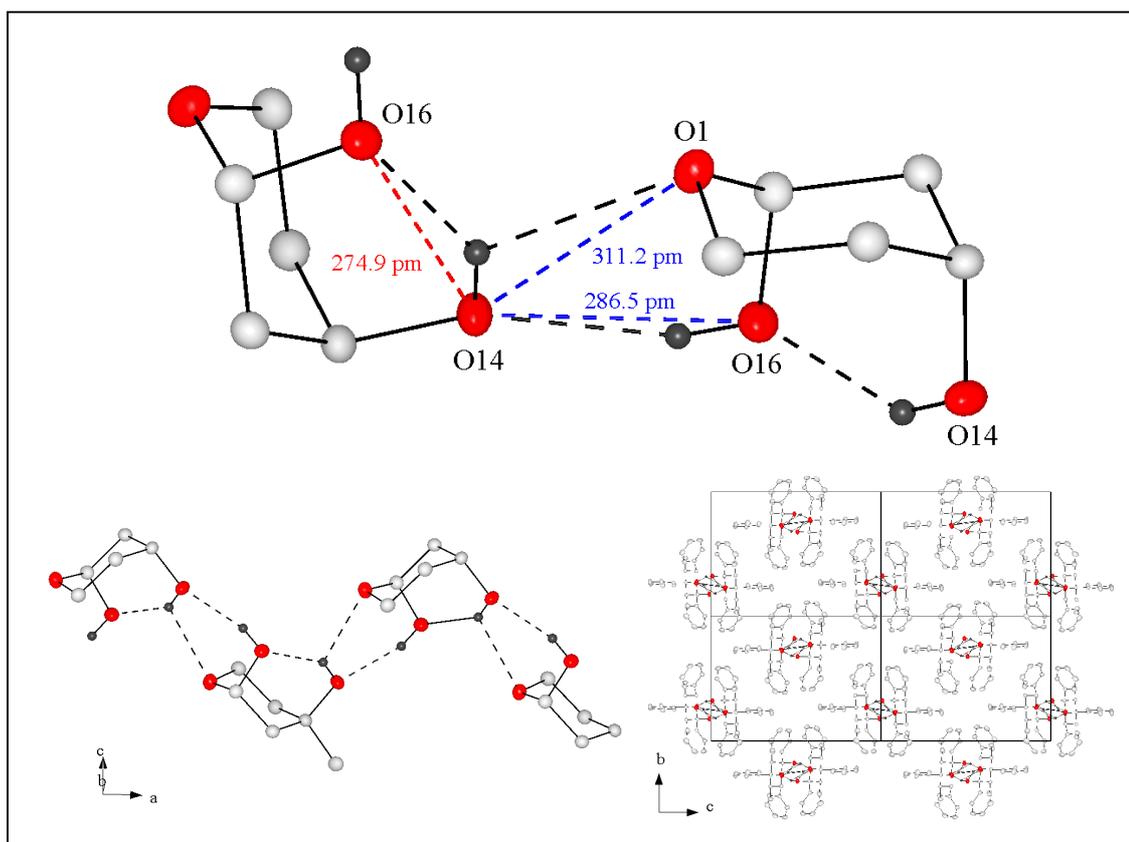


Abbildung 8.2: Intra- (rot) und intermolekulare (blau) H-Brücken in AP1 (oben) und hexagonale Stabpackung (rechts unten) der H-verbrückten  $\infty[\text{C}_{25}\text{H}_{24}\text{O}(\text{OH})_2]$  Ketten (unten links, nur Pyranringe dargestellt, PDF  $\hat{=}$  50%).

## 8.2 Arsen(III)-tris-dithiocarbamate

Die cytotoxischen Eigenschaften von Arsen(III) sowie der Mechanismus der Toxizität aufgrund der Fähigkeit des dreiwertigen Arsens zur Bindung von Protein-Thiolen wie auch der Fähigkeit zur Induktion von Chromosenschäden und der Blockierung der DNA-Reparatur einerseits sowie die Hemmung der Enzymaktivität andererseits sind aktuelle Forschungsschwerpunkte in der bioanorganischen Chemie [157 - 163]. Die Strukturchemie von anorganischen bzw. organometallischen 1,1-Dithiolatkomplexen (dithiophosphate,-carbamate etc.) bzw. Xanthaten dreiwertiger Pentele wird seit etwa 20 Jahren intensiv untersucht [164 - 169]. Biotechnisch sind derartige Dithiocarbamate aufgrund der Verwendung als Fungizide, Herbizide oder Vulkanisationsbeschleuniger von Interesse [162]. Die strukturellen Unterschiede und Besonderheiten dieser Moleküle sind bemerkenswert und variieren

zwischen monomer, assoziierten supramolekularen Dimeren oder auch Polymeren [163]. 1,1-Dithiolate chelatisieren in vielfältiger Weise. So werden mitunter monodentale, *iso-/aniso-*bidentale aber auch verbrückende Konfigurationen gefunden, deren genaue Ursachen nicht immer eindeutig sind. Die Molekülgeometrie wird hierbei häufig vom lone-pair beeinflusst, welches stereochemisch aktiv oder inaktiv sein kann, oder durch die Natur der an das Metallzentrum gebundenen bzw. assoziierten Gruppen und/oder dem 1,1-Dithiolatliganden bestimmt [163]. Die Zahl bisher bekannter Strukturen ist nur sehr gering. Dies gilt insbesondere für Tris-dialkyldithiocarbamate, von denen bisher nur das Arsen(III)-tris-diethyldithiocarbamat 1967 erstmalig charakterisiert wurde [168]. Die in der Arsen(III)-Analytik eingesetzten Tris-dithiocarbamate sind bisher nur pulverröntgenographisch charakterisiert. Eine mögliche Ursache hierfür könnte in der Oxydationsempfindlichkeit bzw. Disproportionierungstendenz dieser Verbindungen liegen. Im Rahmen systematischer Untersuchungen an alkyl-/aryl- substituierten Dithiocarbamaten bezüglich deren Charakterisierung und der Analyse möglicher Korrelationen von Chemismus des organischen Rests mit den elementspezifischen Wiederfindungsraten in der ICP-AAS [170] konnten u.a. Komplexe von Dibutyldithiocarbamat und Dibenzoyldithiocarbamat (vgl. Abbildung 8.3) dargestellt werden.

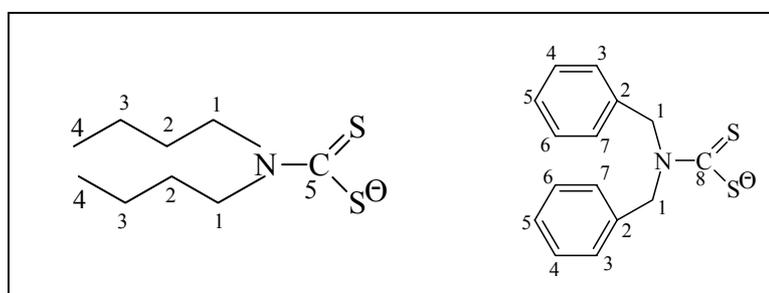


Abbildung 8.3: Dibutyldithiocarbamat- (links) und Dibenzoyldithiocarbamatligand (rechts) zur Komplexierung von Arsen(III).

### 8.2.1 Kristallstrukturanalyse

Zur Bestimmung der Einkristallstruktur der von S. Uttich zur Verfügung gestellten Einkristalle von Arsen(III)-tris-dibutyldithiocarbamat (Dbudtc) und Arsen(III)-tris-dibenzoyldithiocarbamat (Dbedtc) wurden nach polarisationsmikroskopischen Voruntersuchungen geeignete Einkristalle der Abmessungen  $0.25 \cdot 0.2 \cdot 0.18$  mm (Dbudtc, gelbfarben) bzw.  $0.23 \cdot 0.19 \cdot 0.16$  mm (Dbedtc, transparent) ausgewählt und zur Minimierung thermischer Auslenkungen bei  $T = 173$  K gemessen. Die Streuintensitäten wurden auf einem STOE-IPDS-

Einkristall-Diffraktometer (MoK $\alpha$ -Strahlung,  $\lambda = 0.71073 \text{ \AA}$ ) bis  $2\Theta = 56.16^\circ$  (Dbudtc) bzw.  $2\Theta = 63.82^\circ$  (Dbedtc) ( $\Delta\phi$ -Inkrement  $1.5^\circ$ , 241 bzw. 130 Aufnahmen) im Oszillationsmodus bestimmt. Nach Datenreduktion und numerischer Absorptionskorrektur auf Basis symmetrie-äquivalenter Reflexe und geeigneter Kristallflächenbeschreibung wurden die Strukturen mit direkten Methoden gelöst. Die Verfeinerung erfolgte unter Verwendung von Atomformfaktoren für neutrale Atome über sukzessive Fourier-Synthesen nach der Methode der kleinsten Fehlerquadrate (volle Matrix). Nach Einführung anisotroper Auslenkungsparameter für die Schweratome wurden alle H-Atome aus Differenz-Fourier-Karten lokalisiert und mit geometrischen Vorgaben (AFIX-Restraints) in die Verfeinerung aufgenommen.

Die Messparameter und das Ergebnis des letzten Verfeinerungszyklus sind in Tabelle 8.3 aufgeführt, die wesentlichen intra- und intermolekularen Abstände sind in den Tabellen 8.4 und 8.5 zusammengefasst. Lage- und äquivalent isotrope Auslenkungsparameter sowie die anisotropen Auslenkungsparameter sind im Anhang, Tabellen 11.43 bis 11.46 wiedergegeben.

Tabelle 8.3: Mess- und ausgewählte Verfeinerungsparameter von Dbudtc und Dbedtc

Name, Pearson-Symbol	Arsen(III)-tris-dibutyl-dithiocarbamat, <i>a</i> P182	Arsen(III)-tris-dibenzyl-dithiocarbamat, <i>a</i> P194
Summenformel	AsC <sub>36</sub> H <sub>30</sub> N <sub>3</sub> S <sub>6</sub>	AsC <sub>45</sub> H <sub>42</sub> N <sub>3</sub> S <sub>6</sub>
Molmasse /g mol <sup>-1</sup>	818.09	892.10
Temperatur /K		173
Wellenlänge /pm		71.073
Gerät, Scan-Art	STOE-IPDS, $\phi$ -Scan (Oszillationsmodus)	
Zahl der Bilder, $\phi$ -Inkrement/ $^\circ$	241, 1.5	130, 1.5
Kristallsystem, Raumgruppe	triklin, $P\bar{1}$	
Gitterkonstanten /pm	a = 106.92(2), $\alpha = 71.11(3)$ b = 118.65(2), $\beta = 75.80(3)$ c = 156.62(3), $\gamma = 89.08(3)$	a = 97.88(2), $\alpha = 93.55(3)$ b = 129.55(3), $\beta = 98.74(3)$ c = 169.36(3), $\gamma = 105.05(2)$
Zellvolumen /nm <sup>3</sup>	1.8181(6)	2.0382(3)
Z, röntgen. Dichte /M·gm <sup>-3</sup>	2, 1.41	2, 1.454
Absorptionskoeffizient /mm <sup>-1</sup>	1.31	1.18
F(000)	792	924
Kristallgröße	0.25 · 0.2 · 0.18	0.23 · 0.19 · 0.16
Messbereich ( $\Theta$ ) / $^\circ$	2.56 - 28.08	3.09 - 31.91
Messbereich (H)	-14 ≤ h ≤ 14, -15 ≤ k ≤ 15, -20 ≤ l ≤ 20	-14 ≤ h ≤ 14, -19 ≤ k ≤ 19, -24 ≤ l ≤ 24
Reflexe gemessen / unique / signifikant	31996 / 8036 / 4631	26174 / 12406 / 7323

Fortsetzung Tabelle 8.3:

$R_{\text{int.}}, R_{\sigma}$	0.0649, 0.1067	0.0649, 0.1061
Vollständigkeit	91.1%	88.4%
Reflexe / Restraints / Parameter	31996 / 0 / 344	26174 / 0 / 497
Absorptionskorrektur	numerisch	numerisch
$S(F^2)$	0.898	0.866
Gütefaktoren (beob.)	$R1 = 0.0454, wR2 = 0.078$	$R1 = 0.0423, wR2 = 0.0953$
Gütefaktoren (gem.)	$R1 = 0.1016, wR2 = 0.1123$	$R1 = 0.0844, wR2 = 0.0980$
$\Delta\rho_{\text{min.}}, \Delta\rho_{\text{max.}} / 10^{-6} \text{e pm}^{-3}$	-0.58(3), 1.03(3)	-0.85(2), 0.52(2)

Tabelle 8.4: Ausgewählte Bindungsabstände /pm und –winkel /° von Dbudtc

<b>AsS<sub>6</sub>-Metaprismen :</b>			
As-S-Abstände:		As...S-Abstände:	
As-S(1)	233.13(12)	As-S(2)	293.45(0)
As-S(3)	234.79(11)	As-S(4)	287.61(1)
As-S(5)	233.31(10)	As-S(6)	281.45(1)
S(1)-C(1)	176.7(3)	N(1)-C(1)	131.8(3)
S(2)-C(1)	170.2(3)	N(1)-C(11)	148.1(5)
S(3)-C(2)	175.8(2)	N(1)-C(21)	147.3(4)
S(4)-C(2)	169.4(3)	N(2)-C(2)	133.9(4)
S(5)-C(3)	176.6(3)	N(2)-C(31)	147.4(4)
S(6)-C(3)	169.2(3)	N(2)-C(41)	147.4(4)
		N(3)-C(3)	131.8(4)
		N(3)-C(51)	147.3(4)
		N(3)-C(61)	148.7(5)
<b>Methyl(en)-gruppen:</b>			
C-H-Abstände:		C-C/C=C-Abstände :	
-CH <sub>2</sub> -	97.00(9)	C-C	145.2(8)-153.0(18)
-CH <sub>3</sub>	96.00(9)		
<b>Bindungswinkel:</b>			
S(3)-As-S(5)	89.70(1)	S(2)-C(1)-S(1)	118.13(2)
S(2)-As-S(4)	113.61(7)	S(4)-C(2)-S(3)	119.14(3)
S(3)-As-S(1)	89.49(2)	S(6)-C(3)-S(5)	117.97(4)
S(4)-As-S(6)	110.30(2)		
S(5)-As-S(1)	88.56(1)		
S(6)-As-S(2)	102.67(2)		

Fortsetzung Tabelle 8.4 :

Symmetrieoperatoren: 1)  $-x+1, -y+1, -z+2$  2)  $x, y-1, z$  3)  $x, y+1, z$   
4)  $-x+2, -y+2, -z+1$

Tabelle 8.5: Ausgewählte Bindungsabstände /pm und -winkel /° von Dbdctc

<b>AsS<sub>6</sub>-trigonale Antiprismen :</b>			
<b>As-S-Abstände:</b>		<b>As...S-Abstände:</b>	
As-S(1)	239.30(9)	As-S(2)	286.54(8)
As-S(3)	231.76(9)	As-S(4)	277.12(9)
As-S(5)	233.79(1)	As-S(6)	279.93(9)
<b>S<sub>2</sub>-C-N-Gruppen:</b>			
S(1)-C(1)	175.6(3)	N(1)-C(1)	133.5(3)
S(2)-C(1)	168.2(3)	N(1)-C(11)	145.9(3)
S(3)-C(2)	175.4(2)	N(1)-C(21)	147.2(3)
S(4)-C(2)	167.4(3)	N(2)-C(2)	131.3(3)
S(5)-C(3)	174.0(2)	N(2)-C(31)	146.6(3)
S(6)-C(3)	167.9(3)	N(2)-C(41)	148.1(3)
		N(3)-C(3)	133.0(3)
		N(3)-C(51)	146.0(4)
		N(3)-C(61)	147.3(3)
<b>Phenyl-/Methyl(en)-gruppen:</b>			
<b>C-H-Abstände:</b>		<b>C-C/C=C-Abstände :</b>	
-CH <sub>2</sub> -	97.00(9)	C-C	146.61(5)-151.41(1)
-CH <sub>3</sub>	93.00(9)	C=C	135.22(5)-139.72(4)
<b>Bindungswinkel:</b>			
S(3)-As-S(5)	89.39(4)	S(2)-C(1)-S(1)	119.16(1)
S(2)-As-S(4)	109.00(2)	S(4)-C(2)-S(3)	118.30(1)
S(3)-As-S(1)	87.17(3)	S(6)-C(3)-S(5)	118.38(1)
S(4)-As-S(6)	111.61(2)		
S(5)-As-S(1)	88.56(1)		
S(6)-As-S(2)	99.95(1)		
Symmetrieoperatoren: 1) $-x+1, -y+1, -z+2$ 2) $x, y-1, z$ 3) $x, y+1, z$ 4) $-x+2, -y+2, -z+1$			

### 8.2.2 Diskussion

Die Verbindungen Arsen(III)-tris-dibutyl-dithiobarmat (*a*P182, *Z*=2), im folgenden Dbudtc genannt, und Arsen(III)-tris-dibenzyl-dithiobarmat (*a*P194, *Z*=2), Dbdctc, kristallisieren jeweils triklin in der Raumgruppe  $P\bar{1}$ . Alle Atome besetzen allgemeine Lagen  $2i$  (1), die

asymmetrische Einheit enthält jeweils eine Formeleinheit. Die Verbindungen kristallisieren in einer Molekülstruktur (vgl. Abbildungen 8.5 und 8.6), bei der das Zentralion  $\text{As}^{3+}$  von drei *aniso*-bidentalen Dialkyl-/Diaryl-dithiocarbamatliganden *quasi*-chelatförmig komplexiert wird (siehe Abbildung 8.4).

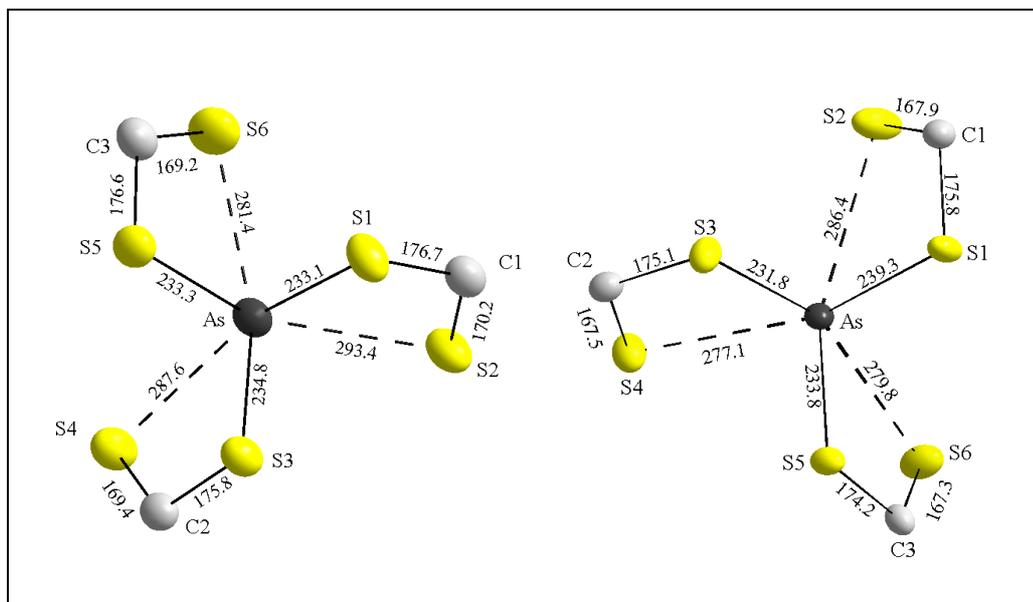


Abbildung 8.4: *Aniso*-bidentale Chelatisierung, verzerrt trigonal-antiprismatische Umgebung von Arsen(III) in Dbudtc (links) und metaprismatische Umgebung in Dbedtc (rechts) durch den funktionellen Dithio-Gruppenteil der Dithiocarbamatliganden mit Blick in Richtung des lone-pairs (koordinative As-S-Bindungen gestrichelt gekennzeichnet, PDF  $\hat{=}$  50%, Abstände in pm).

Das Zentralion ist in beiden Verbindungen trigonal-pyramidal ( $\Psi$ -Tetraeder) koordiniert, und zwar durch drei As-S-Bindungen (As-S1, As-S3, As-S5) mit Abständen von  $233.13(12) \leq d(\text{As-S})/\text{pm} \leq 234.79(11)$  (Dbudtc) bzw.  $231.76(9) \leq d(\text{As-S})/\text{pm} \leq 239.30(9)$  (Dbedtc). Die zugehörigen Winkel sind  $88.56(1) \leq \angle(\text{S-As-S})/^\circ \leq 89.70(1)$  (Dbudtc) bzw.  $88.56(4) \leq \angle(\text{S-As-S})/^\circ \leq 89.39(4)$  (Dbedtc). Darüber hinaus liegen noch drei weitere koordinative As-S-Bindungen im Molekül vor, und zwar mit Abständen  $281.45(1) \leq d(\text{As-S})/\text{pm} \leq 293.45(0)$  (Dbudtc) bzw.  $277.12(9) \leq d(\text{As-S})/\text{pm} \leq 286.54(8)$  (Dbedtc) und Winkeln von  $102.6(1) \leq \angle(\text{S-As-S})/^\circ \leq 113.61(7)$  bzw.  $99.95(1) \leq \angle(\text{S-As-S})/^\circ \leq 111.61(2)$ . Da die Atomabstände deutlich unter der Summe der van der Waals-Radien von Arsen und Schwefel liegen (374 pm) ist hier von schwachen attraktiven Wechselwirkungen auszugehen. Unter

Einbeziehung des lone-pairs sind die resultierenden Polyeder als stark verzerrt, einfach überdachtes trigonales Antiprisma (Dbedtc) bzw. Metaprisma (Dbudtc) zu beschreiben. Diese großen Unterschiede der Bindungslängen bzw. das Auftreten von zwei As-S-Bindungsgruppen deuten, wie bereits bei vielen anderen Dithiolaten der Pentele beobachtet, auf eine hohe stereochemische Aktivität des 4s lone-pairs des Arsen, wobei das lone-pair mit großer Wahrscheinlichkeit entlang der *pseudo*-dreizähligen Achse lokalisiert ist (vgl. Abbildung 8.5). Infolge der Raumbeanspruchung des 4s lone-pairs sind die As-S-Abstände As-S2, As-S4 und As-S6 jeweils etwa 50 pm länger als die entsprechenden Abstände As-S1, As-S3 und As-S5. Diese schwächeren, sekundären Bindungen sind auch anhand der größeren PDF's der Atome S2, S4 und S6 (vgl. Abbildung 8.4) zu erkennen.

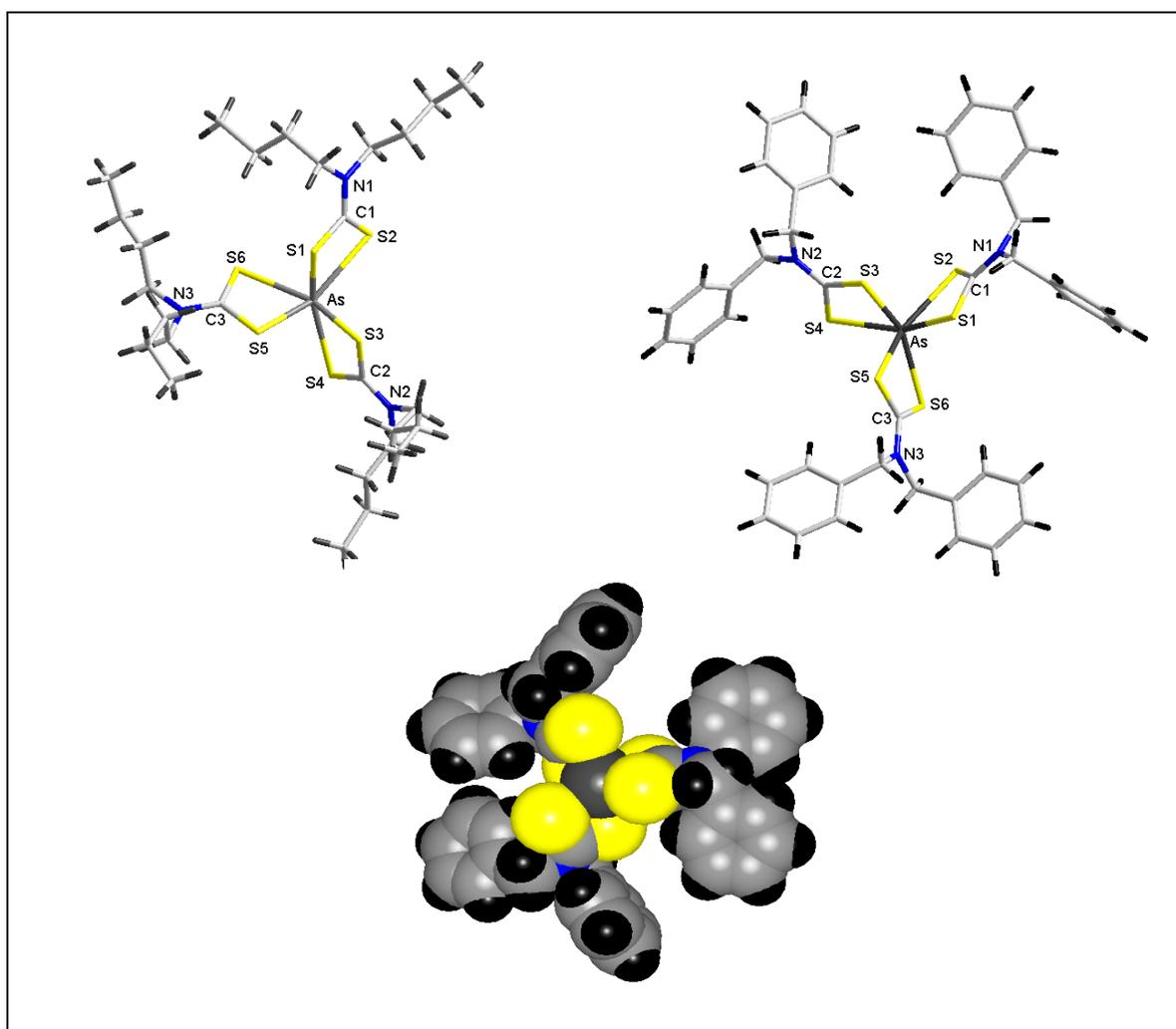


Abbildung 8.5: Molekülstrukturen von Dbudtc (links) und Dbedtc (rechts) in Stabdarstellung. Kalottenmodell von Dbedtc (unten) mit Blick auf die durch das stereochemisch aktive 4s lone-pair aufgeweiteten As-S Bindungen (S2, S4 und S6) bzw. Benzylreste.

Auch die Alkyl- bzw. Phenylreste der Dithiocarbamatliganden werden stark abgestoßen, beim Phenylrest fällt dieser Effekt wegen der vergleichsweise höheren Elektronendichte naturgemäß größer aus. Die röntgenographisch bestimmten C-S-Abstände lassen sich als Folge der asymmetrischen Chelatisierung ebenfalls in zwei Gruppen mit Abständen von  $174.0(2) \leq d(\text{As-S})/\text{pm} \leq 176.7(3)$  (jeweils C1-S1, C2-S3, C3-S5) bzw.  $167.4(3) \leq d(\text{As-S})/\text{pm} \leq 169.4(3)$  (jeweils C1-S2, C2-S4, C3-S6) unterteilen. Die Unterschiede der C-S-Bindungsabständen sind mit den unterschiedlichen As-S-Abständen korreliert, d.h. abnehmende As-S-Abstände führen zu steigenden C-S-Abständen in den einzelnen Dithiocarbamatliganden. Die Dithiocarbamatliganden sind im funktionellen Gruppenteil erwartungsgemäß nahezu planar. Unterschiede treten indes aber bei den terminalen Alkyl-/Arylliganden auf und zwar hinsichtlich der Orientierung (Torsion) zu dieser Ebene. Bei Dbudtc ist die Konformation in zwei Fällen *syn*, im Fall der terminalen Butylreste an N1 *anti*. Dies ist möglicherweise eine Konsequenz der Molekülpackung, in Dbedtc liegen die Benzylreste jeweils in *anti*-Konformation vor. Auffällig ist bei beiden Verbindungen, dass die Abstoßung der organischen Reste und deren entsprechende Torsion um  $\sigma$ -Bindungen unter Aufweitung der S(2)-As-S(4)- und S(4)-As-S(6)-Winkel (vgl. Tabellen 8.4 und 8.5) in der Peripherie des 4s lone-pairs deutlich zu Verzerrungen des Moleküls führt, besonders im Fall von Dbedtc.

Die C-C- bzw. C=C-Abstände (siehe hierzu Tabellen 8.4 und 8.5) zeigen keine Unregelmäßigkeiten. Die mitunter großen anisotropen Auslenkungsparameter einiger C-Atome sind durch Rotation um  $\sigma$ -Bindungen zu erklären und daher nicht ungewöhnlich.

Das Dbedtc-Molekül hat eine *pseudo-m*-Symmetrie, die durch die Torsion der Dibenzylreste schwach gebrochen wird (vgl. Abbildung 8.5). Beide Komplexe bilden eine hexagonale Packung mit antiparalleler Ausrichtung der 4s lone-pairs (siehe Abbildung 8.6).

Abschließend ist als Ergebnis der Strukturanalyse der untersuchten Arsen(III)-dialkyl- bzw. diaryldithiocarbamate festzustellen, dass die beobachteten, stark verzerrten Bindungsgeometrien und damit die *aniso*-bidentale Chelatisierung der Dithiocarbamatgruppen nicht allein, wie häufig diskutiert, eine Folge der stereochemischen Aktivität des 4s lone-pairs ist, sondern möglicherweise auch durch die Molekülpackung (z.B.  $\pi$ - $\pi$ -Stapelwechselwirkungen, antiparallele Ausrichtung molekularer Dipolmomente) bedingt wird.

Eine Korrelation des Chemismus des organischen Rests mit den elementspezifischen Wiederfindungsraten in der ICP-AAS kann aufgrund der wenigen vorliegenden Daten nicht erfolgen.

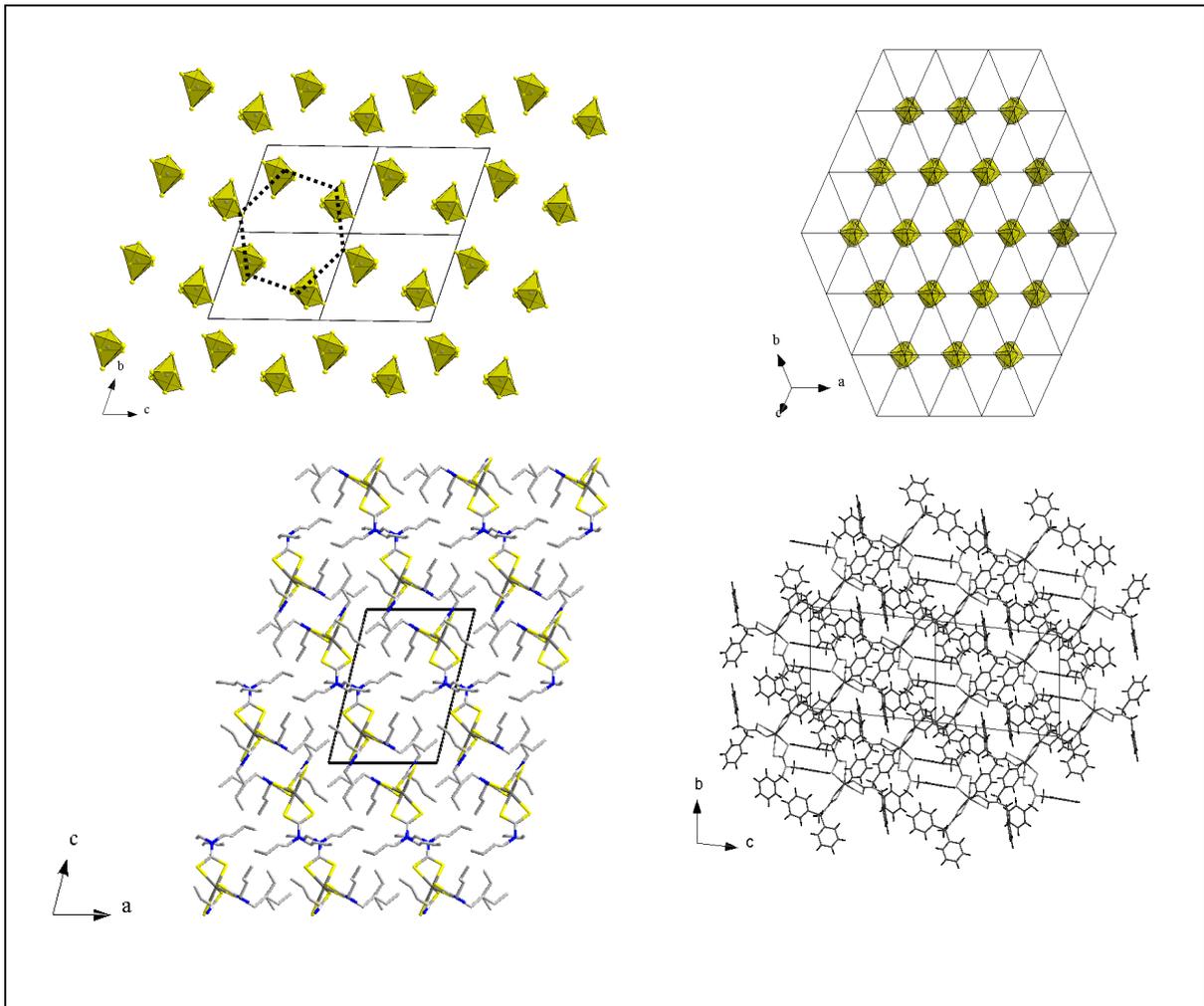


Abbildung 8.6: Hexagonale Packung der Arsen-Dithiocarbamateinheiten (AsS<sub>6</sub>-Polyeder gelb dargestellt) von Dbudtc (links oben, Blick in [100]) und Dbedtc (rechts oben, Blick in  $[\bar{1}\bar{1}\bar{1}]$ ) sowie Molekülpackung von Dbudtc (links unten) und Dbedtc (rechts unten), jeweils in Stabdarstellung.

## 9 Zusammenfassung

Die vorliegende Arbeit befasst sich mit der Synthese und Charakterisierung, der Strukturchemie sowie dem Entwässerungsverhalten von *quasi*-binären, -ternären, und -quaternären Oxoselenaten(IV) ein- und zweiwertiger Metalle. Die meisten der im Rahmen dieser Arbeit beschriebenen 18 neuen neutralen und sauren Oxoselenate(IV) konnten mit einem in eigenen Vorarbeiten modifizierten Gradientenverfahren durch Kristallisation aus wässrigen Lösungen erhalten werden. Der Untersuchung der Variation der Syntheseparameter und des Chemismus bzw. der Ionenstärken der Trennschichtmaterialien kam dabei eine besondere Bedeutung zu. Acht der hier vorgestellten Oxoselenate(IV) kristallisieren in jeweils neuen Strukturtypen, fünf Verbindungen sind isotyp zu bekannten Strukturen und fünf weitere Verbindungen sind Vertreter der erstmals dargestellten und charakterisierten Verbindungen des  $KM^{II}(HSeO_3)_3$ -Typs mit  $M^{II} = Mg, Mn, Co, Ni, Zn$ . In Zusammenarbeit mit den Arbeitsgruppen von Prof. Dr. M. Schmittel, Prof. Dr. B. Wencławiak sowie Frau Dr. V. Koleva, Universität Sofia, wurden die Kristallstrukturen eines enantiomerenreinen Dominoaldol-Reaktionsprodukts, von zwei Arsen(III)-dithiocarbamaten und von Mangan(II)acetat-dihydrat bestimmt.

Zur Charakterisierung der Verbindungen wurden rasterelektronenmikroskopische (Mikroskopie, EDX und WDX), schwingungs- (IR und Raman, auch teildeuterierter Proben), impedanz- und remissionsspektroskopische, röntgenographische (Einkristallstrukturanalyse und Pulverdiffraktometrie), thermoanalytische (DSC- und TG/DTA) und magnetische Untersuchungen durchgeführt.

Wegen der vergleichsweise kurzen Kristallisationszeiten, der Variierbarkeit und Kontrolle der Syntheseparameter und des einfachen Aufbaus eröffnet das weiterentwickelte Gradientenverfahren einen leichteren Zugang zu den Verbindungen der o.g. sowie möglicherweise auch anderer Oxosalzsysteme als die normalerweise für die Synthese derartiger Verbindungen eingesetzten Kristallisationsverfahren. Außer gemischt-kationischen Verbindungen, wie z.B.  $Ca_3Zn(SeO_3)_4$ , konnten auf diese Weise gezielt auch gemischt-anionische Verbindungen, wie z.B.  $K_2Co(HSeO_3)_2Cl_2 \cdot 2H_2O$ , erhalten werden.

$Li_2SeO_3 \cdot \frac{3}{4}H_2O$  (mC132) ist das erste einkristallin dargestellte und strukturchemisch charakterisierte Lithiumoxoselenat(IV)-hydrat. Die Struktur enthält  $LiO_4$ -Tetraeder, die zu cyclischen, metasilikat-analogen, trimeren Baugruppen  $[Li_3O_9]$ , über Ecken und Kanten verknüpfte *pseudo*-Zweierketten  $^1[Li_8O_{20}]$  in  $[001]$  bilden, die ihrerseits über Selen zu Schichten  $^2[Li_4Se_4O_{14}]$  parallel  $(100)$  verbrückt sind. Die Struktur wird über „freie“ Kristallwasser-

moleküle trigonal-planar konfigurierter Sauerstoffatome H-verbrückt. Die O-Atome zeigen die für diese Konfiguration typische Auslenkungsanomalie der Wahrscheinlichkeitsdichtefunktion senkrecht zur H-Brückenebene. Damit konnte die „strukturelle Instabilität“ von Kristallwassermolekülen erstmals auch für ein sehr kleines, niedriggeladenes Kation nachgewiesen werden. Neu ist auch die tetraedrische 0D Anionenteilstruktur  ${}^0_{\infty}[(\text{SeO}_3)_4(\text{H}_2\text{O})_3]$  von  $\text{Li}_2\text{SeO}_3 \cdot \frac{3}{4}\text{H}_2\text{O}$ .

Die Kristallstruktur von  $\alpha\text{-MnSeO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  (mP44,  $P2_1/c$ ) ist eng mit der Kristallstruktur des im  $\text{ZnSeO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ -Typ kristallisierenden  $\beta\text{-MnSeO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  (mP44,  $P2_1/n$ ) verwandt. Beide Verbindungen enthalten die gleichen Dimere  $\text{Mn}_2\text{O}_{2/2}\text{O}_{4/1}(\text{H}_2\text{O})_{4/1}$ , die jedoch unterschiedlich zueinander orientiert sind. Dies führt zu unterschiedlichen H-Brückennetzwerken und demzufolge zu Anionenteilstrukturen unterschiedlicher Dimensionalität. So werden in  $\alpha\text{-MnSeO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  Schichten  ${}^2_{\infty}[\text{SeO}_3(\text{H}_2\text{O})_2]$  parallel (100) mit 12-gliedrigen Ringen beobachtet, während in  $\beta\text{-MnSeO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  Ketten  ${}^1_{\infty}[\text{SeO}_3(\text{H}_2\text{O})_2]$  mit 12- und 20-gliedrigen Ringen in [100] gebildet werden.

$\alpha\text{-MnSeO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  entwässert z.T. *in situ* zu  $\text{MnSeO}_3 \cdot \frac{3}{4}\text{H}_2\text{O}$  (mP58),  $\text{CdSeO}_3 \cdot \frac{3}{4}\text{H}_2\text{O}$ -Typ. Die Kristallstruktur von  $\text{MnSeO}_3 \cdot \frac{3}{4}\text{H}_2\text{O}$  ist aus *quasi*-komplementären in [010] orientierten zick-zack-Strängen  ${}^1_{\infty}[\text{Mn}_2\text{O}_{4/2}\text{O}_{2/1}(\text{H}_2\text{O})_{2/1}]$  bzw.  ${}^1_{\infty}[\text{Mn}_2\text{O}_{4/2}\text{O}_{3/1}(\text{H}_2\text{O})_{1/1}]$  aufgebaut, die über Oxoselenat(IV)-Anionen und H-Brücken zu Schichten  ${}^2_{\infty}[\text{Mn}_4(\text{SeO}_3)_3(\text{H}_2\text{O})_3]$  parallel (101) miteinander verknüpft sind. Zwischen den Schichten treten starke bis mittelstarke H-Brücken mit Donor-Akzeptor-Abständen von  $257.2(4) \leq d(\text{O} \cdots \text{O})/\text{pm} \leq 272.8(3)$  auf. Die negative Curie-Temperatur „ $\Theta = -19.98 \text{ K}$ “ dieser bei Raumtemperatur paramagnetischen Substanz deutet auf eine antiferromagnetische Kopplung (Superaustausch) bei Temperaturen deutlich unterhalb 78 K.

$\text{SrSeO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$  (mP32) kristallisiert im  $\text{CaSeO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ -Typ mit Schichten  $[\text{SrSeO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}]$  parallel (100). Die Schichten sind über mittelstarke Wasserstoffbrücken unter Bildung 12-gliedriger Ringe  ${}^0_{\infty}[(\text{SeO}_3)(\text{H}_2\text{O})]$  verknüpft. Die  $\text{Sr}^{2+}$ -koordinierten, trigonal-planar konfigurierten Kristallwassermoleküle sind, entgegen der Erwartung, „strukturell instabil“.

$\text{K}_2\text{Zn}_3(\text{SeO}_3)_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  (aP54) kristallisiert in einer Kanalstruktur aus *quasi*-hexagonalen  $\text{K}_6\text{O}_{24/1}\text{O}_{12/2}(\text{H}_2\text{O})_{6/2}$ -Waben parallel (111) deren Kanäle mit Durchmessern von 310 bis 360 pm durch die Selenatome der paarweise antiparallel angeordneten Oxoselenat(IV)-Anionen begrenzt sind. Die Oxoselenat(IV)-Anionen und Kristallwassermoleküle bilden verzweigte Ketten  ${}^1_{\infty}[\text{Se}_2\text{O}_6(\text{H}_2\text{O})_2]$  entlang [100], die zu wechselwirkungsfreien  ${}^1_{\infty}[\text{Se}_2\text{O}_6(\text{H}_2\text{O})_2]$ -Doppelketten säulenartig *quasi*-hexagonal in (100) gepackt sind.

$K_2Zn_3(SeO_3)_4$  (mC84) kann sowohl durch *in situ* Entwässerung von  $K_2Zn_3(SeO_3)_4 \cdot 2H_2O$  als auch durch Reagenzglasdiffusion bei 279 K dargestellt werden. Die  $M^I$ - und  $M^{II}$ -Kationenteilstrukturen beider Verbindungen sind separiert. Die Hexagonnetze in der  $K^+$ -Kationenteilstruktur von  $K_2Zn_3(SeO_3)_4$  können im Sinne einer rekonstruktiven Phasenumwandlung aus der durch Kristallwassermoleküle zu einem Oktagonnetz aufgeweiteten  $K^+$ -Kationenteilstruktur von  $K_2Zn_3(SeO_3)_4 \cdot 2H_2O$  abgeleitet werden.

Der erstmalig im Rahmen dieser Arbeit durchgeführten, systematischen Analyse der (oxoverbrückten) Kationenteilstrukturen der Verbindungen des Typs  $M_{2x}^I M_y^{II} (XO_3)_{x+y} \cdot nH_2O$  mit  $M^I = Li, Na, K$ ;  $M^{II} =$  Erdalkali- bzw. zweiwertiges Übergangsmetall;  $X = S, Se$  und  $Te$  zufolge bevorzugen  $Na^+$  und  $K^+$  hohe,  $Li^+$  niedrige Dimensionalitäten der (oxoverbrückten) Kationenteilstruktur. Eine Sonderstellung zeigen dabei die Kaliumoxoselenate(IV) und -oxotellurate(IV), die ausschließlich 2D und 3D bzw. ausschließlich 3D Kationenteilstrukturen ausbilden. Für die Verbindungen des Typs  $K_2M_y^{II}(SeO_3)_{y+1}$  wurde eine Separation der Kationenteilstrukturen beobachtet, wobei die Dimensionalität der in die hexagonalen Schichten des  $K^+$ -Teilgitters eingelagerten  $M^{II}$ -Kationenteilstrukturen dem stöchiometrischen Koeffizienten  $x$  der  $M^{II}$ -Spezies entspricht. Dies und die häufig zu beobachtende Separation der  $M^I$ - und  $M^{II}$ -Kationenteilstrukturen, konnte auf die Minimierung der Grenzfläche zwischen Kationenoxopolyedern mit inkompatiblen geometrischen Präferenzen zurückgeführt werden. Liegen darüber hinaus zwei unterschiedliche  $M^I$ -Kationen vor, wie im Fall des ersten *quasi*-quintenären Oxoselenat(IV)-hydrats  $NaKZn_3(SeO_3)_4 \cdot H_2O$  (aP48), so ist zusätzlich eine Separation der  $M^I$ -Kationenteilstrukturen zu beobachten.  $NaKZn_3(SeO_3)_4 \cdot H_2O$  (aP48) kann aufgrund struktureller Analogien als Bindeglied zwischen den Verbindungen der Typen  $K_{2x}^I Zn_y^{II} (SeO_3)_{x+y} \cdot nH_2O$  und  $Na_{2x}^I Zn^{II} (SeO_3)_{x+y} \cdot nH_2O$  verstanden werden.

Detaillierte strukturanalytische Untersuchungen der bisher nicht gänzlich geklärten Ursache der 2D Auslenkungsanomalie eines der drei kristallographisch unabhängigen Kristallwassermoleküle von  $Na_2Zn_2(SeO_3)_3 \cdot 3H_2O$  deuten auf die Superposition zweier orthogonaler Auslenkungsanomalien infolge eines simultanen dynamischen Reorientierungsprozesses aufgrund des Vorliegens nur eines H-Brücken-Akzeptors.

Die im Rahmen dieser Arbeit beobachteten 1D Auslenkungsanomalien trigonal-planar konfigurierter Kristallwassermoleküle bei großen, niedrig geladenen Kationen wie  $Na^+$  und  $K^+$  schließt das Polarisationsvermögen kleiner, hochgeladener Kationen als einzige Ursache dieser als „strukturelle Kristallwassermolekül-Instabilität“ bekannte Anomalie aus. Insbesondere die Beobachtung der 2D Anomalie des *quasi*-linear konfigurierten Kristallwasser-

moleküls von  $\text{Na}_2\text{Zn}_2(\text{SeO}_3)_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  legt den maßgeblichen Einfluss geometrischer Effekte nahe.

Die zur Klasse der Apatite homöotype Verbindung  $K_3\text{Ca}_3(\text{SeO}_3)(\text{CO}_3)_3\text{Cl}$  (hP46) kristallisiert azentrisch, polar in der Raumgruppe  $P6_3$  und ist das erste Oxoselenat(IV)-chlorid mit in die hexagonalen Kanäle des 3D Netzwerks  ${}^3[\text{CaO}_{6/3}\text{O}_{2/1}]$  eingelagerten,  $\text{ZrI}_3$ -analogen Ketten  ${}^1[\text{ClK}_3]$  aus flächenverknüpften Oktaedern.

$\text{KCd}_2(\text{SeO}_3)_2\text{Cl} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  (mC72) kristallisiert ebenfalls azentrisch, in der Raumgruppe  $Cc$ . Diese Verbindung weist eine komplexe 3D Struktur auf, in der die Kristallwassermoleküle sowie Chlorid-Anionen gemeinsam mit den Oxoselenat(IV)-Anionen eine 1D Anionenteilstruktur aus verzweigten, mäanderförmigen Ketten  ${}^1[\text{Se}_2\text{O}_6(\text{H}_2\text{O})_2\text{Cl}]$  bilden.

Im Rahmen weiterführender Untersuchungen konnten erstmals saure *quasi*-ternäre und *quasi*-quaternäre bzw. gemischt-anionische Oxoselenate(IV)-hydrate dargestellt und charakterisiert werden. Die isotypen Verbindungen des Typs  $\text{KM}^{\text{II}}(\text{HSeO}_3)_3$  mit  $\text{M}^{\text{II}} = \text{Mg}, \text{Mn}, \text{Co}, \text{Ni}, \text{Zn}$  (mP68) zeigen die für saure Verbindungen mit trigonal-pyramidalen Oxoanionen typischen, cyclooktanartigen Dimere (R(CO)). Das Auftreten eines AB-Bandensystems im Bereich der OH-Streckschwingungen der Hydroxylgruppen steht im Einklang mit den röntgenographisch beobachteten H-Brücken-Donor-Akzeptorabständen von 264.0(1) pm bis 266.4(1) pm.

Die Kationenoxopolyeder von  $\text{K}_2\text{Co}(\text{HSeO}_3)_2\text{Cl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  (mP42) bilden Schichten  ${}^2[\text{K}_2\text{Co}(\text{SeO}_2\text{OH})_2\text{Cl}_2]$  parallel (100), die über in 1',5'-Position durch die Gruppierung  $\text{H}_2\text{O} \cdots \text{Cl}$  verzweigte cyclooktanartige Dimere  ${}^0[(\text{SeO}_2\text{OH})_2(\text{H}_2\text{O})_2\text{Cl}_2]$  verknüpft werden.

$\text{Li}_2\text{Co}^{\text{II}}\text{Co}^{\text{III}}(\text{HSeO}_3)_4\text{Cl}_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$  (aP57) ist das erste Oxochalkogenat(IV) in dem gleichzeitig Kobalt(II)- und Kobalt(III)-Kationen nebeneinander vorliegen. Darüber hinaus wurde in dieser Verbindung erstmals die oktaedrische Koordination eines  $\text{Cl}^-$ -Anions durch sechs Kristallwassermoleküle beobachtet.

Die Analyse der H-verbrückten Anionenteilstrukturen der im System  $\text{M}_2^{\text{I}}\text{O}-\text{M}^{\text{II}}\text{O}-\text{XO}_2-\text{H}_2\text{O}$  mit  $\text{X} = \text{S}, \text{Se}, \text{Te}$  kristallisierenden neutralen und basischen Verbindungen zeigt die schon bei den sauren Salzen nachgewiesene Häufung von 0D und 1D H-Brückennetzwerken. Diese Häufung kann auf das Vorliegen niederdimensionaler Baugruppen zurückgeführt werden. Während jedoch bei den sauren Oxoselenaten(IV) vorwiegend cyclische  $[(\text{HSeO}_3)_2]^{2-}$ -Dimere als kleinste strukturelle Baugruppen auftreten, werden bei den neutralen und basischen Oxochalkogenaten(IV) primär cyclische Tetramere der Form  $[(\text{SeO}_3)_2(\text{H}_2\text{O})_2]^{4-}$  gebildet. Mit steigendem Kristallwassergehalt aggregieren diese cyclischen Baugruppen zu ausgedehnten

Netzwerken mit zunehmend steigender Verknüpfung bis hin zu komplexen 3D Anionenteilstrukturen. Die geringe Zahl azentrischer Kristallstrukturen in diesem System konnte auf die Vermeidung repulsiver Dipol-Dipol-Wechselwirkungen zwischen den H-verbrückten dipolaren Spezies  $XO_3^{2-}$  mit  $X = S, Se, Te$  und mit den Kristallwassermolekülen zurückgeführt werden.

Die oben genannten gemischt-kationischen Verbindungen scheinen also nach den Ergebnissen der systematischen Analyse der Kationen- und Anionenteilstrukturen für den Einsatz als neue Funktionsmaterialien mit materialwissenschaftlichen Eigenschaften wie Ionen-/Protonenleitung oder nicht-linear optischen bzw. dielektrischen Eigenschaften ungeeignet. Die systematische Darstellung und Charakterisierung azentrischer, gemischt-anionischer Verbindungen im System  $M_2^I O - M^{II} O - SeO_2 - H_2O$  könnte dagegen den Zugang zu neuen anorganischen Funktionsmaterialien ermöglichen.

Des weiteren könnten die im Rahmen dieser Arbeit zusammengetragenen und klassifizierten Strukturdaten und das damit abgeleitete Modell der präorganisierten Spezies als Grundlage weiterführender experimenteller und theoretischer Arbeiten zu den komplexen Vorgängen der Keimbildung und Kristallisation in Lösung beitragen.

## 10 Literaturverzeichnis

- [1] R.E. Newnham,  
Structure-Property-Relations, Springer Verlag, Berlin, 1975.
- [2] V.H. Schmidt,  
Ferroelectric Hydrogen Bond Systems,  
In Hydrogen Bond, P. Schuster, G. Zundel, C. Sandorfy (Hrsg.), Vol. III,  
1109-1168, North-Holland Publ. Comp., Amsterdam, 1976.
- [3] Landolt-Börnstein,  
Ferroelectrics and Related Substances,  
In L.-H. Hellwege, A.M. Hellwege (Hrsg.), Group III: Solid State Physics,  
Vol. 16, Subvol. B: Non-Oxides,  
Springer-Verlag, Berlin, New York, Heidelberg, 1982.
- [4] Landolt-Börnstein,  
Ferroelectrics and Related Substances,  
In L.-H. Hellwege, A.M. Hellwege (Hrsg.), Group III, Vol. 29, Subvol.  
b:Piezoelectric, Pyroelectric and Related Constants,  
Springer-Verlag, Berlin, New York, Heidelberg, 1982.
- [5] S. Singh,  
Non-Linear Optical Materials, Eds. R.J. Presley,  
Handbook of Lasers, CRC Press, 489-525, 1974.
- [6] P. Schuster, G. Zundel, C. Sandorfy (Hrsg.),  
The Hydrogen Bond, Vol. I-III,  
North-Holland Publ. Comp., Amsterdam, 1976.
- [7] H. A. Levy, S. W. Peterson,  
Neutron Diffraction of the ferroelectric Modification of Potassium Dihydrogen  
Phosphate,  
*Phys. Rev.* **93** (1954) 1120.
- [8] S. Chomnilpan, R. Liminga, G. Tellgren,  
Absolute atomic arrangement of ferroelectric lithium trihydrogendiselenite,  
*Acta Cryst.* **B35** (1979) 2962.
- [9] R. Liminga, R. Tellgreen,  
A Neutron Diffraction Study of the Ferroelectric State of Deuterated Lithium  
Trihydrogenselenite,  $\text{LiD}_3(\text{SeO}_3)_2$ ,  
*Acta Cryst.* **B38** (1982) 1551.
- [10] V.P.Verma,  
A Review of synthetic, thermoanalytical, IR, Raman and X-Ray Studies on metal  
selenites,  
*Thermochim. Acta*, **327** (1999) 63.
- [11] M. Mierzwa, B. Fugiel, K. Cwikiel,

- The equation-of-state parameters of triglycine sulphate (TGS) ferroelectric for both phases near the critical point,  
*J. Phys. cond. M.* **10** (39) (1998) 8881.
- [12] B. Engelen,  
Zur Strukturchemie von Sulfiten zweiwertiger Metalle,  
Habilitationsschrift, Universität Siegen, 1983.
- [13] G.-M. Kim,  
Tellurite und Tellurithydrate zweiwertiger Metalle,  
Dissertation, Universität-GH Siegen, 1992.
- [14] K.U. Boldt,  
Zur Strukturchemie neutraler und saurer Selenite zweiwertiger Metalle,  
Dissertation, Universität-GH Siegen, 1994.
- [15] K. Unterderweide,  
Starke Wasserstoffbrücken in neutralen und sauren Seleniten zweiwertiger Metalle,  
Dissertation, Universität-GH Siegen, 1995.
- [16] H. Müller,  
Symmetrische und Pseudo-symmetrische Chalkogenite und Chalkogenithydrate zweiwertiger Metalle,  
Dissertation, Universität-GH Siegen, 1997.
- [17] M. Panthöfer,  
Strukturchemische Analogien und Bildungsprinzipien von Oxophosphaten(III), Oxoselenaten(IV) und Oxiodaten(V) sowie von Betainiumtrihalogenaten,  
Dissertation, Universität Siegen, 2001.
- [18] D. Schmitz,  
Synthese, Charakterisierung und Kristallstrukturen ternärer Alkalimetall-Zink-Selenite des Typs  $M^I_x M^{II}_y (SeO_3)_z \cdot nH_2O$  mit  $M^I = Li$  und  $Na$ ,  
Diplomarbeit, Universität-GH Siegen, 1999.
- [19] M. Wagener,  
Darstellung und Charakterisierung *quasi*-ternärer Oxoselenate(IV),  
Staatsexamensarbeit, Universität Siegen, 2001.
- [20] U. Bäumer,  
Darstellung und Charakterisierung von Seleniten zweiwertiger Metalle,  
Staatsexamensarbeit, Universität-GH-Siegen, 1987.
- [21] B. Engelen, K. Boldt, H. Müller, K. Unterderweide,  
Strong hydrogen bonds in  $Ca(HSeO_3)_2 \cdot H_2O$ : Crystal structure and temperature induced formation of ABC bands,  
*J. Mol. Struct.* **436-437** (1997) 247.
- [22] B. Engelen, K. Boldt and K. Unterderweide  
Strong Hydrogen Bonds in Acid Salts, Formation of AB and ABC-Band Systems in Acid Selenites

- in Horizons in Hydrogen Bond Research*, Vilnius University Press, 1995, 9-10.
- [23] K. Unterderweide, B. Engelen, K. Boldt,  
Strong hydrogen bonds in acid selenites:  
Correlation of infrared spectroscopic data and structural data.  
*J. Mol. Struct.* (1994) 322, 233.
- [24] B. Engelen, H. Müller, K. Unterderweide,  
Decomposition of  $\text{Mg}(\text{HseO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  and  $\text{Mg}(\text{HSeO}_3)_2$ , IR spectroscopic and  
thermoanalytical investigations,  
*Polish J. Chem.* **72** (1998) 233.
- [25] K. Boldt, B. Engelen, K. Unterderweide,  
A new acid selenite:  $\text{Mg}(\text{HSeO}_3)_2$ ,  
*Acta Cryst.* **C53** (1997) 666.
- [26] S.S. Stashene, I.V. Yanitskii,  
The  $\text{MgSeO}_3\text{-H}_2\text{SeO}_3\text{-H}_2\text{O}$ -System,  
*Russ. J. Inorg. Chem.* **31** (1986) 602.
- [27] B. Engelen, K. Boldt, K. Unterderweide, U. Bäumer,  
Zur Kenntnis der Hydrate  $\text{M}(\text{HSeO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  ( $\text{M} = \text{Mg}, \text{Co}, \text{Ni}, \text{Zn}$ ). Röntgen-  
strukturanalytische, schwingungsspektroskopische und thermoanalytische Unter-  
suchungen,  
*Z. anorg. allg. Chem.* **621** (1995) 331.
- [28] B. Engelen, U. Bäumer, B. Hermann, H. Müller, K. Unterderweide,  
Zur Polymorphie und Pseudosymmetrie der Hydrate  $\text{MSeO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$  ( $\text{M} = \text{Mn}, \text{Co},$   
 $\text{Ni}, \text{Zn}, \text{Cd}$ ),  
*Z. anorg. allg. Chem.* **622** (1996) 1886.
- [29] B. Engelen, H. Müller,  
New Polymorphic and Pseudosymmetrical Cobalt Selenite Monohydrates  
 $\text{CoSeO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}(\text{II})$  and  $\text{CoSeO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}(\text{III})$ ,  
*Z. Krist.* **213** (1998) 275.
- [30] B. Engelen, H. Müller,  
Neue polytype Schichtselenite  $\text{MSeO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ,  
*Z. Kristallogr. Suppl.* **12** (1997) 124.
- [31] K. Boldt, B. Engelen, H. Müller, M. Panthöfer, K. Unterderweide,  
 $\text{Mg}(\text{HSeO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ : crystal structure and orientational disorder of 'free'  $\text{HSeO}_3^-$   
ions and low temperature phase transition,  
*J. Mol. Struct.* **475** (1999) 35.
- [32] M. Wildner,  
Zemannite-type Selenites: Crystal Structures of  $\text{K}_2[\text{Co}_2(\text{SeO}_3)_3] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  and  
 $\text{K}_2[\text{Ni}_2(\text{SeO}_3)_3] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ,  
*Mineral. and Petrol.* **48** (1993) 215.
- [33] E. Matzat,  
Die Kristallstruktur eines unbekanntem zeolithartigen Telluritminerals

- $\text{Na}_x\text{H}_{2-x}(\text{Zn,Fe})_2(\text{TeO}_3)_3 \cdot y\text{H}_2\text{O}$ ,  
Tschermarks Mineralogische und Petrologische Mitteilungen **12** (1967) 108.
- [34] R. Miletich,  
The Synthetic Microporous Tellurites  $\text{Na}_2[\text{Me}_2(\text{TeO}_3)_3] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  (Me = Zn, Co):  
Crystal Structure, De- and Rehydration, and Ion Exchange Properties,  
*Mh. Chem.* **126** (1995) 417.
- [35] P. Amorós, M. Dolores Marcos, M. Roca, A. Beltrán-Porter, D. Beltrán-Porter,  
Synthetic Pathways for New Tubular Transition Metal Hydroxo- and Flouro-  
Selenites: Crystal Structures of  $\text{M}_{12}(\text{X})_2(\text{SeO}_3)_8(\text{OH})_6$  (M =  $\text{Co}^{2+}$ ,  $\text{Ni}^{2+}$ ; X =  $\text{OH}^-$ ),  
*J. Sol. St. Chem.* **126** (1996) 159
- [36] Y.H. Kim, K.-S. Lee, Y.U. Kwon, O.H. Han,  
 $\text{K}(\text{VO})(\text{HSeO}_3)_2$ : a new one-dimensional compound with strong hydrogen  
bonding,  
*Inorg. Chem.* **35** (1996) 7394.
- [37] M. Wildner,  
Synthesis and crystal structures of the new alkaline Mn(II)Mn(III) selenites  
 $\text{KMn}(\text{II})_4\text{Mn}(\text{III})(\text{SeO}_3)_6$  and  $\text{Li}_5\text{Mn}(\text{II})_4\text{Mn}(\text{III})(\text{SeO}_3)_8$ ,  
*J. Sol. St. Chem.* **103** (1993) 341.
- [38] H. Arend, R. Peet, P. Kerkoc,  
*J. Cryst. Growth* **74** (1986) 312.
- [39] W.S. Wang, J. Hulliger, H. Arend,  
Solution Growth of molecular crystals: exploratory techniques,  
*Ferroelectrics* **92** (1989) 113.
- [40] Thermische Analyse, Version 2.18, Linseis GmbH, 1991.
- [41] T. Williams, C. Kelley, R. Lang, D. Kotz, J. Campbell, G. Elber,  
Gnuplot 3.7, 1999.
- [42] OPUS 2.2, Bruker, Karlsruhe, 1997.
- [43] THALES, Zahner Messtechnik, Kronach.
- [44] Fit, WinXPow 1.10, STOE & CIE, Darmstadt, 1999.
- [45] Index, WinXPow 1.10, STOE & CIE, Darmstadt, 1999.
- [46] Refine, WinXPow 1.10, STOE & CIE, Darmstadt, 1999.
- [47] H.M. Rietveld,  
Line profiles of neutron powder-diffraction peaks for structure refinement,  
*Acta Cryst.* **22** (1967) 151.
- [48] H.M. Rietveld,  
A profile refinement method for nuclear and magnetic structures,  
*J. Appl. Crystallogr.* **2** (1969) 65.
- [49] J. Rodriguez-Carvajal,  
FULLPROF 3.5d: A Program for Rietveld-Refinement and Pattern Matching  
Analysis,  
Laboratoire Leon Brillouin, Saclay, 1998.

- [50] H. Kerber,  
Beiträge zur Festkörperchemie von Trialkalimetallpniktiden und  
Clusterverbindungen mit Indium,  
Dissertation, Universität-GH Siegen, 1997.
- [51] A.C.T. North, D.C. Phillips und F.S. Matthews,  
„A Semi Empirical Method of Absorption Correction“,  
*Acta Cryst. A***24** (1968) 351.
- [52] G.M. Sheldrick,  
„SHELXS-97, A Program for Crystal Structure Solution“,  
Universität Göttingen (1997).
- [53] International Tables for X-ray Crystallography, Band IV, Kynoch Press,  
Birmingham, 1974.
- [54] G.M. Sheldrick,  
„SHELXL-97-2, A Program for the Refinement of Crystal Structures“,  
Universität Göttingen (1997).
- [55] V. Petricek, M Dusek,  
„Jana2000, Crystallographic Computer-System“,  
Institute of Physics, Academy of Science of the Czech Republic,  
Praha (1999).
- [56] Diamond 2.1d, Crystal Impact, Bonn, 2000.
- [57] Recipe, STOE & CIE, Darmstadt, 1999.
- [58] Select, STOE & CIE, Darmstadt, 1999.
- [59] Cell, STOE & CIE, Darmstadt, 1999.
- [60] XRed, STOE & CIE, Darmstadt, 1999.
- [61] XShape, STOE & CIE, Darmstadt, 1999.
- [62] M. Wildner,  
Structure of  $K_2Mn(SeO_3)_2$ , a further buetschliite-type selenite,  
*Acta Cryst. C***48** (1992) 595.
- [63] M. Wildner,  
Isotypism of a selenite with a carbonate: structure of the buetschliite-type  
compound  $K_2Co(SeO_3)_2$ ,  
*Acta Cryst. C***48** (1992) 410.
- [64] M. Wildner,  
Structure of  $K_2Co_2(SeO_3)_3$ ,  
*Acta Cryst. C***50** (1994) 336.
- [65] G. Giester,  
New copper selenites. Part A:  $K_2Cu_2(SeO_3)_3$  and  $K_2Cu_3(SeO_3)_4$ ,  
*Z. Krist.* **213** (1998) 266.
- [66] S. Chomnilpan, R. Tellgren, R. Liminga,  
Neutron Diffraction Refinement of Paraelectric  $NaH_3(SeO_3)_2$ ,  
*Acta Cryst. B***33** (1977) 2108.

- [67] M.S. Lehmann, K.K. Larsen,  
The Hydrogen Bond System in Potassium Trihydrogen Biselenite,  $\text{KH}_3(\text{SeO}_3)_2$ ,  
and Potassium Trideuterio Biselenite  $\text{KD}_3(\text{SeO}_3)_2$ , as Determined by Neutron  
Diffraction,  
*Acta Chem. Scan.* **25** (1971) 3859.
- [68] V.A. Sarin, N.N. Bydanov, I.S. Vinogradov, E.E. Rider, S.P. Solov'ev,  
Neutron-diffraction investigation and NMR spectra of a single crystal of  
 $\text{KHSeO}_3$ ,  
*Kristallografiya* **29** (1984) 243.
- [69] B. Prelesnik, R. Herak,  
A neutron diffraction study of potassium trihydrogen selenite,  $\text{KH}_3(\text{SeO}_3)_2$ ,  
*Acta Cryst.* **B28** (1972) 3104.
- [70] L.V. Gorbatyii, V.I. Ponomarev, D.M. Kheiker,  
Crystal structures of potassium trihydrogen selenite  $\text{KH}_3(\text{SeO}_3)_2$ , and sodium  
trihydrogen selenite  $\text{NaH}_3(\text{SeO}_3)_2$ ,  
*Kristallografiya* **16** (1971) 899.
- [71] F. Hansen, R. Gronbaek Hazell, S.E. Rasmussen,  
On the crystal structure of potassium trihydrogen selenite,  $\text{KH}_3(\text{SeO}_3)_2$ , and its  
relation to the dielectric properties,  
*Acta Chem. Scan.* **23** (1969) 2561.
- [72] L.V. Gorbatyii, V.I. Ponomarev, D.M. Heiker,  
About the crystal structures of the trihydrogenselenates of potassium  $\text{KH}_3(\text{SeO}_3)_2$   
and of sodium  $\text{NaH}_3(\text{SeO}_3)_2$ ,  
*Kristallografiya* **14** (1969) 658.
- [73] S. Chomnilpan, R. Tellgren, R. Liminga,  
Neutron Diffraction Refinement of Paraelectric  $\text{CsH}_3(\text{SeO}_3)_2$ ,  
*Acta Cryst.* **B34** (1978) 373.
- [74] Inorganic Crystal Structure Database (ICSD), FIZ Karlsruhe, 2000.
- [75] H.D. Lutz, Th. Kellerson, T. Vogt,  
Structural Instability of the Water Molecule in  $\text{Sr}(\text{IO}_3)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$  - a Neutron  
Diffraction Study,  
*Acta Cryst.* **C46** (1990) 978.
- [76] Th. Kellersohn, H.D. Lutz, Th. Vogt, R.G. Delaplane, I. Olovsson,  
Structural instabilities of the trigonally coordinated water molecules in  
 $\text{Ba}(\text{IO}_3)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$  and  $\text{Pb}(\text{ClO}_3)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$  studied by X-ray and neutron diffraction at 25  
and 295 K,  
*Acta Cryst.* **B48** (1992) 166.
- [77] H.D. Lutz, E. Alici, W. Buchmeier,  
Kristallstrukturen von  $\text{Sr}(\text{BrO}_3)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{Ba}(\text{BrO}_3)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ , in  $\text{Ba}(\text{IO}_3)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ , in  
 $\text{Pb}(\text{ClO}_3)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$  and in  $\text{Pb}(\text{BrO}_3)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ,  
*Z. anorg. allg. Chem.* **535** (1985) 31.

- [78] B. Engelen, Th. Kellerson, P. Kuske, H.D. Lutz,  
Neutronenbeugungsmessungen an  $\text{SrBr}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$  und  $\text{SrI}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ , symmetrische und  
asymmetrische Kristallwassermoleküle,  
*Z. anorg. allg. Chem.* **566** (1988) 49.
- [79] H.D. Lutz, N. Lange,  
Dynamic Behaviour of Water Molecules with Trigonal Coordination in Solid  
Hydrates,  
*J. Mol. Liq.* **46** (1990) 255.
- [80] W. Mikenda,  
Stretching Frequency versus Bond Distance Correlation of  $\text{O-D(H)} \cdots \text{Y}$  ( $\text{Y} = \text{N}, \text{O},$   
 $\text{S}, \text{Se}, \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$ ) Hydrogen Bonds in Solid States,  
*J. Mol. Struct.* **147** (1986) 1.
- [81] G. Ferraris, M. Franchini-Angela,  
Survey of the Geometry and Environment of Water Molecules in Crystalline  
Hydrates Studied by Neutron Diffraction,  
*Acta Cryst.* **B28** (1972) 3572.
- [82] H.D. Lutz, K. Beckenkamp, H. Möller,  
Weak Hydrogen Bonds in Solid Hydroxydes and Hydrates,  
*J. Mol. Struct.* **322** (1994) 263.
- [83] H.D. Lutz,  
Bonding and Structure of Water Molecules in Hydrates. Correlation of  
Spectroscopic and Structural Data, *Structure and bonding* **69** (1988) 99.
- [84] U. Müller, *Anorganische Strukturchemie*, Teubner Studienbücher Chemie, 3.,  
überarbeitete und erweiterte Auflage, Teubner Verlag Stuttgart, 1996.
- [85] V. Kahlenberg, T. Messner,  
TWIN3.0, program for testing on twinning by merohedry, Universität Bremen,  
2001.
- [86] R. Chidambaram, A. Sequeira, S.K. Sikka,  
Neutron-Diffraction Study of the Structure of Potassium Oxalate Monohydrate:  
Lone-Pair Coordination of the Hydrogen-Bonded Water Molecule in Crystals,  
*J. Chem. Phys.* **41** (1964) 3616.
- [87] J. Henning,  
Zum Bindungsverhalten von Wassermolekülen und Hydroxidionen in festen  
Hydraten und Hydroxiden, Dissertation, Universität-GH Siegen, 1988.
- [88] D.L. Rosseau, R.P. Baumann, S.P.S. Porto,  
Normal Mode Determination in Crystals,  
*J. Raman Spec.* **10** (1981) 253.
- [89] A.L. Spek,  
„PLATON 2000, A Multipurpose Crystallographic Tool“,  
Utrecht University, Utrecht, The Netherlands, 2000.
- [90] W.T.A. Harrison, L.L. Dussack, A.J. Jacobson,

- Potassium vanadium selenite,  $K(VO_2)_3(SeO_3)_2$ ,  
*Acta Cryst.* **C51** (1995) 2473.
- [91] G. Giester, M. Wildner,  
Crystal structure and structural relationships of  $KFe(SeO_3)_2$ ,  
*J. All. Comp.* **240** (1996) 25.
- [92] F. Daniel, J. Moret, M. Maurin, E. Philippot,  
Etude du tellurite mixte de sodium et de potassium a trois molecules  
d'eau:  $NaKTeO_3(H_2O)_3$ ,  
*Acta Cryst.* **B38** (1982) 703.
- [93] F. Liebau,  
Crystal Chemistry of Silicon. In: H. K. Wedepohl, Ed., Handbook of  
Geochemistry, II-III, Springer-Verlag, Berlin, 1972.
- [94] M. O'Keeffe, B.G. Hyde,  
Crystal Structures, I. Patterns and Symmetry, Mineralogical Society of America,  
BookCrafters, Inc., Chelsea, Michigan, USA 1996.
- [95] E. Biehl,  
Amalgame der Alkalimetalle,  
Dissertation, Universität-GH Siegen, 1998.
- [96] M. O'Keeffe,  
Coordination sequences for lattices,  
*Z. Krist.* **210** (1995) 135.
- [97] V.A. Blatov, A.P. Shevchenko, V.N. Serezhkin,  
Crystal space analysis by means of Voronoi-Dirichlet polyhedra,  
*Acta Cryst.* **A51** (1995) 909.
- [98] R.W. Grosse-Kunstleve, G.O. Brunner, N.J.A. Sloane,  
Algebraic description of coordination sequences and exact topological densities  
for zeolites,  
*Acta Cryst.* **A52** (1996) 879.
- [99] Yu. A. Malinowski, H. Burzlaff, w. Rothammel,  
Method of quantitative crystallochemical comparison of structures. Comparative  
studies of fibrous zeolites of the Natrolite group,  
*Cryst. Rep.* **43** (1998) 241.
- [100] V.A. Blatov, V.N. Serezhkin,  
Order and topology in systems with many particles,  
*Acta Cryst.* **A53** (1997) 144.
- [101] V.A. Blatov,  
Search for isotypism in crystal structures by means of the graph theory,  
*Acta Cryst.* **A56** (2000) 178.
- [102] V.A. Blatov,  
Topological Analysis of ionic packings in crystal structures of inorganic sulfides:  
the method of coordination sequences,

- Z. Krist.* **216** (2001) 165.
- [103] G.O. Brunner, F. Laves,  
Zum Problem der Koordinationszahl,  
*Wiss. Zeitschr. Techn. Univ. Dresden* **20** (1971) 387.
- [104] M. Wildner,  
Polarized electronic absorption spectra of tetrahedrally coordinated  $\text{Co}^{2+}$  ions in  
the new compound  $\text{Ca}_3\text{Co}(\text{SeO}_3)_4$  and its structural characterization,  
*J. Sol. St. Chem.* **124** (1996) 143.
- [105] G. Giester,  
Synthesis and crystal structures of  $\text{Ca}_3\text{Fe}_2(\text{SeO}_3)_6$  and  $\text{Sr}_3\text{Fe}_2(\text{SeO}_3)_6$ ,  
*Z. anorg. allg. Chem.* **622** (1996) 1788.
- [106] R. Rateesh, G. Suresh, V. U. Nayat, R. E. Morris,  
Vibrational spectra of the three aluminium selenites  $\text{Al}_2(\text{SeO}_3)_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ ,  
 $\text{Al}_2(\text{SeO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  and  $\text{Al}(\text{HSeO}_3)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ,  
*Spect. Act.* **A53** (1997) 1975.
- [107] S. Chomnilpan, R. Liminga,  
Lithium hydrogenselenite,  
*Acta Cryst.* **B35** (1979) 3011.
- [108] D. Hadzi, S. Bratos,  
Vibrational spectroscopy of the hydrogen bond, in *Hydrogen Bonds*,  
Eds. P. Schuster, G. Zundel, C. Sandorfy, Vol. 2, North-Holland, Amsterdam  
1976.
- [109] H. Ratajczak, A.M. Yaremko, J. Baran,  
Fermi Resonances in the vibrational spectra of  $\text{CsHSeO}_4$  crystals,  
*J. Mol. Struct. (Theochem.)* **275** (1992) 235.
- [110] T.A. Gavrillo, G.A. Puschkovskaya, A.M. Yaremko, A. Novak,  
Effect of Resonance Interactions on Vibrational Spectra of Acetic Crystals,  
*J. Mol. Struct.* **101** (1983) 213.
- [111] B. Engelen, T. Gavrillo, M. Panthöfer, G. Pushkovskaya, I. Sekirin,  
 $\delta\text{-KIO}_3 \cdot \text{HIO}_3$ : Crystal Structure, Proton Disorder and Low Temperature Phase  
Transition,  
*J. Mol. Struct.* **523** (2000) 163.
- [112] R.D. Shannon,  
Revised Effective Ionic Radii and Systematic Studies of Interatomic Distances in  
Halides and Chalkogenides,  
*Acta Cryst.* **A32** (1976) 751.
- [113] J.J. Berzelius,  
*Lehrbuch der Chemie, Leipzig, 5. Aufl., Vol.3, (1856) 273.*
- [114] L.F. Nilson,  
*Bull. Soc. Chim. France* [2] (1874) 153.
- [115] A. Rosenheim, L. Krause,

- Z. anorg. Chem.* **118** (1928) 179.
- [116] T. V. Klushina, N.M. Selinovanova, V.V. Lapin, L.S.Poltavtseva, Preparation and Thermal Stability of Lithium Selenite Monohydrate, *Russ. J. Inorg. Chem.* **13** (1968) .
- [117] O.N. Evstaf'ava, T. Klushina  
Infrared Absorption spectra of Alkali Metal Selenites, *Russ. J. Inorg. Chem.* **18** (1973) 771.
- [118] J. Valkonen,  
Cadmium selenite-water (4/3) and two polymorphic forms of cadmium selenite, *Acta Cryst. C* **50** (1994) 991.
- [119] A.V. P. Mcmanus, W.T.A. Harrison, A. K. Cheetham,  
The Synthesis and Crystal Structure of a New Nickel Selenite Hydrate,  $\text{Ni}_3(\text{SeO}_3)_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ , *J. Sol. St. Chem.* **92** (1991) 253.
- [120] M. Wildner,  
Crystal Structures of  $\text{Co}_3(\text{SeO}_3)_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$  and  $\text{Ni}_3(\text{SeO}_3)_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ , Two New Isotypic Compounds, *Mh. Chem.* **122** (1991) 585.
- [121] B. N. Figgis, M. A. Hitchman  
Ligand Field Theory and Its Applications, 1. Edition, Wiley-VCH, John Wiley and sons, 2000.
- [122] W.G. R. Camargo, A. M. Giesbrecht, C. R. Leite,  
Cristalografado Selenito de Manganes Dihidratado, *An. Da Aca. Brasileira de Ciencias* **98** (2) (1966) 273.
- [123] J. Valkonen, M. Koskenlinna, L. Niinstö,  
Manganese Selenite Dihydrate  $\text{MnSeO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ , *Cryst. Struct. Comm.* **5** (1976) 663.
- [124] G. Gattow,  
Die Kristallstruktur von  $\text{CuSeO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  (Chalkomenit), *Acta Cryst.* **11** (1958) 377.
- [125] T. Asai, R. Kiriyaama,  
Optical and Magnetic Studies of  $\text{CuSeO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  Based on the Refined Crystal Structure, *Bull. Chem. Soc. Japan* **46** (1973) 2395.
- [126] B.A. El-Sayed, A.A.A. Emara, F.S.M. Abd El-Hamed, S.M. Shaaban,  
Temperature dependence of the electrical conductivity of selenous acid and its transition metal selenites, *Material Letters* **27** (1996), 247.
- [127] M. Falk, P.A. Giguere,  
Infrared Spectra and Structure of Selenius Acid, *Can. J. Chem.* **36** (1958) 1680.
- [128] R.Ya. Melnikova, V.N. Makatun, V.V. Pechkovskii, A.K.Potapovich, V.Z. Drapkia, *Russ. J. Inorg. Chem.* **23** (1978) 382.
- [129] M. Wildner,

- Preparation and crystal structure investigation of  $\text{Sr}_2\text{Co}(\text{SeO}_3)_3$ ,  
*J. All. Comp.* **217** (1995) 209.
- [130] H. Effenberger,  
Structures of the two new compounds distrontium copper(II) triselenite(IV) and  
distrontium copper(II) bis(hydrogenselenite(IV)) bisseelenite,  
*Acta Cryst. C* **44** (1988) 800.
- [131] H. Effenberger,  
Three modifications of  $\text{BaCu}(\text{SeO}_3)_2$  and the compound  $\text{SrCu}(\text{SeO}_3)_2$ : Preparation  
and crystal structure determination,  
*J. Sol. St. Chem.* **70** (1987) 303.
- [132] H. Effenberger,  
Structures of strontium diselenite,  
*Acta Cryst.* **43** (1987) 182.
- [133] H. Müller, private Mitteilung.
- [134] J. Valkonen, T. Losoi,  
Structure of Calcium Selenite(IV) Monohydrat  $\text{CaSeO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ,  
*Acta Cryst. C* **41** (1985) 652.
- [135] T.F. Semenova, I.V. Rozhdestvenskaya, S.K. Filatov, L.P. Vergasova,  
Crystal structure and physical properties of sphiite,  $\text{Zn}_2(\text{SeO}_3)\text{Cl}_2$ , a new  
mineral,  
*Min. Mag.* **56** (1992) 241.
- [136] M. Leskela, J. Valkonen, T. Leskela,  
The crystal structure, thermal behaviour and IR spectrum of Cadmium  
hydrogenselenite nitrate,  
*Acta Chem. Scand.* **A38** (1984) 233.
- [137] R. A. Howie, W. Moser, R.G. Starks, F.W.D. Woodhams, W. Parker  
Potassium Tin(II) sulphate and related tin apatites. Moessbauer and X-ray  
Studies,  
*J. of Cryst. Dalton Transl.* (1973) 1478.
- [138] J.D. Donaldson, S.M. Grimes,  
Novel tin(II) sites in X-ray crystal structure in tin(II) halide sulphates  
 $\text{K}_3\text{Sn}_2(\text{SO}_4)_3\text{X}$  (X = Br or Cl),  
*J. of Cryst. Dalton Transl.* (1984) 1301.
- [139] A.P. Gulya, S.G. Shova, R.V. Rudik, V.N. Biyushkin, B.M. Antosyak,  
Molecular and crystal structure of cobalt(II) hydroselenite dihydrate,  
*Koord. Khim.* **20** (1994) 368.
- [140] Z. Micka, I. Nemeč, P. Vojtisek, J. Oudracek, J. Hoelsae,  
Crystal structure, thermal behavior, and infrared absorption spectrum of cobalt(II)  
hydrogen selenite dihydrate  $\text{Co}(\text{HSeO}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ,  
*J. So. St. Chem.* **112** (1994) 237.
- [141] M.G. Johnston, W.T.A. Harrison,

- Synthesis and structures of two selenite chloride hydrates:  $\text{Co}(\text{HSeO}_3)\text{Cl}\cdot 3\text{H}_2\text{O}$  and  $\text{Cu}(\text{HSeO}_3)\text{Cl}\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ,  
*Z. Anorg. Allg. Chem.* **626** (2000) 2487.
- [142] J. Falbe, R. Reglitz, (Hrsg.),  
CD - Römpp Chemie Lexikon, Version 1.0, Georg Thieme Verlag, 9. korrigierte und verbesserte Auflage, Stuttgart und New York, 1995.
- [143] G. M. Brown, R. Chidambaram,  
Dinuclear copper (II) acetate monohydrate: a redetermination of the structure by neutron-diffraction analysis,  
*Acta Cryst.* **B29** (1973) 2393.
- [144] D. Tranqui, P. Burlet, A. Filhol, M. Thomas,  
Redetermination by neutron diffraction of the structure of Manganese acetate tetrahydrate (MAT),  
*Acta Cryst.* **B33** 1(1977) 357.
- [145] E. F. Bertaut, D. Tran Qui, P. Burlet, M. Thomas, J. M. Moreau,  
Crystal structure of manganese acetate tetrahydrate.  
*Acta Cryst.* **B30** (1974) 2234.
- [146] J. N. van Niekerk, F. R. L. Schoening,  
A new type of copper complex as found in the crystal structure of cupric acetate,  $\text{Cu}(\text{CH}_3\text{COO})_2\cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ,  
*Acta Cryst.* **6** (1953) 227.
- [147] J. N. van Niekerk, F. R. L. Schoening, J. H. Talbot,  
The crystal structure of nickel acetate,  $\text{Ni}(\text{CH}_3\text{COO})_2\cdot 4\text{H}_2\text{O}$ , and cobalt acetate,  $\text{Co}(\text{CH}_3\text{COO})_2\cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ,  
*Acta Cryst.* **6** (1953) 609.
- [148] J. N. van Niekerk, F. R. L. Schoening, J. H. Talbot,  
The crystal structure of zinc acetate dihydrate,  $\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ,  
*Acta Cryst.* **6** (1953) 720.
- [149] C. Balarew, D. Stoilova, D. Atanassova,  
Zur Existenz von Manganacetat-Dihydrat,  
*Z. anorg. allg. Chem.* **409** (1974) 345.
- [150] D. Stoilova,  
Untersuchung der Cokristallisation in den Systemen  $\text{Mn}(\text{OOCCH}_3)_2\text{-Co}(\text{OOCCH}_3)_2\text{-H}_2\text{O}$ ,  $\text{Mn}(\text{OOCCH}_3)_2\text{-Ni}(\text{OOCCH}_3)_2\text{-H}_2\text{O}$ ,  $\text{Mn}(\text{OOCCH}_3)_2\text{-Zn}(\text{OOCCH}_3)_2\text{-H}_2\text{O}$  bei  $60^\circ\text{C}$ ,  
*Z. anorg. allg. Chem.* **463** (1980) 227.
- [151] Cheng, C.-Y. & Wang, S.-L. (1991),  
Structure of manganese acetate dihydrate,  
*Acta Cryst.* **C47** 1734.
- [152] B. Engelen, V. Koleva, D. Schmitz,  
 $\text{Mn}(\text{CH}_3\text{COO})_2\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ : Redetermination, H-Bonds and vibrational spectra,

- Z. Krist.*, in Vorbereitung.
- [153] V. Koleva, private Mitteilung.
- [154] J. Hulliger,  
On an intrinsic mechanism of surface defect formation producing polar, multidomain real-structures in molecular crystals,  
*Z. Krist.* **213** (1998) 441.
- [155] J. Hulliger,  
Orientational disorder at growing surfaces of molecular crystals: general comments on polarity formation and on secondary defects,  
*Z. Krist.* **214** (1999), Letter.
- [156] D. Voigt,  
Sur la polymerie de l'acide  $\text{PO}_3\text{H}_3$ ,  
*Bull. Soc. chim.* (1953) 517.
- [157] M. Styblo, D. J. Thomas,  
*Biochem. Pharmacol.* **49** (7) (1995) 971.
- [158] A. A. Carbonell-Barrachina, F. Burlo, D. Valero,  
*J. Agric. Food Chem.* **47** (1999) 2288.
- [159] R. A. Zakharyan, H. V. Aposhian,  
*Chem. Res. Toxicol.* **12** (1999) 1278.
- [160] M. Stoytcheva, v. Sharkova, M. Panayotova,  
*Anal. Chim. Acta* **364** (1998) 195.
- [161] A. Hernandez-Zavala, L. M. Del Razo, G. G. Garcia-Vargas,  
*Arch. Toxicol.* **73** (1999) 90.
- [162] Y. Hu, L. Su, E. T. Snow,  
*Mutat. Res.* **408** (1998) 203.
- [163] S. S. Garje, V. K. Jain, E. R. T. Tiekink,  
Synthesis and characterisation of organoarsenic(III) xanthates and dithiocarbamates. X-Ray crystal structures of  $\text{Ras}(\text{S}_2\text{CNET}_2)_2$ , R = Me and Ph,  
*J. Org. Chem.* **538** (1997) 129.
- [164] A. Hulanicki, *Talanta* **14** (1967) 1371.
- [165] C. L. Raston, A. H. White,  
*J. Chem. Soc., Dalton Trans.* (1975) 2425.
- [166] I. Ito, H. Hishino,  
*Acta Cryst.* **C39** (1983) 448.
- [167] B. F. Hoskins, E. R. T. Tiekink, G. Winter,  
*Rev. Inorg. Chim. Acta* **84** (1984) 113.
- [168] R. Bally,  
Structure Cristalline du Bisdiethyldithiocarbamate de Phenylarsine,  
*Acta Cryst.* **23** (1967) 295.
- [169] R. Cea-Olivares, R.-A. Toscano, C. Silvestru,  
*J. Organomet. Chem.* **493** (1995) 61.

- [170] S. Uttich, Dissertation, Universität Siegen, in Vorbereitung.

## 11 Anhang

### 11.1 Abkürzungen

XSD	X-Ray Single Crystal Diffraction
XPD	X-Ray Powder Diffraction
KWM	Kristallwassermolekül
REM	Rasterelektronenmikroskop
PDF	Probability density function (Wahrscheinlichkeitsdichtefunktion)
RT	Raumtemperatur (293 K)
TT	Tiefemperatur (i.a. 100 K)
HT	Hochtemperatur
$p^\ominus, T^\ominus$	Standardbedingungen (1.013 GPa, 293.15 K)
$\delta$	in-plane-Deformationsschwingungen
$\gamma$	out-of-plane-Deformationsschwingungen
$v_1, v_2$	symmetrische Streck-(1) bzw. Deformationsschwingung (2)
$v_3, v_4$	asymmetrische Streck-(3) bzw. Deformationsschwingung (4)
$v_s, v_{as}$	symmetrische, asymmetrische Streckschwingungen
$\rho$	Rocking-Schwingung
i.p.	In-plane Deformationsschwingung
o.o.p.	Out-of-plane Deformationsschwingung
v.d.W.	van der Waals
$M^I, M^{II}$	ein- bzw. zweiwertiges Metallion
sof	site occupancy factor (Besetzungsfaktor)
PS	Pearson-Symbol
WS	Wykhoff-Symbol
gem.	geminal
term.	terminal
T (IR-Spektren)	Transmission
ATS	Anionenteilstruktur
A, D	Akzeptor-, Donoratom

## 11.2 Definitionen

allgemein

$$R_{\text{int}} = \frac{\sum |F_o^2 - F_o^2(\text{mean})|}{\sum F_o^2} \qquad R_{\sigma} = \frac{\sum |\sigma(F_o^2)|}{\sum |F_o^2|}$$

$$U_{ij}: \exp(-2\pi^2 \cdot (h^2 \cdot a^{*2} \cdot U_{11} + \dots + 2 \cdot h \cdot k \cdot a^* \cdot b^* \cdot U_{12} + \dots))$$

$U_{\text{eq}}$ :  $\frac{1}{3}$  Spur des diagonalisierten  $\underline{U}$ -Tensors

Shelx197

$$R_1 = \frac{\sum \|F_o\| - |F_c|}{\sum |F_o|} \qquad wR_2 = \sqrt{\frac{\sum (w(F_o^2 - F_c^2)^2)}{\sum (w(F_o^2)^2)}}$$

$$w = \frac{1}{(\sigma^2(F_o^2) + (a \cdot P)^2 + b \cdot P)} \qquad P = \frac{1}{3} \cdot (2 \cdot F_c^2 + \text{Max}(F_o^2, 0))$$

$$\text{Goof} = S = \sqrt{\frac{\sum w \cdot (F_o^2 - F_c^2)^2}{n - p}}$$

n = Zahl der Beobachtungen

p = Zahl der Parameter

Jana96/2000

$$R_w = \sqrt{\frac{\sum [w' (|F_o^2| - |F_c^2|)^2]}{\sum [w' |F_o^2|^2]}}$$

$$w' = \frac{1}{\sigma^2(F_o) + \left(\frac{\text{unstab}}{100} \cdot F_o\right)^2}$$

unstab = Geräte-Konstante

$$\Delta^2 = \frac{1}{11} \sum_{i=1}^{12} (\alpha_i - 90^\circ)^2$$

Oktaederverzerrung

## 11.3 Abbildungen

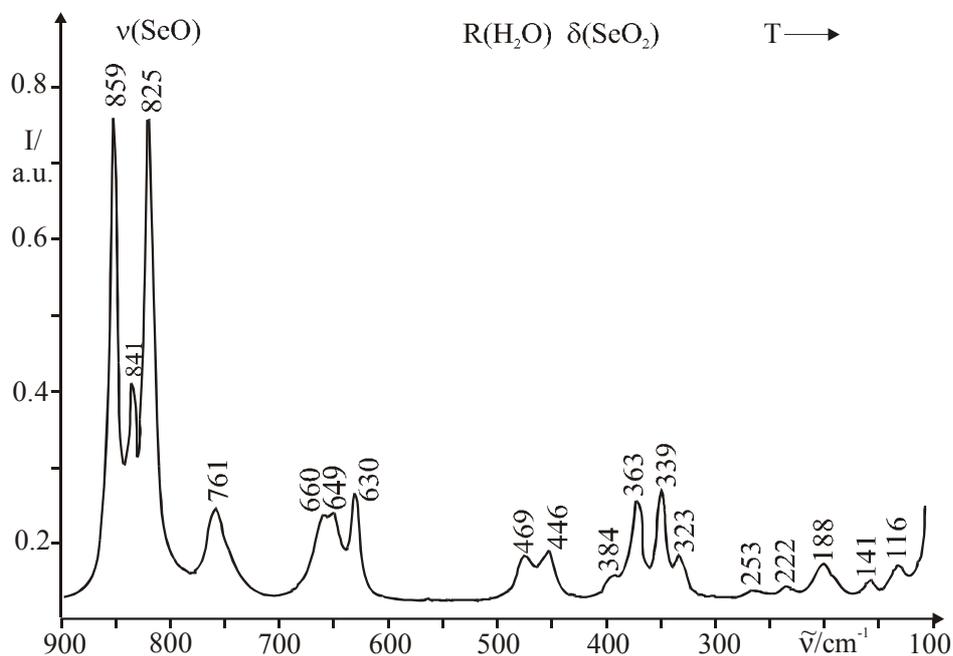


Abbildung 11.1 : TT-FT-Ramanspektrum (100 K) von  $\text{KNi}(\text{HSeO}_3)_3$  zwischen 900 und 100  $\text{cm}^{-1}$ .

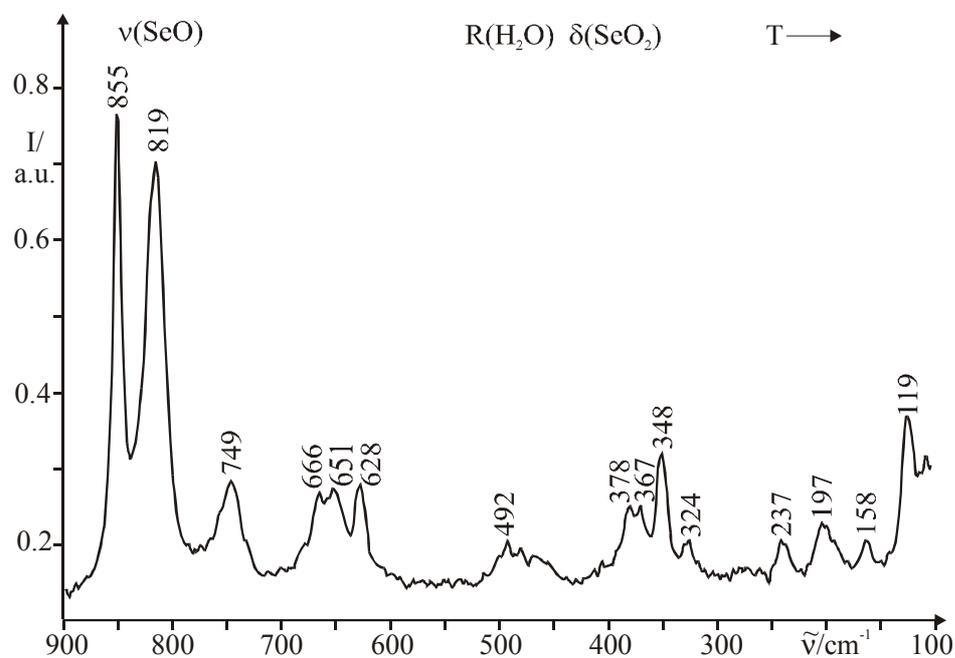


Abbildung 11.2 : TT-FT-Ramanspektrum (100 K) von  $\text{KMn}(\text{HSeO}_3)_3$  zwischen 900 und 100  $\text{cm}^{-1}$ .

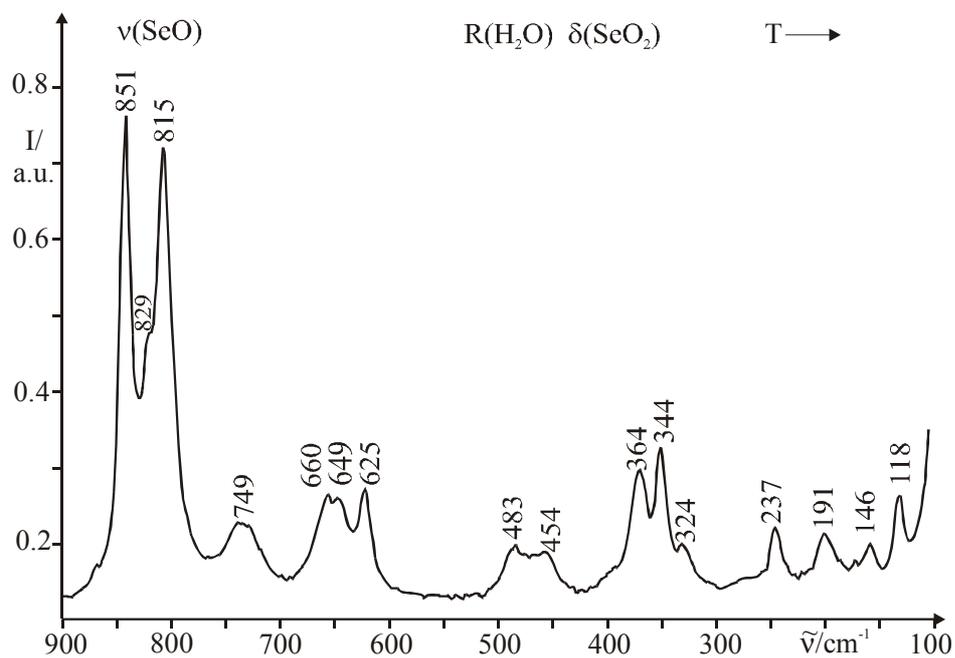


Abbildung 11.3 : TT-FT-Ramanspektrum (100 K) von  $\text{KCo}(\text{HSeO}_3)_3$  zwischen 900 und  $100 \text{ cm}^{-1}$ .

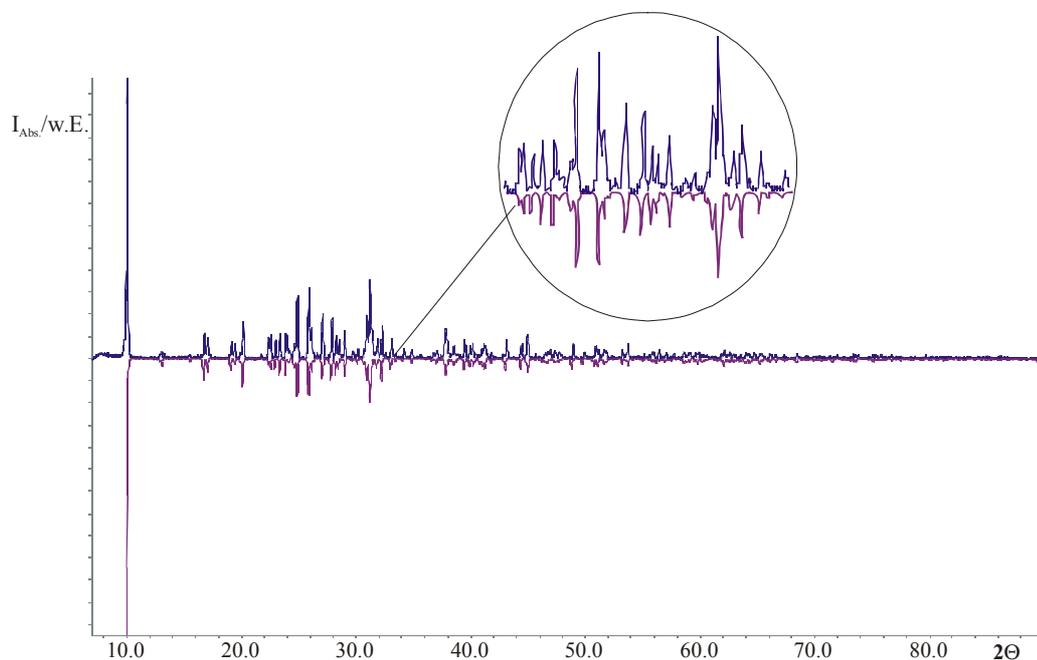


Abbildung 11.4: Gemessenes (oben) und anhand von Einkristalldaten simuliertes Pulverdiffraktogramm von  $\text{Li}_2\text{Co}^{\text{II}}\text{Co}^{\text{III}}(\text{HSeO}_3)_4\text{Cl}_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$  (unten, ausgewählter Bereich vergrößert dargestellt).

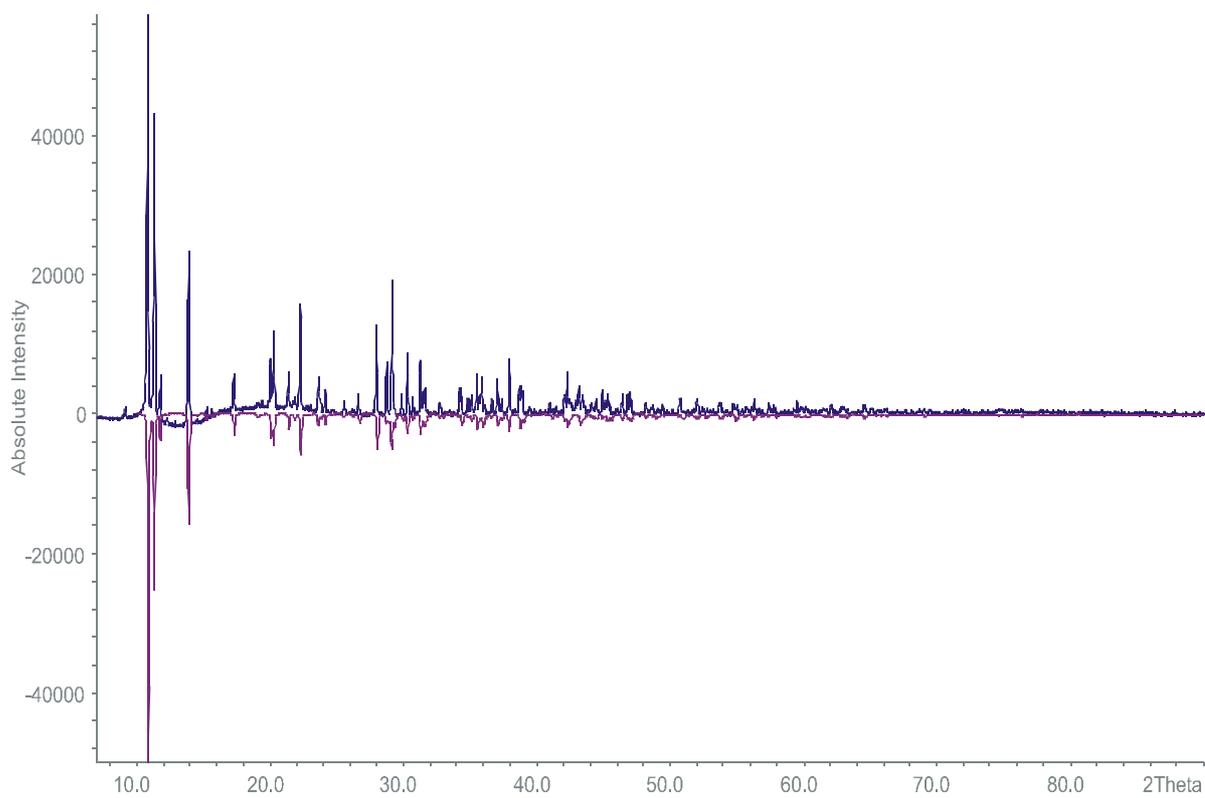


Abbildung 11.5: Gemessenes (oben) und anhand von Einkristalldaten simuliertes Pulverdiffraktogramm (unten) von  $\text{Mn}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ .

## 11.4 Tabellen

Tabelle 11.1: In der Anorganischen Strukturdatenbank (ICSD) [74] geführten und in eigenen Vorarbeiten bzw. in der Arbeitsgruppe Prof. Engelen charakterisierte Oxoselenate (IV)

Verbindung	Raumgruppe	ICSD-Nummer, Literatur
$\alpha$ -3Ni(SeO <sub>3</sub> )·H <sub>2</sub> O	P $\bar{1}$	69850
$\beta$ -3Ni(SeO <sub>3</sub> )·H <sub>2</sub> O	P $\bar{1}$	66718
3Zn(SeO <sub>3</sub> )·H <sub>2</sub> O	P $\bar{1}$	280151
(Bi <sub>2</sub> O)Cu(SeO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> ·H <sub>2</sub> O	<i>Abm2</i>	86718
$\alpha$ -CdSeO <sub>3</sub>	P2 <sub>1</sub> / <i>c</i>	75274
$\beta$ -CdSeO <sub>3</sub>	<i>Pnma</i>	75273
$\alpha$ -MnSeO <sub>3</sub> ·2H <sub>2</sub> O	P2 <sub>1</sub> / <i>c</i>	38100, diese Arbeit
$\beta$ -MnSeO <sub>3</sub> ·2H <sub>2</sub> O	P2 <sub>1</sub> / <i>n</i>	[19], diese Arbeit
(NH <sub>4</sub> )(VO <sub>2</sub> ) <sub>3</sub> (SeO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	P6 <sub>3</sub>	75458
(NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> (MoO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> (SeO <sub>3</sub> )	P6 <sub>3</sub>	75472
(NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> (Se <sub>2</sub> O <sub>5</sub> )	P2 <sub>1</sub> 2 <sub>1</sub> 2 <sub>1</sub>	71030
(NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> (SeO <sub>3</sub> )(WO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	P6 <sub>3</sub>	80391
(NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> (UO <sub>2</sub> )(SeO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ·1/2H <sub>2</sub> O	P2 <sub>1</sub> / <i>c</i>	83429
(NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> Se <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	P2 <sub>1</sub> 2 <sub>1</sub> 2 <sub>1</sub>	14071
(UO <sub>2</sub> SeO <sub>3</sub> )(OC(NH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> ) <sub>2</sub>	P2 <sub>1</sub> / <i>m</i>	20741
(VO) <sub>2</sub> (SeO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	P2 <sub>1</sub> / <i>a</i>	85464
4CdSeO <sub>3</sub> ·3H <sub>2</sub> O	P2 <sub>1</sub>	75275
4MnSeO <sub>3</sub> ·3H <sub>2</sub> O	P2 <sub>1</sub>	diese Arbeit
4CoSeO <sub>3</sub> ·3H <sub>2</sub> O	P2 <sub>1</sub>	[19]
4Li <sub>2</sub> SeO <sub>3</sub> ·3H <sub>2</sub> O	C2/ <i>c</i>	diese Arbeit
Ag <sub>2</sub> (SeO <sub>3</sub> )	P2 <sub>1</sub> / <i>c</i>	78388
Ag <sub>5</sub> Cu <sub>2</sub> (NO <sub>3</sub> )(SeO <sub>3</sub> ) <sub>4</sub>	P $\bar{1}$	66545
Al <sub>2</sub> (SeO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> ·3H <sub>2</sub> O	R3 <i>c</i>	67478
Al <sub>2</sub> (SeO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> ·6H <sub>2</sub> O	P3 <sub>1</sub> <i>c</i>	71293
Au(SeO <sub>3</sub> )Cl	P $\bar{1}$	32726
Au <sub>2</sub> (SeO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> (Se <sub>2</sub> O <sub>5</sub> )	C2/ <i>c</i>	15495
Au <sub>2</sub> (SeO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> <sup>o</sup>	<i>Pba2</i>	37009
Ba(Mo <sub>2</sub> O <sub>5</sub> )(SeO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	<i>Cmc2</i> <sub>1</sub>	82256
Ba(MoO <sub>3</sub> )(SeO <sub>3</sub> )	P2 <sub>1</sub> / <i>c</i>	82255
Ba(Se <sub>2</sub> O <sub>5</sub> )	P2 <sub>1</sub> / <i>c</i>	54157
Ba(UO <sub>2</sub> ) <sub>3</sub> (SeO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> O <sub>2</sub> ·3H <sub>2</sub> O	P2 <sub>1</sub> <i>nm</i>	81586
BaCo(SeO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	<i>Pnma</i>	81560
BaCu(SeO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> I	<i>Pmn2</i> <sub>1</sub>	202386
BaCu(SeO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> II	P2 <sub>1</sub> / <i>c</i>	202387
BaCu(SeO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> III	C2/ <i>c</i>	202388
BaSeO <sub>3</sub>	P2 <sub>1</sub> / <i>m</i>	54156

Fortsetzung Tabelle 11.1:

Be(SeO <sub>3</sub> )·H <sub>2</sub> O	P2 <sub>1</sub> 2 <sub>1</sub> 2 <sub>1</sub>	410094
Bi <sub>2</sub> Cu(SeO <sub>3</sub> ) <sub>4</sub> I	P2 <sub>1</sub> /c	66826
Bi <sub>2</sub> Cu(SeO <sub>3</sub> ) <sub>4</sub> II	P2 <sub>1</sub> /c	66827
Ca <sub>2</sub> (SeO <sub>3</sub> )(Se <sub>2</sub> O <sub>5</sub> )	P $\bar{1}$	54155
Ca <sub>3</sub> Co(SeO <sub>3</sub> ) <sub>4</sub>	I4 <sub>1</sub> /a	82164
Ca <sub>3</sub> Zn(SeO <sub>3</sub> ) <sub>4</sub>	I4 <sub>1</sub> /a	diese Arbeit
Ca <sub>3</sub> Fe <sub>2</sub> (SeO <sub>3</sub> ) <sub>6</sub>	R $\bar{3}c$	78910
CaSe <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	Pbca	27209
CaSeO <sub>3</sub> ·H <sub>2</sub> O	P2 <sub>1</sub> /c	48200
Cd(Se <sub>2</sub> O <sub>5</sub> )	C2/c	75230
CdSeO <sub>3</sub> ·H <sub>2</sub> O	Pnma	59347
Co(SeO <sub>3</sub> )·2H <sub>2</sub> O	P2 <sub>1</sub> /n	69219
Co <sub>12</sub> (OH) <sub>6</sub> (SeO <sub>3</sub> ) <sub>8</sub> (OH) <sub>2</sub>	P6 <sub>3</sub> mc	82287
Co <sub>3</sub> (SeO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> ·H <sub>2</sub> O	P $\bar{1}$	66717
Co <sub>3</sub> Fe <sub>2</sub> (SeO <sub>3</sub> ) <sub>6</sub> ·2H <sub>2</sub> O	P $\bar{1}$	84836
CoSe <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	Pnca	49916
CoSeO <sub>3</sub> I	Pnma	496
CoSeO <sub>3</sub> II	C2/c	80401
CoSeO <sub>3</sub> ·H <sub>2</sub> O I	P2 <sub>1</sub> /c	[20]
CoSeO <sub>3</sub> ·H <sub>2</sub> O II	P2 <sub>1</sub> /n	408099
CoSeO <sub>3</sub> ·H <sub>2</sub> O III	P2 <sub>1</sub> /n	408100
Cr <sub>2</sub> (Se <sub>2</sub> O <sub>5</sub> ) <sub>3</sub>	P2 <sub>1</sub> /n	82026
Cr <sub>2</sub> (SeO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> ·3H <sub>2</sub> O	R $\bar{3}c$	72454
Cs <sub>2</sub> (MoO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> (SeO <sub>3</sub> )	P6 <sub>3</sub>	75473
Cs <sub>2</sub> (SeO <sub>3</sub> )(WO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	P6 <sub>3</sub>	80392
CsGa <sub>2</sub> (SeO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ·2H <sub>2</sub> O	I2/b	20608
Cu(SeO <sub>3</sub> )·2H <sub>2</sub> O	P2 <sub>1</sub> 2 <sub>1</sub> 2 <sub>1</sub>	16749
Cu <sub>2</sub> O(Se <sub>2</sub> O <sub>5</sub> )	P2 <sub>1</sub> /n	60653
Cu <sub>2</sub> O(SeO <sub>3</sub> )	P2 <sub>1</sub> 3	60652
Cu <sub>3</sub> Bi(SeO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> O <sub>2</sub> Cl	Pm $\bar{m}n$	69385
Cu <sub>3</sub> Fe <sub>2</sub> (SeO <sub>3</sub> ) <sub>6</sub> I	P2 <sub>1</sub> /c	80822
Cu <sub>3</sub> Fe <sub>2</sub> (SeO <sub>3</sub> ) <sub>6</sub> II	P2 <sub>1</sub> /n	83436
Cu <sub>4</sub> (UO <sub>2</sub> )(SeO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> (OH) <sub>6</sub>	Pn2 <sub>1</sub> m	38076
Cu <sub>4</sub> O(SeO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> I	P2 <sub>1</sub> /a	60654
Cu <sub>4</sub> O(SeO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> II	P $\bar{1}$	60655
Cu <sub>9</sub> O <sub>2</sub> (SeO <sub>3</sub> ) <sub>4</sub> Cl <sub>6</sub>	I2/m	50576
CuEr(SeO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> O <sub>2</sub> Cl	Pm $\bar{m}n$	203227
CuSe <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	C2/c	603
CuSeO <sub>3</sub> I	Pnma	498
CuSeO <sub>3</sub> II	Pcab	61342
CuSeO <sub>3</sub> III	P2 <sub>1</sub> /n	29507
CuSeO <sub>3</sub> IV	P $\bar{1}$	29508
Er(SeO <sub>3</sub> )(SeO <sub>4</sub> ) <sub>1/2</sub> ·H <sub>2</sub> O	C2 <sub>1</sub>	67670

Fortsetzung Tabelle 11.1:

$\text{Fe}_2(\text{Se}_2\text{O}_5)_3$	$P2_1/n$	82025
$\text{Fe}_2(\text{SeO}_3)_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$	$R\bar{3}c$	80494
$\text{Fe}_2(\text{SeO}_3)_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$	$P2_1/n$	72645
$\text{Fe}_2\text{O}(\text{SeO}_3)_2$	$Pccn$	83344
$\text{Ga}(\text{SeO}_3)_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$	$R\bar{3}c$	62353
$\text{Hg}(\text{NH}_3)(\text{SeO}_3)$	$P2_1/n$	82723
$\text{Hg}_2(\text{SeO}_3)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$	$P2_1/c$	82379
$\text{HgSeO}_3$	$Pnma$	79694
$\text{K}(\text{VO}_2)_3(\text{SeO}_3)_2$	$P6_3$	81231
$\text{K}_2\text{Co}(\text{SeO}_3)_2$	$R\bar{3}m$	71536
$\text{K}_2\text{Co}(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	$P2_1/a$	50582
$\text{K}_2\text{Co}_2(\text{SeO}_3)_3$	$P6_3/mmc$	74519
$\text{K}_2\text{Co}_2(\text{SeO}_3)_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	$P6_3/m$	73999
$\text{K}_2\text{Cu}_2(\text{SeO}_3)_3$	$Cmcm$	50540
$\text{K}_2\text{Cu}_3(\text{SeO}_3)_4$	$P\bar{1}$	50541
$\text{K}_2\text{Mn}(\text{SeO}_3)_2$	$R\bar{3}m$	71540
$\text{K}_2\text{Ni}_2(\text{SeO}_3)_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	$P6_3/m$	74000
$\text{K}_2\text{Se}_2\text{O}_5$	$Pbca$	63508
$\text{K}_2\text{Zn}_2(\text{HSeO}_3)_6$	$P2_1/c$	diese Arbeit
$\text{K}_2\text{Zn}_3(\text{SeO}_3)_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	$P\bar{1}$	diese Arbeit
$\text{K}\text{Cd}_2(\text{SeO}_3)_2\text{Cl} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	$Cc$	[19]
$\text{KFe}(\text{SeO}_3)_2$	$Pnma$	67916
$\text{KMn}(\text{II})_4\text{Mn}(\text{III})(\text{SeO}_3)_6$	$C2/c$	72643
$\text{La}_2\text{Cu}(\text{SeO}_3)_4$	$P2_1/c$	84954
$\text{Li}_2\text{Cu}_3(\text{SeO}_3)_2(\text{SeO}_4)_2$	$I2/a$	74685
$\text{Li}_5\text{Mn}(\text{II})_4\text{Mn}(\text{III})(\text{SeO}_3)_8$	$P\bar{1}$	72644
$\text{LiFe}(\text{Se}_2\text{O}_5)_2$	$Pnc2$	74299
$\text{LiFe}(\text{SeO}_3)_2$	$I\bar{4}2d$	75554
$\text{Li}_2\text{Zn}(\text{SeO}_3)_2$	$Pbam$	[18]
$\text{Mg}(\text{Se}_2\text{O}_5)$	$Pbcn$	402917
$\text{Mg}_3\text{Fe}_2(\text{SeO}_3)_6 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	$P\bar{1}$	84835
$\text{MgSeO}_3$	$Pnma$	494
$\text{MgSeO}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ I	$R\bar{3}$	14365
$\text{MgSeO}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ II	$R\bar{3}$	48115
$\text{Mn}(\text{III})_2(\text{SeO}_3)_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$	$P2_1/c$	1340
$\text{Mn}(\text{III})_2\text{Mn}(\text{II})\text{O}(\text{SeO}_3)_3$	$C2/m$	75509
$\text{Mn}(\text{SeO}_3)_2$	$P2_1/n$	69801
$\text{MnSe}_2\text{O}_5$ I	$Pbcn$	27518
$\text{MnSe}_2\text{O}_5$ II	$C2/c$	73936
$\text{MnSeO}_3$	$Pnma$	495
$\text{MnSeO}_3 \cdot \text{D}_2\text{O}$	$Pnma$	1344
$\text{Na}_2\text{M}^{\text{II}}(\text{SeO}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ( $\text{M}^{\text{II}} = \text{Mg}, \text{Mn}, \text{Co}, \text{Ni}, \text{Zn}, \text{Cu}$ )	$P\bar{1}$	[14, 15, 16]

Fortsetzung Tabelle 11.1:

$\text{Na}_2\text{Zn}_2(\text{SeO}_3)_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$	$P2_1/n$	[18]
$\text{Na}_2\text{Zn}_3(\text{SeO}_3)_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	$C2/c$	[18]
$\text{NaCo}_2(\text{SeO}_3)_2(\text{OH})$	$Pbnm$	79440
$\text{NaFe}(\text{SeO}_3)_2$	$Pnma$	81559
$\text{NaK}(\text{TeO}_3) \cdot 3\text{H}_2\text{O}$	$P3_1/c$	24781
$\text{NaLa}(\text{SeO}_3)_2$	$P2_1/n$	68467
$\text{NaY}(\text{SeO}_3)_2$	$P2_1cn$	68466
$\text{NaZn}_2(\text{OH})(\text{SeO}_3)_2$	$Pnma$	280148
$\text{Ni}(\text{SeO}_3) \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	$P2_1/n$	69220
$\text{Ni}_{12}(\text{OH})_6(\text{SeO}_3)_8(\text{OH})_2$	$P6_3mc$	82288
$\text{Ni}_3\text{Fe}_2(\text{SeO}_3)_6 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	$P\bar{1}$	84837
$\text{NiSeO}_3$	$Pnma$	497
$\text{NiSeO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	$P2_1/n$	69220
$\text{Pb}(\text{Se}_2\text{O}_5)$	$P2_1/n$	79688
$\text{Pb}_2(\text{NO}_2)(\text{NO}_3)(\text{SeO}_3)$	$Pmn2_1$	60893
$\text{Pb}_2\text{Cu}_2(\text{OH})_4(\text{SeO}_3)(\text{SeO}_4)$	$P2_1/m$	68172
$\text{Pb}_2\text{Cu}_3\text{O}_2(\text{NO}_3)_2(\text{SeO}_3)_2$	$Cmc2_1$	61268
$\text{Pb}_2\text{Cu}_5(\text{SeO}_3)_6(\text{UO}_2)_2(\text{OH})_6 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	$P\bar{1}$	37177
$\text{PbCu}_2(\text{SeO}_3)_3$	$P\bar{1}$	62382
$\text{PbCu}_3(\text{OH})(\text{NO}_3)(\text{SeO}_3)_3 \cdot 1/2\text{H}_2\text{O}$	$P\bar{1}$	61267
$\text{PbSeO}_3$	$P2_1/m$	1271
$\text{Sr}_2\text{Co}(\text{SeO}_3)_3$	$P\bar{1}$	79204
$\text{Sr}_2\text{Cu}(\text{SeO}_3)_3$	$P\bar{1}$	62966
$\text{Sr}_3\text{Fe}_2(\text{SeO}_3)_6$	$R\bar{3}c$	78911
$\text{SrCu}(\text{SeO}_3)_2$	$C2/c$	202389
$\text{SrFe}_2(\text{SeO}_3)_4$	$P2/m$	81569
$\text{SrSe}_2\text{O}_5$	$P\bar{1}$	60933
$\text{UO}_2\text{Se}_2\text{O}_5$	$P\bar{1}$	60513
$\text{UO}_2\text{SeO}_3$	$P2_1/m$	1623
$\text{VO}(\text{SeO}_3)$	$P2_1/c$	68333
$\text{VO}(\text{SeO}_3) \cdot \text{H}_2\text{O}$	$P\bar{1}$	69994
$\text{VOSe}_2\text{O}_5$	$P4cc$	2354
$\text{YNO}_3(\text{Se}_2\text{O}_5) \cdot 3\text{H}_2\text{O}$	$P2_12_12_1$	8189
$\text{Zn}_2(\text{SeO}_3)\text{Cl}_2$	$Pccn$	67606
$\text{Zn}_3\text{Fe}_2(\text{SeO}_3)_6$	$P2_1/c$	80823
$\text{ZnFe}_2(\text{SeO}_3)_4$	$Pc$	82887
$\text{ZnSe}_2\text{O}_5$	$Pbcn$	2355
$\text{ZnSeO}_3$ I	$Pnma$	499
$\text{ZnSeO}_3$ II	$Pcab$	61341
$\text{ZnSeO}_3$ III	$Pbca$	29500
$\text{ZnSeO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	$P2_1/n$	30356

Tabelle 11.2: Lage- und isotrope Auslenkungsparameter ( $U_{\text{eq}}/\text{pm}^2$ ) von  $\text{Na}_2\text{Zn}_3(\text{SeO}_3)_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  (293 K und 100 K (kursiv))

Atom	sof	x	y	z	$U_{\text{eq}}$
Na1	1	0.4202(3)	0.1439(3)	0.93538(18)	317(6)
<i>Na1</i>	<i>1</i>	<i>0.41968(14)</i>	<i>0.14360(16)</i>	<i>0.93610(9)</i>	<i>171(3)</i>
Na2	1	0.5677(3)	0.0816(3)	0.40510(17)	328(6)
Na2	1	0.56987(13)	0.08271(16)	0.40464(9)	173(3)
Zn1	1	0.83176(7)	0.11415(7)	0.00621(4)	215.9(16)
<i>Zn1</i>	<i>1</i>	<i>0.83113(4)</i>	<i>0.11353(4)</i>	<i>0.00563(2)</i>	<i>118.7(9)</i>
Zn2	1	0.18990(7)	0.01176(7)	0.45254(5)	222.1(16)
<i>Zn2</i>	<i>1</i>	<i>0.19207(4)</i>	<i>0.01319(4)</i>	<i>0.45210(2)</i>	<i>123.2(10)</i>
Se1	1	0.13982(5)	0.21032(6)	0.08727(3)	184.8(13)
<i>Se1</i>	<i>1</i>	<i>0.13875(3)</i>	<i>0.21097(3)</i>	<i>0.088096(19)</i>	<i>100.6(8)</i>
O11	1	0.1693(5)	0.1127(4)	0.0012(3)	258(8)
<i>O11</i>	<i>1</i>	<i>0.1713(3)</i>	<i>0.1133(3)</i>	<i>0.00209(15)</i>	<i>159(5)</i>
O12	1	-0.0373(4)	0.1636(5)	0.1003(3)	286(9)
<i>O12</i>	<i>1</i>	<i>-0.0394(2)</i>	<i>0.1614(3)</i>	<i>0.10073(15)</i>	<i>156(5)</i>
O13	1	0.1224(4)	0.3940(4)	0.0499(3)	236(8)
<i>O13</i>	<i>1</i>	<i>0.1201(2)</i>	<i>0.3940(2)</i>	<i>0.05059(15)</i>	<i>129(4)</i>
Se2	1	0.09286(6)	0.20783(6)	0.60041(4)	203.3(14)
<i>Se2</i>	<i>1</i>	<i>0.09127(3)</i>	<i>0.20765(3)</i>	<i>0.60091(2)</i>	<i>110.0(9)</i>
O21	1	0.1396(4)	0.3773(5)	0.5580(3)	307(10)
<i>O21</i>	<i>1</i>	<i>0.1369(2)</i>	<i>0.3768(3)</i>	<i>0.55751(17)</i>	<i>184(5)</i>
O22	1	0.2168(4)	0.0835(5)	0.5642(3)	279(9)
<i>O22</i>	<i>1</i>	<i>0.2172(2)</i>	<i>0.0849(3)</i>	<i>0.56433(15)</i>	<i>157(5)</i>
O23	1	-0.0570(4)	0.1687(5)	0.5404(3)	319(10)
<i>O23</i>	<i>1</i>	<i>-0.0583(2)</i>	<i>0.1676(3)</i>	<i>0.54066(17)</i>	<i>186(5)</i>
Se3	1	0.73478(6)	0.23051(7)	0.83282(4)	250.8(15)
<i>Se3</i>	<i>1</i>	<i>0.73621(3)</i>	<i>0.23051(4)</i>	<i>0.83149(2)</i>	<i>140.0(9)</i>
O31	1	0.6355(6)	0.0785(6)	0.8587(3)	416(12)
<i>O31</i>	<i>1</i>	<i>0.6363(3)</i>	<i>0.0803(3)</i>	<i>0.85843(18)</i>	<i>243(6)</i>
O32	1	0.6233(5)	0.3825(6)	0.8541(3)	401(12)
<i>O32</i>	<i>1</i>	<i>0.6247(3)</i>	<i>0.3847(3)</i>	<i>0.85180(17)</i>	<i>259(6)</i>
O33	1	0.8577(4)	0.2490(5)	0.9136(3)	266(9)
<i>O33</i>	<i>1</i>	<i>0.8586(2)</i>	<i>0.2495(3)</i>	<i>0.91263(16)</i>	<i>165(5)</i>
Ow1	1	0.2487(6)	0.2296(7)	0.8342(4)	523(15)
<i>Ow1</i>	<i>1</i>	<i>0.2500(3)</i>	<i>0.2305(4)</i>	<i>0.83575(19)</i>	<i>270(6)</i>
Hw11	1	0.2930	0.2907	0.7986	780
<i>Hw11</i>	<i>1</i>	<i>0.293(6)</i>	<i>0.291(6)</i>	<i>0.799(3)</i>	<i>400</i>
Hw12	1	0.1758	0.1715	0.8135	780
<i>Hw12</i>	<i>1</i>	<i>0.176(4)</i>	<i>0.171(6)</i>	<i>0.813(3)</i>	<i>400</i>
Ow2	1	0.5401(8)	0.0204(10)	0.2700(4)	700(20)
<i>Ow2</i>	<i>1</i>	<i>0.5417(4)</i>	<i>0.0236(5)</i>	<i>0.2679(2)</i>	<i>391(8)</i>
Hw21	1	0.4865	-0.0155	0.2266	1060
<i>Hw21</i>	<i>1</i>	<i>0.487(6)</i>	<i>-0.016(7)</i>	<i>0.227(3)</i>	<i>590</i>

Fortsetzung Tabelle 11.2:

Hw22	1	0.629(4)	-0.017(7)	0.253(4)	590
Ow3	1	0.8898(6)	0.0396(7)	0.2419(3)	466(13)
<i>Ow3</i>	<i>1</i>	<i>0.8868(3)</i>	<i>0.0392(3)</i>	<i>0.24261(17)</i>	<i>238(5)</i>
Hw31	1	0.9631	0.0475	0.2789	700
<i>Hw31</i>	<i>1</i>	<i>0.963(4)</i>	<i>0.047(6)</i>	<i>0.279(3)</i>	<i>360</i>
Hw32	1	0.9096	0.0775	0.1945	700
<i>Hw32</i>	<i>1</i>	<i>0.910(5)</i>	<i>0.078(6)</i>	<i>0.1945(19)</i>	<i>360</i>

Tabelle 11.3: Anisotrope Auslenkungsparameter ( $\text{\AA}^2$ ) von  $\text{Na}_2\text{Zn}_3(\text{SeO}_3)_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  (293 K und 100 K (kursiv))

Atom	$U_{11}$	$U_{22}$	$U_{33}$	$U_{12}$	$U_{13}$	$U_{23}$
Na1	332(13)	235(11)	382(15)	-20(9)	-15(11)	-42(11)
<i>Na1</i>	<i>183(6)</i>	<i>119(6)</i>	<i>208(7)</i>	<i>-6(5)</i>	<i>-16(5)</i>	<i>-15(5)</i>
Na2	240(11)	431(15)	314(14)	52(11)	2(10)	12(12)
<i>Na2</i>	<i>132(6)</i>	<i>206(7)</i>	<i>181(7)</i>	<i>36(5)</i>	<i>-3(5)</i>	<i>6(6)</i>
Zn1	188(3)	151(3)	311(4)	-5(2)	30(2)	6(2)
<i>Zn1</i>	<i>110.6(16)</i>	<i>73.4(17)</i>	<i>172(2)</i>	<i>-2.1(12)</i>	<i>6.7(13)</i>	<i>4.9(13)</i>
Zn2	179(3)	150(3)	336(4)	12(2)	-10(2)	17(2)
<i>Zn2</i>	<i>106.5(16)</i>	<i>75.9(17)</i>	<i>185(2)</i>	<i>9.4(12)</i>	<i>-13.7(13)</i>	<i>10.8(13)</i>
Se1	175(2)	143(2)	234(3)	-7.0(17)	-11.5(18)	4.5(19)
<i>Se1</i>	<i>102.2(14)</i>	<i>70.0(14)</i>	<i>128.0(16)</i>	<i>-5.1(9)</i>	<i>-13.6(11)</i>	<i>1.0(10)</i>
O11	380(20)	127(16)	270(20)	14(15)	38(18)	-3(15)
<i>O11</i>	<i>214(11)</i>	<i>87(10)</i>	<i>178(12)</i>	<i>8(8)</i>	<i>40(9)</i>	<i>-9(9)</i>
O12	242(19)	330(20)	290(20)	-79(17)	36(17)	28(19)
<i>O12</i>	<i>120(10)</i>	<i>172(11)</i>	<i>176(12)</i>	<i>-53(8)</i>	<i>11(8)</i>	<i>33(9)</i>
O13	178(16)	124(16)	410(20)	-2(13)	25(16)	-7(16)
<i>O13</i>	<i>97(9)</i>	<i>67(10)</i>	<i>222(12)</i>	<i>5(7)</i>	<i>5(8)</i>	<i>17(8)</i>
Se2	193(2)	163(2)	256(3)	-0.9(17)	34.4(19)	15(2)
<i>Se2</i>	<i>108.3(14)</i>	<i>79.0(15)</i>	<i>143.3(16)</i>	<i>0.3(10)</i>	<i>13.1(11)</i>	<i>12.3(10)</i>
O21	198(18)	156(17)	580(30)	25(14)	109(19)	49(18)
<i>O21</i>	<i>120(10)</i>	<i>81(10)</i>	<i>356(15)</i>	<i>13(8)</i>	<i>69(10)</i>	<i>28(10)</i>
O22	233(18)	239(19)	370(20)	64(15)	3(17)	14(18)
<i>O22</i>	<i>138(10)</i>	<i>117(10)</i>	<i>214(12)</i>	<i>42(8)</i>	<i>-20(9)</i>	<i>6(9)</i>
O23	223(19)	192(18)	530(30)	-76(15)	-66(19)	56(19)
<i>O23</i>	<i>118(10)</i>	<i>118(11)</i>	<i>319(15)</i>	<i>-36(8)</i>	<i>-54(9)</i>	<i>50(10)</i>
Se3	280(3)	235(3)	235(3)	-2(2)	-9(2)	-23(2)
<i>Se3</i>	<i>160.7(15)</i>	<i>123.6(16)</i>	<i>133.8(17)</i>	<i>-2.6(11)</i>	<i>-15.1(12)</i>	<i>-14.1(11)</i>
O31	460(30)	330(20)	440(30)	-180(20)	-70(20)	-30(20)
<i>O31</i>	<i>264(12)</i>	<i>190(12)</i>	<i>270(14)</i>	<i>-68(10)</i>	<i>-35(11)</i>	<i>-10(11)</i>
O32	410(30)	380(30)	390(30)	160(20)	-200(20)	-120(20)
<i>O32</i>	<i>273(13)</i>	<i>242(14)</i>	<i>248(15)</i>	<i>104(10)</i>	<i>-132(11)</i>	<i>-87(11)</i>
O33	246(19)	270(19)	270(20)	-66(15)	-78(16)	64(17)
<i>O33</i>	<i>150(10)</i>	<i>162(11)</i>	<i>178(12)</i>	<i>-50(8)</i>	<i>-58(9)</i>	<i>31(9)</i>
Ow1	470(30)	510(30)	570(40)	-80(30)	-110(30)	170(30)
<i>Ow1</i>	<i>238(13)</i>	<i>275(15)</i>	<i>291(16)</i>	<i>-56(11)</i>	<i>-66(11)</i>	<i>78(12)</i>

Fortsetzung Tabelle 11.3:

Ow2	690(40)	950(60)	470(40)	-20(40)	-80(30)	-290(40)
<i>Ow2</i>	<i>348(16)</i>	<i>550(20)</i>	<i>276(17)</i>	<i>-26(15)</i>	<i>-36(13)</i>	<i>-184(16)</i>
Ow3	490(30)	540(30)	370(30)	-170(30)	50(20)	10(30)
<i>Ow3</i>	<i>257(12)</i>	<i>282(14)</i>	<i>175(13)</i>	<i>-73(11)</i>	<i>16(10)</i>	<i>32(11)</i>

Tabelle 11.4: Ausgewählte Bindungslängen (/pm) und Winkel (°) von Na<sub>2</sub>Zn<sub>3</sub>(SeO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>·3H<sub>2</sub>O (100 K)

<b>NaO<sub>6</sub>-Oktaeder</b>				
Na1-Ow1	235.8(3)	Na2-Ow2	233.8(4)	
Na1-O21 <sup>1</sup>	236.8(3)	Na2-O33 <sup>7</sup>	242.9(3)	
Na1-O23 <sup>2</sup>	238.9(3)	Na2-O13 <sup>2</sup>	246.3(3)	
Na1-O31	247.7(3)	Na2-O22 <sup>4</sup>	246.9(3)	
Na1-O11 <sup>3</sup>	258.4(3)	Na2-O13 <sup>8</sup>	252.2(3)	
Na1-O21 <sup>2</sup>	278.3(3)	Na2-Ow1 <sup>9</sup>	261.0(4)	
<b>ZnO<sub>4</sub>-Tetraeder</b>				
Zn1-O11 <sup>10</sup>	196.6(2)	Zn2-O32 <sup>7</sup>	196.6(3)	
Zn1-O33 <sup>11</sup>	196.9(3)	Zn2-O22	197.3(3)	
Zn1-O12 <sup>12</sup>	198.2(3)	Zn2-O23 <sup>13</sup>	199.4(2)	
Zn1-O21 <sup>9</sup>	201.5(2)	Zn2-O13 <sup>8</sup>	201.0(2)	
<b>SeO<sub>3</sub><sup>2-</sup>-Anionen</b>				
Se1-O11	170.0(2)	O11-Se1-O12	100.48(2)	
Se1-O12	171.1(2)	O11-Se1-O13	99.81(2)	
Se1-O13	170.7(2)	O12-Se1-O13	101.28(1)	
Se2-O21	169.1(2)	O21-Se2-O22	101.69(1)	
Se2-O23	170.0(2)	O21-Se2-O23	97.57(2)	
Se2-O22	170.1(2)	O22-Se2-O23	101.83(2)	
Se3-O31	166.2(3)	O31-Se3-O32	102.29(2)	
Se3-O32	172.2(3)	O31-Se3-O33	102.17(2)	
Se3-O33	172.8(3)	O32-Se3-O33	98.3(2)	
<b>H-Brücken</b>				
	<b>d(O-H)</b>	<b>d(H...O)</b>	<b>d(O...O)</b>	<b>∠(OHO)</b>
Ow1-Hw11...Ow3 <sup>8</sup>	91	196	284.8(4)	165.5
Ow1-Hw12...Ow3 <sup>7</sup>	92	212	292.8(4)	147.5
Ow2-Hw21...O31 <sup>7</sup>	90	186	275.7(4)	175.6
Ow2-Hw22...Ow3 <sup>7</sup>	91	243	321.4(4)	144.5
Ow3-Hw31...O32 <sup>5</sup>	90	197	285.7(4)	167.5
Ow3-Hw32...O12 <sup>12</sup>	89	180	270.0(4)	177.5

Symmetrieeoperatoren:

- |                         |                        |                         |
|-------------------------|------------------------|-------------------------|
| 1) -x+1/2,y-1/2,-z+3/2  | 2) x+1/2,-y+1/2,z+1/2  | 3) x,y,z+1              |
| 4) -x+1,-y,-z+1         | 5) -x+1,-y,-z+2        | 6) x-1/2,-y+1/2,z+1/2   |
| 7) x-1/2,-y+1/2,z-1/2   | 8) -x+1/2,y-1/2,-z+1/2 | 9) x+1/2,-y+1/2,z-1/2   |
| 10) -x+1,-y,-z          | 11) x,y,z-1            | 12) x+1,y,z             |
| 13) -x,-y,-z+1          | 14) x-1,y,z            | 15) -x+1/2,y+1/2,-z+1/2 |
| 16) -x+1/2,y+1/2,-z+3/2 |                        |                         |

Tabelle 11.5: Lage- und isotrope Auslenkungsparameter ( $U_{\text{eq}}/\text{pm}^2$ ) von  $\text{K}_2\text{Zn}_3(\text{SeO}_3)_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 

Atom	Lage	x	y	z	U(eq)
Zn1	2i	0.73928(6)	0.77252(4)	0.74479(3)	164.5(9)
Zn2	2i	0.43391(6)	0.30079(4)	0.00241(3)	152.8(9)
Zn3	2i	0.68193(7)	0.60346(4)	0.26310(3)	170.7(9)
K1	2i	0.23415(14)	0.56432(10)	0.43777(8)	296.5(19)
K2	2i	0.77733(13)	0.10173(9)	0.93841(7)	234.6(17)
Se1	2i	0.20633(6)	0.20008(4)	0.50376(3)	193.8(8)
O11	2i	0.0186(5)	0.2494(4)	0.4318(3)	476(10)
O12	2i	0.3691(4)	0.3571(3)	0.5927(2)	297(7)
O13	2i	0.3596(5)	0.2109(3)	0.4125(2)	325(7)
Se2	2i	0.20940(5)	0.47310(4)	0.10327(3)	129.7(7)
O21	2i	0.1688(4)	0.3209(3)	0.0158(2)	183(5)
O22	2i	0.2236(4)	0.4157(3)	0.2319(2)	195(5)
O23	2i	0.4772(4)	0.5596(3)	0.1145(2)	161(5)
Se3	2i	0.17611(5)	0.05383(4)	-0.21437(3)	151.3(7)
O31	2i	-0.0292(4)	-0.0501(3)	-0.1674(2)	221(6)
O32	2i	0.3661(4)	0.1090(3)	-0.0910(2)	194(5)
O33	2i	0.1171(4)	0.2059(3)	-0.2364(2)	228(6)
Se4	2i	0.73599(5)	0.29201(4)	0.20964(3)	140.5(7)
O41	2i	0.7935(4)	0.4491(3)	0.2959(2)	240(6)
O42	2i	0.7480(4)	0.3439(3)	0.0809(2)	197(5)
O43	2i	0.4668(4)	0.2168(3)	0.1724(2)	232(6)
Ow1	2i	0.6047(6)	0.0443(5)	0.4013(4)	589(11)
H11	2i	0.732(6)	0.115(6)	0.438(6)	880
H12	2i	0.533(10)	0.098(7)	0.423(6)	880
Ow2	2i	0.2816(6)	0.7804(5)	0.2777(4)	536(10)
H21	2i	0.374(9)	0.865(5)	0.322(5)	800
H22	2i	0.159(6)	0.788(8)	0.281(6)	800

Tabelle 11.6: Anisotrope Auslenkungsparameter ( $/\text{pm}^2$ ) von  $\text{K}_2\text{Zn}_3(\text{SeO}_3)_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 

Atom	$U_{11}$	$U_{22}$	$U_{33}$	$U_{12}$	$U_{13}$	$U_{23}$
Zn1	165.6(19)	134.3(18)	169.9(19)	27.4(15)	44.2(15)	25.2(14)
Zn2	139.4(18)	154.2(18)	151.9(19)	40.4(15)	34.0(14)	35.5(14)
Zn3	206(2)	146.5(18)	133.3(19)	61.3(16)	3.2(15)	14.9(14)
K1	249(4)	277(4)	308(5)	38(4)	65(4)	31(4)
K2	206(4)	212(4)	268(4)	65(3)	56(3)	-1(3)
Se1	249.9(19)	164.2(16)	133.0(16)	53.1(14)	23.4(13)	25.9(12)
O11	244(16)	480(20)	570(20)	71(15)	-75(16)	242(18)
O12	218(14)	324(15)	253(15)	-3(12)	71(12)	-105(12)
O13	452(19)	418(17)	158(13)	195(15)	127(13)	64(12)
Se2	116.8(15)	124.4(15)	140.6(15)	36.0(12)	32.6(12)	27.8(12)
O21	165(12)	151(11)	183(12)	15(10)	27(10)	-21(9)
O22	268(13)	182(12)	160(12)	88(10)	91(10)	65(10)
O23	117(11)	189(12)	136(11)	14(9)	21(9)	51(9)

Fortsetzung Tabelle 11.6:

Se3	160.1(16)	123.2(15)	146.2(15)	21.4(12)	47.5(12)	2.4(12)
O31	194(13)	165(12)	242(14)	-30(10)	98(11)	14(10)
O32	172(12)	175(12)	199(13)	57(10)	-3(10)	5(10)
O33	192(13)	148(12)	316(15)	52(10)	21(11)	81(11)
Se4	143.1(15)	141.7(15)	139.4(15)	66.2(12)	20.4(12)	23.2(12)
O41	296(15)	194(13)	209(13)	134(11)	-32(11)	-32(10)
O42	163(12)	247(13)	172(12)	54(10)	53(10)	69(10)
O43	150(12)	297(14)	197(13)	28(11)	40(10)	8(11)
Ow1	430(20)	490(20)	950(30)	197(19)	330(20)	150(20)
Ow2	410(20)	600(20)	690(30)	280(20)	170(20)	200(20)

Tabelle 11.7: Lage- und isotrope Auslenkungsparameter ( $U_{eq}/\text{pm}^2$ ) von  $\text{K}_2\text{Zn}_3(\text{SeO}_3)_4$ 

Atom	WS	x	y	z	$U_{eq}$
K1	8f	0.20992(7)	0.49266(9)	0.48314(4)	209.5(15)
Zn1	4e	0.0000	0.49532(6)	0.2500	157.1(12)
Zn2	8f	0.02528(3)	0.15162(5)	0.39826(2)	164.0(11)
Se1	8f	0.47970(3)	0.30121(3)	0.370933(17)	127.0(9)
O11	8f	0.5650(2)	0.1456(3)	0.35434(15)	193(5)
O12	8f	0.4157(2)	0.2634(3)	0.47623(16)	266(6)
O13	8f	0.5811(2)	0.4350(3)	0.40831(15)	194(5)
Se2	8f	0.19899(3)	0.28101(4)	0.222196(19)	155.3(10)
O21	8f	0.1386(2)	0.4387(3)	0.16789(16)	272(6)
O22	8f	0.1365(2)	0.1338(4)	0.15575(17)	275(6)
O23	8f	0.1186(2)	0.2933(3)	0.32306(15)	239(6)

Tabelle 11.8: Anisotrope Auslenkungsparameter ( $\text{pm}^2$ ) von  $\text{K}_2\text{Zn}_3(\text{SeO}_3)_4$ 

Atom	$U_{11}$	$U_{22}$	$U_{33}$	$U_{12}$	$U_{13}$	$U_{23}$
K1	221(4)	235(4)	172(3)	-33(3)	9(2)	11(2)
Zn1	184(3)	145(2)	147(2)	0	49.1(16)	0
Zn2	188(2)	151.3(19)	151.7(16)	-23.7(15)	3.4(12)	3.5(12)
Se1	143.8(16)	150.8(16)	86.4(13)	-3.6(11)	7.4(9)	-13.5(9)
O11	240(12)	149(11)	189(9)	62(10)	-6(8)	-40(8)
O12	345(16)	317(14)	147(9)	-143(13)	105(9)	-85(9)
O13	193(12)	139(10)	244(10)	-36(10)	-31(8)	-18(9)
Se2	126.7(17)	211.7(16)	129.0(14)	13.3(12)	21.5(10)	-23.9(10)
O21	297(14)	331(14)	201(10)	112(13)	112(9)	89(10)
O22	203(13)	324(15)	293(12)	49(12)	-40(9)	-151(11)
O23	343(15)	226(13)	160(10)	-88(11)	128(9)	-35(8)

Tabelle 11.9: Lage- und isotrope Auslenkungsparameter ( $U_{\text{eq}}/\text{pm}^2$ ) von  $\text{NaKZn}_3(\text{SeO}_3)_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 

Atom	WS	x	y	z	$U_{\text{eq}}$
K	2i	0.1931(2)	0.67606(16)	0.49600(8)	262(4)
Na	2i	0.2475(3)	0.5242(3)	0.98094(14)	236(7)
Zn1	2i	0.46359(9)	0.47477(7)	0.73514(4)	184.8(14)
Zn2	2i	0.38004(9)	0.16678(7)	0.39314(4)	181.6(13)
Zn3	2i	0.47501(10)	0.16506(7)	0.11257(4)	197.1(14)
Se1	2i	0.30950(8)	0.82335(6)	0.11819(3)	159.6(12)
O11	2i	0.4069(6)	0.7295(4)	0.0098(2)	229(8)
O12	2i	0.5200(6)	0.7371(5)	0.1748(2)	261(8)
O13	2i	0.3010(6)	1.0347(4)	0.0890(3)	260(8)
Se2	2i	0.32844(8)	0.22987(6)	0.61706(3)	161.7(12)
O21	2i	0.3851(6)	0.4168(4)	0.6207(2)	232(8)
O22	2i	0.2240(6)	0.2804(5)	0.5138(2)	239(8)
O23	2i	0.5708(6)	0.0870(4)	0.5805(2)	224(7)
Se3	2i	0.11738(8)	0.45181(6)	0.25322(3)	162.3(12)
O31	2i	0.2871(6)	0.4059(4)	0.1480(2)	242(8)
O32	2i	0.1573(6)	0.2519(5)	0.3124(2)	261(8)
O33	2i	0.2417(6)	0.5433(5)	0.3126(2)	261(8)
Se4	2i	0.18461(8)	0.85457(6)	0.75900(3)	166.8(12)
O41	2i	0.3079(7)	0.9559(5)	0.8120(3)	294(9)
O42	2i	0.2366(6)	0.6518(4)	0.8176(2)	210(7)
O43	2i	0.3514(6)	0.7918(5)	0.6530(2)	286(9)
Ow	2i	0.0946(7)	0.2923(5)	0.9607(3)	301(9)
Hw1	2i	0.193(12)	0.263(10)	0.915(5)	450
Hw2	2i	0.135(12)	0.202(10)	1.003(5)	450

Tabelle 11.10: Anisotrope Auslenkungsparameter ( $U/\text{pm}^2$ ) von  $\text{NaKZn}_3(\text{SeO}_3)_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 

Atom	$U_{11}$	$U_{22}$	$U_{33}$	$U_{12}$	$U_{13}$	$U_{23}$
K	251(8)	288(6)	242(6)	-95(5)	-41(4)	19(4)
Na	277(14)	236(11)	221(11)	-120(9)	-43(8)	-4(7)
Zn1	232(3)	187(3)	144(2)	-82(2)	-14(2)	-37.8(19)
Zn2	218(3)	153(2)	172(2)	-66(2)	-14(2)	-22.8(18)
Zn3	267(4)	160(3)	175(2)	-86(2)	-34(2)	-8.5(19)
Se1	202(3)	152(2)	134(2)	-84.8(19)	6.1(16)	-19.9(15)
O11	380(20)	188(16)	146(15)	-153(16)	34(14)	-58(12)
O12	310(20)	266(18)	263(17)	-157(18)	-115(15)	67(14)
O13	350(20)	160(16)	327(19)	-123(16)	-128(16)	13(14)
Se2	214(3)	147(2)	125(2)	-71.7(19)	-0.5(16)	-19.6(15)
O21	380(20)	166(16)	189(16)	-102(16)	-108(14)	-17(12)
O22	230(20)	266(18)	220(16)	-41(16)	-68(14)	-95(14)
O23	200(20)	137(15)	305(18)	-33(14)	-9(14)	-10(13)
Se3	177(3)	166(2)	149(2)	-66.0(19)	-16.6(16)	-16.1(15)
O31	340(20)	188(16)	146(15)	-69(16)	46(14)	-19(12)
O32	360(20)	229(17)	257(17)	-157(17)	-132(15)	67(14)
O33	310(20)	318(19)	221(17)	-186(18)	-5(14)	-78(14)

Fortsetzung Tabelle 11.10:

Se4	184(3)	148(2)	170(2)	-62.2(19)	-16.2(16)	-18.0(16)
O41	410(30)	179(17)	370(20)	-124(17)	-224(17)	26(15)
O42	310(20)	142(15)	178(15)	-96(15)	15(13)	-38(12)
O43	290(20)	390(20)	207(16)	-203(19)	70(14)	-72(15)
Ow	280(30)	300(20)	268(19)	-41(18)	-14(16)	-17(16)

Tabelle 11.11: Anisotrope Auslenkungsparameter ( $/\text{pm}^2$ ) von  $\text{Ca}_3\text{Zn}(\text{SeO}_3)_4$ 

Atom	$U_{11}$	$U_{22}$	$U_{33}$	$U_{12}$	$U_{13}$	$U_{23}$
Ca1	66(2)	66(2)	135(4)	0	0	0
Ca2	113(3)	85(3)	46(3)	-32(2)	0	0
Zn	90.4(17)	90.4(17)	139(2)	0	0	0
Se	84.4(14)	63.8(13)	118.0(14)	7.3(7)	0.1(7)	10.9(7)
O1	205(9)	128(8)	180(8)	-27(7)	124(7)	-54(6)
O2	240(9)	138(8)	129(7)	-27(7)	-48(6)	-49(6)
O3	74(8)	130(8)	231(8)	-4(6)	-6(6)	-64(6)

Tabelle 11.12: Lage- und isotrope Auslenkungsparameter ( $U_{\text{eq}}/\text{pm}^2$ ) von  $\text{KZn}(\text{HSeO}_3)_3$ 

Atom	WS	x	y	z	$U_{\text{eq}}$
K	4e	0.79385(18)	0.1637(3)	0.6481(3)	277(5)
Zn1	2a	0.0000	0.0000	0.0000	119(3)
Zn2	2b	0.5000	0.0000	0.0000	128(3)
Se1	4e	0.56595(6)	0.15935(12)	0.33634(9)	138(2)
O11	4e	0.4845(5)	0.0403(10)	0.2222(7)	185(13)
O12	4e	0.4912(6)	0.2308(9)	0.4579(8)	216(14)
O13	4e	0.6329(5)	-0.0055(11)	0.4416(9)	261(15)
H13	4e	0.599(10)	-0.086(16)	0.492(14)	390
Se2	4e	0.07288(6)	0.13850(12)	0.69839(9)	130(2)
O21	4e	-0.0219(5)	0.0515(10)	0.7736(7)	180(13)
O22	4e	0.0159(6)	0.2260(9)	0.5381(7)	195(13)
O23	4e	0.1249(5)	-0.0545(10)	0.6305(8)	209(13)
H23	4e	0.076(8)	-0.116(17)	0.571(13)	310
Se3	4e	0.25609(7)	0.09579(13)	0.00867(10)	164(2)
O31	4e	0.1573(5)	-0.0348(11)	0.0015(8)	231(14)
O32	4e	0.3422(5)	-0.0421(11)	-0.0417(8)	230(15)
O33	4e	0.2891(6)	0.1000(12)	0.2038(8)	270(16)
H33	4e	0.350(5)	0.11(2)	0.261(14)	410

Tabelle 11.13: Anisotrope Auslenkungsparameter ( $/\text{pm}^2$ ) von  $\text{KZn}(\text{HSeO}_3)_3$ 

Atom	$U_{11}$	$U_{22}$	$U_{33}$	$U_{12}$	$U_{13}$	$U_{23}$
K	220(10)	286(12)	317(11)	-7(9)	8(8)	79(9)
Zn1	142(6)	113(6)	104(6)	-8(5)	28(5)	-12(5)
Zn2	151(6)	133(7)	105(6)	-2(5)	37(5)	2(5)

Fortsetzung Tabelle 11.13:

Se1	151(4)	138(4)	127(4)	-26(3)	27(3)	-4(3)
O11	210(30)	230(30)	110(30)	-50(30)	20(20)	-40(20)
O12	290(40)	120(30)	270(30)	-30(30)	170(30)	-50(30)
O13	180(30)	290(40)	300(40)	20(30)	-20(30)	70(30)
Se2	152(4)	127(4)	108(4)	-21(3)	3(3)	9(3)
O21	170(30)	240(30)	140(30)	-30(30)	40(20)	0(20)
O22	350(40)	100(30)	120(30)	0(30)	-10(20)	30(20)
O23	190(30)	180(30)	260(30)	40(30)	20(30)	-30(30)
Se3	144(4)	162(4)	184(4)	-1(3)	11(3)	21(3)
O31	110(30)	280(40)	320(40)	-10(30)	40(30)	-40(30)
O32	150(30)	330(40)	210(30)	-10(30)	40(20)	-80(30)
O33	240(40)	390(50)	190(30)	-40(30)	60(30)	-40(30)

Tabelle 11.14: Mess- und Verfeinerungsparameter für  $\text{KCo}(\text{SeO}_2\text{OH})_3$ 

Name	Kalium-kobalt-tris(hydrogenoxoselenat(IV))
Summenformel	H3 Co K O9 Se3
Molmasse /g mol <sup>-1</sup>	481.93
Temperatur /K	293(2)
Wellenlänge /pm	71.073
Kristallsystem, Raumgruppe, PS	monoklin, P2 <sub>1</sub> /c, mP64
Gitterkonstanten /pm, /°	a = 1350.4(3) b = 755.2(2)    β = 97.56(3) c = 913.7(2)
Zellvolumen /nm <sup>3</sup>	0.9237(4)
Z, röntgen. Dichte /Mg m <sup>-3</sup>	4, 3.465
Absorptionskoeffizient /mm <sup>-1</sup>	14.153
F(000)	892
Kristallgröße /mm <sup>3</sup>	0.34 · 0.26 · 0.14
Messbereich (Θ) /°	3.51 - 30.42
Messbereich (H)	-19 ≤ h ≤ 19, -10 ≤ k ≤ 10, -12 ≤ l ≤ 12
Reflexe gemessen / unique / signifikant	7134 / 1804 / 1339
R <sub>int</sub> , R <sub>σ</sub>	0.0652, 0.0568
Vollständigkeit bis Θ = 30.42	64.5 %
Verfeinerungsmethode	Least-squares (volle Matrix) gegen F <sup>2</sup>
Daten / Restraints / Parameter	1804 / 3 / 141
S(F <sup>2</sup> )	1.070
Gütefaktoren (beob.)	R1 = 0.0470, wR2 = 0.1192
Gütefaktoren (gem.)	R1 = 0.0679, wR2 = 0.1283
Extinktionskoeffizient	0.0037(7)
Δρ <sub>min.</sub> , Δρ <sub>max.</sub> /10 <sup>-6</sup> e pm <sup>-3</sup>	-1.1(2), 0.9(1)

Tabelle 11.15: Lage- und isotrope Auslenkungsparameter ( $U_{\text{eq}}/\text{pm}^2$ ) von  $\text{KCo}(\text{SeO}_2\text{OH})_3$ 

Atom	WS	sof	x	y	z	U(eq)
K	4c	1	0.79395(19)	0.1638(3)	0.6477(3)	285(5)
Co1	2b	1	0.5000	0.0000	0.0000	124(3)
Co2	2a	1	0.0000	0.0000	0.0000	126(3)
Se1	4e	1	0.07340(7)	0.13816(11)	0.69796(9)	153(2)
O11	4e	1	-0.0215(5)	0.0523(8)	0.7741(7)	182(13)
O12	4e	1	0.0173(6)	0.2260(8)	0.5392(7)	222(15)
O13	4e	1	0.1252(6)	-0.0552(8)	0.6277(8)	215(15)
H13	4e	1	0.074(7)	-0.128(13)	0.594(13)	320
Se2	4e	1	0.56621(7)	0.15969(10)	0.33640(10)	148(2)
O21	4e	1	0.4910(5)	0.2318(8)	0.4564(7)	184(13)
O22	4e	1	0.4834(5)	0.0393(8)	0.2217(6)	172(13)
O23	4e	1	0.6338(6)	-0.0048(9)	0.4425(8)	229(15)
H23	4e	1	0.594(9)	-0.073(14)	0.490(12)	340
Se3	4e	1	0.25618(7)	0.09543(12)	0.00900(10)	166(2)
O31	4e	1	0.1566(6)	-0.0356(9)	0.0036(8)	248(15)
O32	4e	1	0.3416(6)	-0.0428(9)	-0.0414(7)	220(20)
O33	4e	1	0.2890(6)	0.1007(10)	0.2047(8)	285(16)
H33	4e	1	0.353(5)	0.111(17)	0.251(13)	430

Tabelle 11.16: Ausgewählte Bindungslängen (/pm) und Winkel ( $^\circ$ ) von  $\text{KCo}(\text{SeO}_2\text{OH})_3$ 

<b>KO<sub>n</sub>-Polyeder</b>			
K-O33 <sup>1</sup>	273.1(8)	K-O13 <sup>1</sup>	298.6(7)
K-O11 <sup>2</sup>	273.8(7)	K-O13 <sup>4</sup>	305.2(8)
K-O31 <sup>3</sup>	278.4(7)	K-O31 <sup>1</sup>	331.3(8)
K-O23	295.7(8)	K-O12 <sup>2</sup>	332.9(8)
K-O32 <sup>3</sup>	295.6(8)		
<b>CoO<sub>6</sub>-Oktaeder</b>			
Co1-O21 <sup>5</sup>	206.5(6)	Co2-O11 <sup>8</sup>	208.4(6)
Co1-O21 <sup>6</sup>	206.5(6)	Co2-O11 <sup>9</sup>	208.4(6)
Co1-O22 <sup>7</sup>	208.8(6)	Co2-O31 <sup>10</sup>	210.8(6)
Co1-O22	208.8(6)	Co2-O31	210.8(6)
Co1-O32	214.6(7)	Co2-O12 <sup>5</sup>	212.8(7)
Co1-O32 <sup>7</sup>	214.6(7)	Co2-O12 <sup>11</sup>	212.8(7)
<b>SeO<sub>2</sub>OH-Anionen</b>			
Se1-O11	166.8(7)	O11-Se1-O12	103.3(3)
Se1-O12	168.2(7)	O11-Se1-O13	101.1(3)
Se1-O13	177.6(7)	O12-Se1-O13	99.6(3)
Se2-O22	169.3(7)	O22-Se2-O21	99.8(3)
Se2-O21	168.0(6)	O22-Se2-O23	100.6(3)
Se2-O23	175.6(7)	O21-Se2-O23	102.4(3)
Se3-O31	166.5(7)	O31-Se3-O32	101.9(4)
Se3-O32	166.5(7)	O31-Se3-O33	97.8(4)
Se3-O33	178.5(8)	O32-Se3-O33	101.6(4)
<b>H-Brücken</b>			
	<b>d(O-H)</b>	<b>d(H...O)</b>	<b>∠OHO</b>
			<b>d(O...O)</b>

Fortsetzung Tabelle 11.16:

O13-H13...O12 <sup>8</sup>	91(4)	177(1)	156.6(6)	263.1(2)
O23-H23...O21 <sup>1</sup>	90(5)	176(8)	166.5(1)	265.4(3)
O33-H33...O22	92(2)	188(9)	138.6(5)	265.0(2)

Symmetrieoperatoren:

1) $-x+1, -y, -z+1$	2) $x+1, y, z$	3) $-x+1, y+1/2, -z+1/2$
4) $-x+1, y+1/2, -z+3/2$	5) $x, -y+1/2, z-1/2$	6) $-x+1, y-1/2, -z+1/2$
7) $-x+1, -y, -z$	8) $-x, -y, -z+1$	9) $x, y, z-1$
10) $-x, -y, -z$	11) $-x, y-1/2, -z+1/2$	

Tabelle 11.17: Anisotrope Auslenkungsparameter ( $\text{\AA}^2$ ) von  $\text{KCo}(\text{SeO}_2\text{OH})_3$ 

Atom	$U_{11}$	$U_{22}$	$U_{33}$	$U_{12}$	$U_{13}$	$U_{23}$
K	245(11)	273(10)	332(12)	-10(8)	23(10)	78(9)
Co1	144(8)	118(7)	111(7)	-2(6)	25(6)	4(5)
Co2	160(8)	106(7)	117(7)	-8(6)	40(6)	-10(5)
Se1	182(4)	138(4)	136(4)	-20(3)	11(3)	12(3)
O11	190(30)	230(30)	120(30)	-10(30)	-20(30)	30(20)
O12	350(40)	140(30)	150(30)	10(30)	-60(30)	40(20)
O13	240(40)	150(30)	260(40)	-10(30)	60(30)	-40(30)
Se2	173(4)	131(4)	143(4)	-20(3)	37(3)	-6(3)
O21	230(30)	140(30)	200(30)	-80(20)	100(30)	-40(20)
O22	210(30)	210(30)	90(30)	-30(30)	10(30)	-30(20)
O23	180(40)	250(40)	240(30)	20(30)	-10(30)	30(30)
Se3	153(4)	156(4)	187(4)	-1(3)	13(3)	13(3)
O31	140(30)	270(30)	330(40)	20(30)	0(30)	-10(30)
O32	180(40)	290(40)	170(30)	-10(30)	-20(30)	-80(30)
O33	270(40)	370(40)	230(40)	-10(30)	100(30)	-70(30)

Tabelle 11.18: Mess- und Verfeinerungsparameter für  $\text{KMn}(\text{SeO}_2\text{OH})_3$ 

Name	Kalium-mangan-tris(hydrogenoxoselenat(IV))
Summenformel	$\text{KMn}(\text{SeO}_2\text{OH})_3$
Molmasse $/\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$	350.98
Temperatur /K	293(2)
Wellenlänge /pm	71.073
Kristallsystem, Raumgruppe, PS	monoklin, $P2_1/c$ , $mP64$
Gitterkonstanten /pm, $^\circ$	$a = 1369.1(3)$ $b = 767.5(2)$ $\beta = 98.65(3)$ $c = 934.1(2)$
Zellvolumen $/\text{nm}^3$	0.9704(4)
Z, röntgen. Dichte $/\text{Mg}\cdot\text{m}^{-3}$	4, 2.402
Absorptionskoeffizient $/\text{mm}^{-1}$	9.269
F(000)	652
Kristallgrösse $/\text{mm}^3$	$0.28 \cdot 0.24 \cdot 0.18$

Fortsetzung Tabelle 11.18:

Messbereich ( $\Theta$ ) /°	3.01 - 30.43
Messbereich ( $H$ )	$-19 \leq h \leq 19, -10 \leq k \leq 10, -13 \leq l \leq 13$
Reflexe gemessen / unique / signifikant	14988 / 2906 / 2138
$R_{int.}, R_{\sigma}$	0.0620, 0.0448
Vollständigkeit bis $\Theta = 30.43$	98.8 %
Absorptionskorrektur	numerisch
Verfeinerungsmethode	Least-squares (volle Matrix) gegen $F^2$
Daten / Restraints / Parameter	2906 / 3 / 140
$S(F^2)$	0.927
Gütefaktoren (beob.)	$R1 = 0.0341, wR2 = 0.0809$
Gütefaktoren (gem.)	$R1 = 0.0532, wR2 = 0.0867$
Extinktionskoeffizient	0.0041(4)
$\Delta\rho_{min.}, \Delta\rho_{max.} / 10^{-6} e \cdot pm^{-3}$	-1.3(2), 1.0(2)12

Tabelle 11.19: Lage- und isotrope Auslenkungsparameter ( $U_{eq}/pm^2$ ) von  $KMn(SeO_2OH)_3$ 

Atom	WS	x	y	z	$U_{eq}$
K	4c	0.79564(8)	0.16502(16)	0.64518(14)	306(3)
Co1	2b	0.5000	0.0000	0.0000	170(2)
Co2	2a	0.0000	0.0000	0.0000	151.3(19)
Se1	4e	0.07473(3)	0.13269(6)	0.69688(5)	152.8(11)
O11	4e	-0.0198(2)	0.0548(5)	0.7698(3)	208(7)
O12	4e	0.0197(3)	0.2226(4)	0.5412(3)	231(7)
O13	4e	0.1235(3)	-0.0594(5)	0.6307(4)	240(7)
H13	4e	0.076(4)	-0.104(8)	0.572(6)	360
Se2	4e	0.56688(3)	0.15333(6)	0.34052(5)	162.8(12)
O21	4e	0.4934(3)	0.2249(4)	0.4570(4)	242(7)
O22	4e	0.4865(2)	0.0394(5)	0.2246(3)	235(7)
O23	4e	0.6330(3)	-0.0108(5)	0.4449(4)	280(8)
H23	4e	0.591(5)	-0.088(8)	0.483(7)	420
Se3	4e	0.25519(3)	0.09246(6)	0.01538(5)	187.7(12)
O31	4e	0.1577(2)	-0.0380(5)	0.0066(4)	274(8)
O32	4e	0.3401(2)	-0.0371(5)	-0.0406(4)	259(7)
O33	4e	0.2906(3)	0.0871(6)	0.2060(4)	339(9)
H33	4e	0.356(4)	0.088(10)	0.247(8)	510

Tabelle 11.20: Ausgewählte Bindungslängen (/pm) und Winkel (°) von  $KMn(SeO_2OH)_3$ 

<b>KO<sub>n</sub>-Polyeder</b>			
K-O33 <sup>1</sup>	275.0(4)	K-O13 <sup>1</sup>	306.3(4)
K-O11 <sup>2</sup>	275.1(4)	K-O13 <sup>4</sup>	306.4(4)
K-O31 <sup>3</sup>	280.8(4)	K-O31 <sup>1</sup>	336.4(4)
K-O23	300.4(4)	K-O12 <sup>2</sup>	338.3(4)
K-O32 <sup>3</sup>	301.4(4)		
<b>MnO<sub>6</sub>-Oktaeder</b>			

Fortsetzung Tabelle 11.20:

Co1-O21 <sup>5</sup>	214.8(3)	Co2-O11 <sup>8</sup>	216.8(3)
Co1-O21 <sup>6</sup>	214.8(3)	Co2-O11 <sup>9</sup>	216.8(3)
Co1-O22 <sup>7</sup>	215.5(3)	Co2-O31 <sup>10</sup>	217.0(3)
Co1-O22	215.5(3)	Co2-O31	217.0(3)
Co1-O32	218.4(3)	Co2-O12 <sup>5</sup>	217.3(3)
Co1-O32 <sup>7</sup>	218.4(3)	Co2-O12 <sup>11</sup>	217.3(3)
<b>SeO<sub>2</sub>OH<sup>-</sup>-Anionen</b>			
Se1-O11	166.2(3)	O11-Se1-O12	103.08(17)
Se1-O12	168.3(3)	O11-Se1-O13	101.62(17)
Se1-O13	176.8(3)	O12-Se1-O13	100.58(17)
Se2-O22	167.1(3)	O22-Se2-O21	100.98(17)
Se2-O21	168.2(3)	O22-Se2-O23	102.63(18)
Se2-O23	175.8(4)	O21-Se2-O23	100.57(18)
Se3-O31	166.1(3)	O31-Se3-O32	102.53(18)
Se3-O32	167.2(4)	O31-Se3-O33	97.59(19)
Se3-O33	177.4(4)	O32-Se3-O33	101.66(19)
<b>H-Brücken</b>			
	<b>d(O-H)</b>	<b>d(H...O)</b>	<b>∠ OHO</b>
O13-H13...O12 <sup>8</sup>	86(4)	180(4)	173(7)
O23-H23...O21 <sup>1</sup>	94(4)	171(4)	176(7)
O33-H33...O22	91(4)	187(6)	147(7)

Symmetrieeoperatoren:

1)-x+1,-y,-z+1	2)x+1,y,z	3)-x+1,y+1/2,-z+1/2
4)-x+1,y+1/2,-z+3/2	5)x,-y+1/2,z-1/2	6)-x+1,y-1/2,-z+1/2
7)-x+1,-y,-z	8)-x,-y,-z+1	9)x,y,z-1
10)-x,-y,-z	11)-x,y-1/2,-z+1/2	

Tabelle 11.21: Anisotrope Auslenkungsparameter ( $\text{\AA}^2$ ) von  $\text{KMn}(\text{SeO}_2\text{OH})_3$ 

Atom	U <sub>11</sub>	U <sub>22</sub>	U <sub>33</sub>	U <sub>12</sub>	U <sub>13</sub>	U <sub>23</sub>
K	227(5)	323(6)	357(6)	-18(4)	11(4)	91(5)
Co1	161(4)	195(5)	160(4)	-1(4)	39(3)	4(4)
Co2	143(4)	157(4)	155(4)	-2(3)	25(3)	-19(4)
Se1	166(2)	150(2)	134(2)	-23.4(15)	-2.7(14)	13.1(16)
O11	173(14)	302(18)	150(15)	6(13)	31(12)	28(14)
O12	340(19)	154(16)	178(15)	-2(14)	-25(13)	35(13)
O13	199(16)	219(17)	312(19)	43(13)	73(14)	-13(15)
Se2	163(2)	177(2)	149(2)	-34.1(15)	27.3(15)	-10.2(16)
O21	335(18)	177(16)	244(17)	-32(14)	143(14)	-35(14)
O22	199(15)	370(20)	135(15)	-47(14)	15(12)	-45(14)
O23	189(16)	300(20)	340(20)	22(14)	-15(14)	90(16)
Se3	138(2)	192(2)	229(2)	-11.0(16)	14.1(16)	16.4(18)
O31	125(14)	252(18)	450(20)	-32(13)	65(14)	-76(17)
O32	141(14)	380(20)	255(17)	-21(14)	36(13)	-43(16)
O33	237(18)	560(30)	218(18)	-50(18)	38(14)	-47(18)

Tabelle 11.22: Lage- und isotrope Auslenkungsparameter ( $U_{\text{eq}}/\text{pm}^2$ ) von  $\text{Li}_2\text{SeO}_3 \cdot \frac{3}{4}\text{H}_2\text{O}$ 

Atom	Wyk.	x	y	z	U(eq)
Li1	8f	0.3231(4)	0.0502(13)	0.3322(4)	184(14)
Li2	8f	0.3991(5)	0.5483(13)	0.4159(4)	214(15)
Li3	8f	0.2852(4)	0.5315(14)	0.5446(4)	210(14)
Li4	8f	0.2295(4)	0.5463(12)	0.3461(4)	175(13)
Se1	8f	0.35408(2)	0.54718(7)	0.229142(19)	119.1(15)
Se2	8f	0.38131(2)	0.04126(7)	0.527278(19)	131.3(15)
O11	8f	0.32700(16)	0.4576(5)	0.31867(15)	151(6)
O12	8f	0.27971(17)	0.4677(5)	0.16189(15)	152(5)
O13	8f	0.35123(16)	0.8965(6)	0.23221(14)	162(6)
O21	8f	0.38084(19)	0.9384(5)	0.43145(16)	220(7)
O23	8f	0.37898(16)	1.3924(6)	0.51955(16)	192(6)
O22	8f	0.29481(17)	0.9736(6)	0.54349(16)	193(6)
OW1	8f	0.4906(2)	0.4792(9)	0.3794(3)	361(9)
H11	8f	0.525(5)	0.513(15)	0.393(5)	540
H12	8f	0.499(4)	0.362(16)	0.350(4)	540
OW2	4e	0.5000	0.1084(10)	0.2500	323(11)
H21	8f	0.527(4)	0.000(11)	0.251(5)	480

Tabelle 11.23: Anisotrope Auslenkungsparameter ( $/\text{pm}^2$ ) von  $\text{Li}_2\text{SeO}_3 \cdot \frac{3}{4}\text{H}_2\text{O}$ 

Atom	$U_{11}$	$U_{22}$	$U_{33}$	$U_{12}$	$U_{13}$	$U_{23}$
Li1	320(40)	140(30)	100(30)	0(30)	70(30)	60(20)
Li2	340(50)	180(30)	110(30)	60(30)	10(30)	-30(20)
Li3	240(40)	260(40)	130(30)	60(30)	20(30)	10(20)
Li4	220(40)	150(30)	160(30)	0(20)	30(30)	-20(20)
Se1	171(2)	94(2)	98(2)	5.3(12)	36.1(14)	2.1(10)
Se2	193(3)	104(2)	94(2)	4.2(13)	9.3(14)	3.1(11)
O11	221(16)	138(12)	95(11)	-6(10)	27(10)	9(9)
O12	201(15)	155(12)	100(11)	-6(10)	17(10)	-4(9)
O13	300(17)	51(10)	134(12)	1(10)	29(11)	-1(8)
O21	400(20)	138(13)	124(12)	21(11)	54(12)	-14(9)
O23	302(17)	62(10)	214(13)	0(10)	48(11)	5(10)
O22	236(17)	237(14)	110(12)	-40(11)	44(11)	19(9)
Ow1	240(20)	430(20)	410(20)	1(16)	46(16)	-211(15)
Ow2	360(30)	200(20)	420(30)	0	120(20)	0

Tabelle 11.24: Lage- und isotrope Auslenkungsparameter ( $U_{\text{eq}}/\text{pm}^2$ ) von  $\text{MnSeO}_3 \cdot \frac{3}{4}\text{H}_2\text{O}$ 

Atom	WS	x	y	z	U(eq)
Mn1	2a	0.96411(19)	0.4435(2)	0.15932(17)	95(3)
Mn2	2a	0.68138(18)	0.4332(2)	0.49208(16)	95(3)
Mn3	2a	0.3235(2)	0.5453(2)	0.49306(17)	104(3)
Mn4	2a	0.98228(19)	0.0466(2)	0.15185(17)	99(3)
Se1	2a	0.63718(9)	0.24273(15)	0.16254(9)	92.6(18)
O11	2a	0.8193(8)	0.2358(12)	0.1590(7)	123(12)

Fortsetzung Tabelle 11.24:

O12	2a	0.5593(9)	0.0655(10)	0.0975(8)	148(14)
O13	2a	0.6877(8)	0.2310(12)	0.3512(7)	142(13)
Se2	2a	0.24225(9)	0.74046(15)	0.16985(8)	77.5(17)
O21	2a	0.0870(8)	0.6130(11)	0.0899(8)	129(13)
O22	2a	0.2680(8)	0.7492(12)	0.3515(7)	133(12)
O23	2a	0.1452(9)	0.9124(9)	0.0983(8)	115(13)
Se3	2a	0.33422(9)	0.24057(15)	0.26823(8)	75.5(17)
O31	2a	0.1373(7)	0.2557(10)	0.2358(7)	107(12)
O32	2a	0.4091(8)	0.1073(10)	0.4090(7)	121(13)
O33	2a	0.4112(9)	0.4113(9)	0.3620(8)	117(13)
Se4	2a	0.96510(11)	0.61255(13)	0.49361(10)	101.3(19)
O41	2a	0.9563(9)	0.4796(10)	0.6171(9)	121(14)
O42	2a	1.0533(9)	0.5113(10)	0.3999(9)	130(15)
O43	2a	0.7618(8)	0.5988(10)	0.3688(8)	121(13)
Ow1	2a	0.7765(10)	0.8952(10)	0.0523(10)	183(16)
Hw11	2a	0.745(19)	0.796(8)	0.060(18)	270
Hw12	2a	0.679(10)	0.91(2)	0.060(18)	270
Ow2	2a	0.6069(10)	0.8745(10)	0.3330(8)	160(15)
Hw21	2a	0.666(15)	0.785(9)	0.371(16)	240
Hw22	2a	0.591(18)	0.977(7)	0.351(18)	240
Ow3	2a	0.7487(9)	0.5886(10)	0.1035(8)	143(16)
Hw31	2a	0.742(17)	0.656(14)	0.172(12)	210
Hw32	2a	0.647(10)	0.540(17)	0.069(17)	210

Tabelle 11.25: Anisotrope Auslenkungsparameter ( $\text{\AA}^2$ ) von  $4\text{MnSeO}_3 \cdot \frac{3}{4}\text{H}_2\text{O}$ 

Atom	U <sub>11</sub>	U <sub>22</sub>	U <sub>33</sub>	U <sub>12</sub>	U <sub>13</sub>	U <sub>23</sub>
Mn1	85(6)	99(8)	99(6)	-5(5)	40(5)	2(5)
Mn2	82(6)	99(9)	100(7)	-6(5)	36(5)	-6(5)
Mn3	91(6)	109(9)	109(7)	14(5)	41(5)	-7(6)
Mn4	99(6)	102(8)	82(6)	-7(5)	28(5)	-4(5)
Se1	61(3)	119(4)	94(3)	9(4)	32(2)	13(4)
O11	120(14)	119(15)	126(14)	-2(10)	50(9)	1(10)
O12	143(16)	147(17)	147(16)	0(10)	59(10)	2(10)
O13	145(15)	139(16)	141(15)	-3(10)	64(10)	-1(10)
Se2	67(3)	88(4)	70(3)	7(4)	24(2)	0(4)
O21	127(15)	129(16)	127(15)	-7(10)	53(10)	0(10)
O22	143(15)	127(16)	124(14)	1(10)	54(10)	-2(10)
O23	117(15)	117(16)	118(15)	8(9)	58(10)	-1(9)
Se3	64(3)	81(4)	73(3)	1(4)	23(2)	1(4)
O31	98(14)	111(16)	113(14)	-2(10)	47(10)	0(10)
O32	115(15)	120(16)	125(15)	8(10)	52(10)	4(10)
O33	112(15)	112(16)	118(15)	-2(10)	43(10)	1(9)
Se4	96(4)	112(5)	106(4)	-18(4)	54(3)	-18(3)
O41	122(16)	117(17)	123(16)	-8(10)	55(10)	6(9)
O42	126(16)	137(17)	133(17)	2(10)	62(11)	2(10)

Fortsetzung Tabelle 11.25:

O43	117(15)	124(16)	127(15)	1(10)	58(10)	0(10)
Ow1	170(40)	80(40)	350(40)	-30(30)	170(30)	-20(30)
Ow2	200(40)	40(40)	200(40)	10(30)	50(30)	-10(30)
Ow3	110(30)	180(50)	150(30)	40(30)	70(30)	-30(30)

Tabelle 11.26: Lage- und isotrope Auslenkungsparameter ( $U_{eq}/\text{pm}^2$ ) von  $\alpha\text{-MnSeO}_3\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 

Atom	WS	x	y	z	$U_{eq}$
Mn	4e	0.70280(4)	0.02469(4)	0.127236(19)	127.1(13)
Se	4e	0.18492(2)	0.18483(2)	0.131388(13)	120.7(12)
O1	4e	0.02932(19)	-0.01107(17)	0.15001(12)	168(2)
O2	4e	0.31615(19)	0.22548(18)	0.28386(10)	166(2)
O3	4e	0.36579(18)	0.05807(18)	0.07216(11)	164(2)
Ow1	4e	0.7250(2)	0.15163(18)	0.31705(13)	181(2)
Hw11	4e	0.595(3)	0.198(4)	0.305(3)	270
Hw12	4e	0.810(4)	0.258(3)	0.321(3)	270
Ow2	4e	0.7255(3)	0.1405(2)	0.57687(14)	273(3)
Hw21	4e	0.738(4)	0.082(4)	0.501(2)	410
Hw22	4e	0.726(5)	0.020(3)	0.620(2)	410

Tabelle 11.27: Anisotrope Auslenkungsparameter ( $/\text{pm}^2$ ) von  $\alpha\text{-MnSeO}_3\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 

Atom	$U_{11}$	$U_{22}$	$U_{33}$	$U_{12}$	$U_{13}$	$U_{23}$
Mn	114.1(18)	145.3(18)	125.6(18)	-3.9(7)	36.0(11)	-0.5(6)
Se	106.4(15)	121.0(15)	136.6(16)	5.3(4)	32.8(9)	4.8(4)
O1	115(5)	144(5)	253(6)	-10(4)	59(4)	10(4)
O2	178(5)	167(5)	147(5)	14(4)	27(4)	-37(4)
O3	114(5)	238(5)	148(5)	12(4)	46(4)	-35(4)
Ow1	186(6)	166(5)	192(6)	9(4)	48(5)	-22(4)
Ow2	461(9)	164(5)	206(6)	-1(5)	103(6)	-5(4)

Tabelle 11.28: Lage- und isotrope Auslenkungsparameter ( $U_{eq}/\text{pm}^2$ ) von  $\beta\text{-MnSeO}_3\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 

Atom	WS	x	y	z	$U_{eq}$
Se	4e	0.89430(3)	0.340151(19)	0.16056(2)	118.6(11)
Mn	4e	0.34287(4)	0.36012(3)	0.01340(4)	127.6(12)
O1	4e	0.3260(2)	0.59660(15)	-0.03864(18)	163(3)
O2	4e	0.3232(2)	0.32767(14)	-0.27024(18)	163(3)
O3	4e	0.0319(2)	0.29355(16)	0.00549(18)	183(3)
Ow1	4e	0.3818(2)	0.43933(19)	0.29644(19)	198(3)
H11	4e	0.475(4)	0.502(3)	0.303(4)	300
H12	4e	0.427(4)	0.378(3)	0.368(4)	300
Ow2	4e	0.4165(3)	0.13501(18)	0.0803(2)	237(4)
H21	4e	0.534(6)	0.125(3)	0.123(4)	360
H22	4e	0.349(4)	0.085(4)	0.117(4)	360

Tabelle 11.29: Anisotrope Auslenkungsparameter ( $\text{\AA}^2$ ) von  $\beta\text{-MnSeO}_3\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 

Atom	$U_{11}$	$U_{22}$	$U_{33}$	$U_{12}$	$U_{13}$	$U_{23}$
Se	108.0(14)	125.4(15)	120.1(14)	-1.9(6)	12.3(8)	-7.2(6)
Mn	114.4(18)	121.3(18)	148.0(18)	-3.4(11)	24.9(13)	6.6(10)
O1	111(6)	145(7)	226(7)	21(5)	6(5)	37(6)
O2	172(7)	154(7)	160(7)	7(5)	17(6)	-40(5)
O3	129(7)	229(7)	204(7)	-17(6)	71(6)	-37(6)
Ow1	206(7)	207(7)	175(7)	-10(6)	16(6)	18(6)
Ow2	200(8)	185(8)	318(9)	17(6)	21(7)	78(6)

Tabelle 11.30: Lage- und isotrope Auslenkungsparameter ( $U_{\text{eq}}/\text{\AA}^2$ ) von  $\text{SrSeO}_3\cdot\text{H}_2\text{O}$ 

Atom	sof	x	y	z	$U(\text{eq})$
Sr	1	0.11378(9)	0.14865(9)	0.33670(9)	168(2)
Se	1	0.26561(11)	0.67239(9)	0.50439(10)	154(2)
O1	1	0.2675(8)	0.5830(8)	0.6931(7)	268(14)
O3	1	0.0721(7)	0.8096(7)	0.4516(7)	183(12)
O2	1	0.1894(7)	0.4956(7)	0.3629(6)	197(12)
OW	1	0.3580(9)	0.1181(11)	0.6291(9)	362(16)
H1	1	0.481(5)	0.141(14)	0.641(14)	540
H2	1	0.380(14)	0.051(13)	0.728(8)	540

Tabelle 11.31: Anisotrope Auslenkungsparameter ( $\text{\AA}^2$ ) von  $\text{SrSeO}_3\cdot\text{H}_2\text{O}$ 

Atom	$U_{11}$	$U_{22}$	$U_{33}$	$U_{12}$	$U_{13}$	$U_{23}$
Sr	190(5)	150(3)	159(4)	-1(3)	44(4)	-3(3)
Se	138(4)	172(4)	155(5)	-3(3)	49(3)	-7(3)
O1	330(30)	340(30)	160(30)	-60(30)	100(30)	40(20)
O3	180(30)	170(20)	200(30)	80(20)	50(20)	-10(20)
O2	220(30)	220(30)	150(30)	-10(20)	50(20)	-30(20)
OW	260(30)	550(40)	240(40)	-80(30)	20(30)	160(30)

Tabelle 11.32: Lage- und isotrope Auslenkungsparameter ( $\text{\AA}^2$ ) von  $\text{KCd}_2(\text{SeO}_3)_2\text{Cl}\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 

Atom	WK	x	y	z	$U(\text{eq})$
Cd1	4a	-0.11180(14)	-0.00016(5)	0.35612(14)	173.3(17)
Cd2	4a	0.08599(12)	0.31146(9)	0.42269(11)	212(2)
Se1	4a	0.11181(11)	0.09567(11)	0.13500(10)	131(3)
Se2	4a	-0.34579(11)	0.09005(10)	0.56999(10)	129(3)
Cl	4a	-0.1090(5)	0.4687(2)	0.3466(5)	235(5)
K	4a	0.1816(4)	0.1931(3)	-0.2224(3)	225(6)
O1	4a	0.0478(14)	-0.0410(9)	0.1469(11)	240(20)
O2	4a	0.0184(12)	0.1452(8)	-0.0273(10)	220(20)
O3	4a	0.0179(13)	0.1547(8)	0.2824(10)	250(20)
O4	4a	-0.2847(10)	-0.0481(8)	0.5668(11)	175(19)

Fortsetzung Tabelle 11.32:

O5	4a	-0.2478(11)	0.1514(8)	0.4363(10)	190(19)
O6	4a	-0.2573(11)	0.1403(9)	0.7330(10)	178(19)
Ow1	4a	-0.0245(11)	0.2879(8)	0.6583(10)	169(19)
H11	4a	-0.108(10)	0.247(13)	0.662(16)	250
H12	4a	-0.093(13)	0.343(11)	0.667(15)	250
Ow2	4a	0.2871(12)	0.2084(9)	0.5354(11)	220(20)
H21	4a	0.261(19)	0.141(8)	0.483(16)	330
H22	4a	0.339(16)	0.277(9)	0.543(16)	330

Tabelle 11.33: Anisotrope Auslenkungsparameter ( $\text{\AA}^2$ ) von  $\text{K Cd}_2(\text{SeO}_3)_2\text{Cl}\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 

Atom	$U_{11}$	$U_{22}$	$U_{33}$	$U_{12}$	$U_{13}$	$U_{23}$
Cd1	171(4)	101(3)	256(3)	-3(4)	85(2)	-2(3)
Cd2	230(5)	197(5)	208(4)	-10(5)	12(3)	-12(4)
Se1	114(6)	141(6)	137(6)	-24(5)	4(4)	17(4)
Se2	122(6)	132(6)	132(6)	21(5)	9(4)	-32(4)
Cl	199(13)	206(11)	287(13)	26(16)	-80(8)	7(14)
K	225(15)	248(14)	203(13)	-27(15)	32(10)	-19(12)
O1	330(70)	120(50)	280(50)	40(40)	30(40)	0(30)
O2	230(60)	230(50)	180(50)	-70(40)	-20(40)	40(30)
O3	350(60)	280(60)	120(40)	-70(40)	110(40)	-70(30)
O4	50(50)	100(40)	370(60)	-20(30)	-40(30)	-60(30)
O5	150(50)	190(50)	240(50)	70(30)	60(30)	40(30)
O6	190(50)	230(50)	110(40)	-30(40)	50(30)	-50(30)
Ow1	120(50)	170(50)	220(50)	30(30)	20(30)	20(30)
Ow2	160(50)	170(50)	330(60)	20(40)	40(40)	10(30)

Tabelle 11.34: Lage- und isotrope Auslenkungsparameter ( $\text{\AA}^2$ ) von  $\text{K}_3\text{Ca}_3(\text{SeO}_3)(\text{CO}_3)_3\text{Cl}$ 

Atom	sof	x	y	z	$U(\text{eq})$
Se	1	0.3333	0.6667	0.96001(7)	52.7(9)
K	1	0.71864(7)	0.85927(7)	1.05717(10)	184.6(14)
Cl	1	1.0000	1.0000	0.8101(2)	251(3)
Ca	1	-0.04982(5)	0.47506(6)	0.86591(7)	91.0(11)
O1	1	0.16573(19)	0.5828(2)	1.0638(3)	118(3)
O2	1	0.0929(2)	0.6941(2)	0.6892(4)	206(5)
O3	1	0.3059(2)	0.9072(2)	0.6889(4)	206(5)
O4	1	0.2220(3)	0.7778(3)	0.4267(3)	232(5)
C	1	0.2069(3)	0.7931(3)	0.6066(4)	91(4)

Tabelle 11.35: Anisotrope Auslenkungsparameter ( $\text{\AA}^2$ ) von  $\text{K}_3\text{Ca}_3(\text{SeO}_3)(\text{CO}_3)_3\text{Cl}$ 

Atom	$U_{11}$	$U_{22}$	$U_{33}$	$U_{12}$	$U_{13}$	$U_{23}$
Se	52.4(10)	52.4(10)	53.2(15)	26.2(5)	0	0
K	188(3)	158(3)	218(3)	94(2)	-9(2)	-4(2)
Cl	249(3)	249(3)	255(6)	124.3(17)	0	0

Fortsetzung Tabelle 11.35:

Ca	59.1(19)	106(2)	94(2)	30.6(16)	-4.9(16)	-1.9(17)
O1	46(7)	185(8)	81(8)	26(6)	7(6)	5(8)
O2	109(8)	180(9)	282(13)	36(7)	40(9)	126(9)
O3	180(9)	107(8)	282(13)	34(7)	-121(9)	-41(9)
O4	219(9)	211(9)	177(11)	42(8)	33(9)	-39(9)
C	70(9)	72(9)	130(11)	35(8)	-12(8)	11(8)

Tabelle 11.36: Lage- und isotrope Auslenkungsparameter ( $\text{\AA}^2$ ) von  $\text{K}_2\text{Co}(\text{HSeO}_3)_2\text{Cl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 

Atom	WS	x	y	z	U(eq)
Co	2c	0.0000	1.0000	0.5000	186(3)
K	4e	-0.27563(18)	0.79216(16)	0.75400(18)	362(4)
Cl	4e	-0.29025(18)	1.02341(14)	0.43394(19)	298(4)
Se	4e	0.10989(6)	0.82451(4)	0.17384(6)	193(3)
O11	4e	-0.0242(5)	0.7303(4)	0.0334(5)	256(8)
O12	4e	-0.0038(5)	0.9618(4)	0.2336(5)	275(9)
O13	4e	0.2061(5)	0.9258(5)	0.0320(6)	296(9)
H1	4e	0.125(7)	0.965(9)	-0.046(10)	440
Ow	4e	-0.4956(7)	0.7985(7)	0.9632(9)	522(14)
Hw1	4e	-0.589(8)	0.848(12)	0.953(16)	780
Hw2	4e	-0.556(13)	0.718(10)	0.980(16)	780

Tabelle 11.37: Anisotrope Auslenkungsparameter ( $\text{\AA}^2$ ) von  $\text{K}_2\text{Co}(\text{HseO}_3)_2\text{Cl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 

Atom	U <sub>11</sub>	U <sub>22</sub>	U <sub>33</sub>	U <sub>12</sub>	U <sub>13</sub>	U <sub>23</sub>
Co	311(8)	88(4)	157(4)	14(3)	35(4)	-3(3)
K	461(10)	309(6)	304(6)	-48(5)	38(6)	47(5)
Cl	339(9)	201(5)	340(7)	10(5)	30(5)	5(5)
Se	297(6)	104(3)	163(3)	14.3(14)	7(2)	-5.5(13)
O11	360(20)	95(15)	275(18)	-1(13)	-47(15)	-19(12)
O12	450(30)	179(15)	181(16)	92(15)	19(15)	-40(12)
O13	330(30)	251(18)	310(20)	-6(16)	47(16)	65(15)
Ow	440(40)	490(30)	640(40)	70(20)	100(30)	110(30)

Tabelle 11.38: Wellenzahlen ( $\text{cm}^{-1}$ ) und Zuordnung der Banden in  $\text{Mn}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 

IR Spektren		Ramanspektrum	Zuordnung
295 K	100 K	295 K	
3384	3428 sh		$\nu_{\text{OH}} (\text{H}_2\text{O})$
	3371		
1445	3282		
	3213		

Fortsetzung Tabelle 11.38:

	3174		
	1445		$\nu_{OH}$ oder $2\nu_2(H_2O)$
3015	3020	3018 m	$\nu_{12}(B_2)$ ; asym. CH-Strecks.
	3013		
2992 sh	2991	2994 m	$\nu_7(B_1)$ ; asym. CH-Strecks.
2976	2972	2974 m	
	2936	2938 vs	$\nu_1(A_1)$ ; sym. CH-Strecks.
2929 sh	2927	2931 vs	
	2915		
2852	2847		$2\nu_2(A_1)$
	1445		?
	1445		?
	1445		?
1641	1649		$\nu_2(H_2O)$
	1634 sh		
1605 sh	1606 sh	1613 vw	$\nu_8(B_1)$ ; as. CO-Strecks.
1568	1573	1576 vw	
1454 sh	1460	1460 m	$\nu_{13}(B_2)$ ; as. $CH_3$ -Deformation
1445 sh	1449	1452 m	
1436	1437		$\nu_9(B_1)$ ; asym. $CH_3$ -Def.
1425 sh	1428 sh	1430 sh	
	1423		
1416	1416	1418 s	$\nu_2(A_1)$ ; sym. CO-Strecks.
	1405		
1392	1392	1394 m	
1347 sh	1347 sh	1350 m	$\nu_3(A_1)$ ; sym. $CH_3$ -Def.
1343	1343	1342 sh	
1045	1053	1046 vw	$\nu_{14}(B_2)$ ; o.o.p. $CH_3$ (rock)
	1047		
	1043		
1032 sh	1033	1037 vw	$\nu_{10}(B_1)$ ; i.p. $CH_3$ (rock)
1027	1028 sh	1028 vw	
	1025		
956	956	952 vs	$\nu_4(A_1)$ ; C–C-Strecks.
935	935	932 vs	
893	916		Zwei-Phononen-Mode
769	812 sh		$H_2O$ -Librationen
	794		
	692 sh		$H_2O$ -Libr. Und/oder $\nu_5(A_1)$
674 sh	678 sh	675 m	$\nu_5(A_1)$ ; sym. OCO-Def.
668	669	666 m	$H_2O$ -Libr.
	636		
614	613	613 w	$\nu_{15}(B_2)$ ; o.o.p. OCO (rock)

Fortsetzung Tabelle 11.38:

493 sh	493	513 w	$\nu_{11}(\text{B}_1)$ ; i.p. OCO (rock)
483	482	492 w	

Tabelle 11.39: Lage- und isotrope Auslenkungsparameter ( $U_{\text{eq}}/\text{pm}^2$ ) von  $\text{Mn}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 

Atom	sof	x	y	z	U(eq)
Mn1	1	0.19745(5)	0.07207(4)	0.70226(3)	223.0(14)
Mn2	1	0.0000	0.0000	0.5000	184.3(15)
O1	1	0.2346(3)	0.2437(2)	0.79790(14)	303(4)
O2	1	0.1701(2)	-0.1033(2)	0.59839(13)	235(4)
O3	1	0.3771(3)	0.2422(3)	0.21874(18)	415(6)
O4	1	-0.0283(2)	0.1150(2)	0.62344(13)	253(4)
O5	1	0.2854(3)	0.2206(3)	0.60883(14)	328(5)
O6	1	0.1646(2)	0.1627(2)	0.47560(13)	280(4)
Ow1	1	0.0747(3)	-0.0512(3)	0.79183(15)	298(4)
Ow2	1	0.4308(3)	0.0090(3)	0.7508(2)	407(6)
Ow3	1	0.1237(3)	0.2446(3)	0.29943(16)	357(5)
C1	1	0.2967(3)	0.2671(3)	0.87470(17)	228(5)
C2	1	0.3335(5)	0.1432(4)	0.9388(2)	417(8)
C3	1	0.3607(3)	0.3282(3)	0.15552(18)	250(5)
C4	1	-0.2949(4)	0.1274(6)	0.6139(3)	434(9)
C5	1	0.2664(3)	0.2290(3)	0.52584(18)	241(5)
C6	1	0.3729(4)	0.3228(5)	0.4822(2)	426(8)
H11	1	-0.004(5)	-0.098(5)	0.763(3)	450
H12	1	0.123(5)	-0.115(5)	0.826(3)	450
H21	1	0.471(6)	-0.074(5)	0.759(4)	610
H22	1	0.502(5)	0.067(5)	0.769(4)	610
H2A	1	0.3809	0.1809	0.9947	630
H2B	1	0.4010	0.0764	0.9156	630
H2C	1	0.2421	0.0930	0.9472	630
H31	1	0.137(6)	0.212(5)	0.350(3)	530
H32	1	0.206(5)	0.244(5)	0.279(3)	530
H4A	1	-0.299(6)	0.104(6)	0.552(4)	650
H4B	1	-0.365(6)	0.190(6)	0.618(4)	650
H4C	1	-0.323(7)	0.043(6)	0.645(4)	650
H6A	1	0.3456	0.3189	0.4190	640
H6B	1	0.4743	0.2876	0.4977	640
H6C	1	0.3668	0.4219	0.5021	640

Tabelle 11.40: Anisotrope Auslenkungsparameter ( $\text{\AA}^2$ ) von  $\text{Mn}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 

Atom	$U_{11}$	$U_{22}$	$U_{33}$	$U_{12}$	$U_{13}$	$U_{23}$
Mn1	252(2)	245(2)	162(2)	-33.8(15)	-6.1(14)	-21.4(14)
Mn2	200(3)	223(3)	124(2)	-13.2(18)	4.1(18)	9.3(18)
O1	383(11)	275(10)	223(10)	-6(8)	-54(8)	-52(8)
O2	294(9)	217(8)	179(8)	38(7)	-24(7)	7(7)
O3	316(11)	504(15)	441(14)	16(10)	108(10)	235(11)
O4	217(8)	349(10)	193(8)	48(8)	29(7)	-29(8)
O5	400(12)	375(11)	198(9)	-136(9)	8(8)	0(8)
O6	308(10)	343(11)	185(8)	-115(8)	17(7)	17(8)
Ow1	329(11)	301(10)	262(10)	11(8)	33(8)	48(8)
Ow2	283(11)	301(12)	607(17)	12(9)	-44(11)	-39(11)
Ow3	267(10)	549(15)	253(10)	-31(10)	32(8)	118(10)
C1	255(12)	234(11)	190(11)	-30(9)	16(9)	-8(9)
C2	690(20)	252(14)	276(14)	-63(15)	-52(15)	59(12)
C3	240(11)	292(13)	223(12)	-22(10)	51(9)	2(10)
C4	226(13)	700(30)	372(17)	20(15)	33(12)	-186(18)
C5	262(12)	248(12)	214(12)	-41(9)	38(9)	7(9)
C6	430(18)	540(20)	314(15)	-244(16)	65(13)	23(15)

Tabelle 11.41: Lage- und isotrope Auslenkungsparameter ( $U_{\text{eq}}/\text{\AA}^2$ ) von AP1

Atom	sof	x	y	z	$U(\text{eq})$
O1	1	0.60633(11)	0.23404(8)	0.08639(5)	191(2)
O14	1	1.01703(11)	0.22328(9)	0.08243(5)	220(2)
O16	1	0.78048(11)	0.32222(8)	0.00908(5)	215(2)
C103	1	0.3741(2)	0.49997(15)	0.14415(11)	389(4)
C104	1	0.3906(2)	0.58369(14)	0.09626(10)	387(4)
C105	1	0.5066(2)	0.58347(14)	0.04221(10)	384(4)
C106	1	0.6048(2)	0.49991(12)	0.03587(8)	283(4)
C13	1	0.8984(2)	0.03246(12)	0.15027(9)	279(3)
C15	1	0.91770(19)	0.42763(12)	0.13895(8)	262(3)
C2	1	0.68905(17)	0.13698(11)	0.08585(8)	192(3)
C201	1	1.01607(16)	0.23139(11)	0.21960(7)	192(3)
C202	1	0.94642(19)	0.22204(14)	0.29073(8)	293(4)
C203	1	1.0323(2)	0.22445(14)	0.35724(8)	334(4)
C204	1	1.1890(2)	0.23710(13)	0.35429(8)	317(4)
C205	1	1.25902(19)	0.24708(14)	0.28414(8)	345(4)
C206	1	1.17347(18)	0.24431(13)	0.21716(8)	282(3)
C3	1	0.80870(17)	0.13421(11)	0.14985(7)	192(3)
C301	1	0.56985(18)	0.05374(11)	0.09690(8)	210(3)
C302	1	0.46271(19)	0.06294(13)	0.15520(9)	283(3)
C303	1	0.35448(19)	-0.01354(15)	0.16776(10)	355(4)
C304	1	0.3526(2)	-0.10069(14)	0.12257(10)	382(4)
C305	1	0.4581(2)	-0.11093(14)	0.06484(10)	382(4)
C306	1	0.5665(2)	-0.03398(12)	0.05142(9)	291(4)
C4	1	0.91604(15)	0.22959(11)	0.14747(7)	182(3)

Fortsetzung Tabelle 11.41:

C5	1	0.81964(16)	0.32999(11)	0.14366(7)	178(3)
C6	1	0.69901(16)	0.32396(11)	0.07889(7)	172(3)
H102	1	0.4598	0.3586	0.1711	340
H103	1	0.2953	0.4998	0.1815	470
H104	1	0.3231	0.6410	0.1003	460
H105	1	0.5188	0.6411	0.0093	460
H106	1	0.6841	0.5007	-0.0013	340
H13A	1	0.9530	0.0246	0.1018	420
H13B	1	0.8271	-0.0253	0.1570	420
H13C	1	0.9724	0.0330	0.1923	420
H14	1	0.9719	0.2463	0.0437	330
H15A	1	0.9882	0.4299	0.1824	390
H15B	1	0.8511	0.4885	0.1400	390
H15C	1	0.9767	0.4271	0.0914	390
H16	1	0.7183	0.3168	-0.0272	320
H2	1	0.740(2)	0.1280(13)	0.0344(9)	230
H202	1	0.8383	0.2139	0.2937	350
H203	1	0.9827	0.2173	0.4052	400
H204	1	1.2479	0.2389	0.3998	380
H205	1	1.3670	0.2559	0.2815	410
H206	1	1.2236	0.2514	0.1694	340
H3	1	0.7512	0.1377	0.1991	230
H302	1	0.4637	0.1225	0.1868	340
H303	1	0.2815	-0.0059	0.2076	430
H304	1	0.2788	-0.1533	0.1313	460
H305	1	0.4572	-0.1710	0.0338	460
H306	1	0.6382	-0.0416	0.0111	350
H5	1	0.7612	0.3342	0.1926	210

Tabelle 11.42: Anisotrope Auslenkungsparameter ( $\text{\AA}^2$ ) von AP1

Atom	$U_{11}$	$U_{22}$	$U_{33}$	$U_{12}$	$U_{13}$	$U_{23}$
O1	166(5)	174(5)	233(4)	-2(4)	-13(4)	9(4)
C2	197(7)	187(7)	193(6)	20(6)	5(6)	-17(5)
C3	189(8)	202(7)	186(6)	18(6)	-1(6)	2(5)
C4	152(7)	240(7)	154(6)	4(6)	13(5)	-19(6)
C5	178(7)	201(7)	156(6)	-2(6)	0(5)	-12(5)
C6	176(7)	169(7)	170(6)	-20(6)	0(5)	8(5)
C13	284(9)	213(7)	340(8)	33(7)	-54(7)	-7(6)
O14	172(5)	327(6)	162(4)	33(5)	25(3)	-3(4)
C15	270(9)	239(8)	279(7)	-38(7)	-63(6)	5(6)
O16	195(5)	297(5)	152(4)	-13(4)	1(4)	6(4)
C101	177(8)	213(7)	202(6)	-6(6)	-50(5)	-21(6)
C102	251(9)	288(8)	320(8)	16(7)	23(6)	5(7)
C103	289(10)	401(10)	476(10)	78(8)	48(7)	-87(8)
C104	361(10)	302(9)	498(10)	136(8)	-107(8)	-109(8)
C105	512(12)	237(8)	404(9)	58(8)	-79(8)	51(7)

Fortsetzung Tabelle 11.42:

C106	344(9)	226(8)	281(7)	20(7)	-28(6)	23(6)
C201	209(7)	168(6)	200(6)	34(6)	-9(5)	-14(6)
C202	253(8)	411(9)	215(7)	-5(7)	6(6)	-37(7)
C203	390(10)	423(9)	190(7)	4(8)	-32(6)	-15(7)
C204	373(9)	330(9)	249(7)	46(7)	-123(6)	-30(7)
C205	215(8)	481(11)	339(8)	9(8)	-78(6)	-39(8)
C206	221(8)	391(9)	234(7)	-13(7)	-9(6)	-12(6)
C301	217(8)	187(7)	226(7)	4(6)	-53(5)	17(6)
C302	284(9)	276(8)	288(7)	-37(7)	33(6)	-28(6)
C303	279(9)	407(10)	380(9)	-61(8)	35(7)	89(8)
C304	357(11)	321(9)	468(10)	-159(8)	-61(8)	122(8)
C305	509(12)	214(8)	423(10)	-87(8)	-92(8)	-47(7)
C306	344(10)	248(8)	280(7)	-3(7)	-9(6)	-17(6)

Tabelle 11.43: Lage- und isotrope Auslenkungsparameter ( $U_{\text{eq.}}/\text{pm}^2$ ) von Arsen(III)-tris-dibutyldithiocarbamat

Atom	sof	x	y	z	$U_{\text{eq.}}$
As	1	0.24470	0.65559	0.19464	309.4(11)
C1	1	0.24019	0.90632	0.06062	344(7)
C11	1	0.25359	1.10767	0.07185	505(10)
C12	1	0.13264	1.15464	0.11878	880(18)
C13	1	0.04848	1.06800	0.19547	1070(20)
C14	1	-0.07364	1.12094	0.24496	1200(30)
C2	1	0.41932	0.46728	0.15208	300(7)
C21	1	0.17415	1.07364	-0.05502	475(9)
C22	1	0.72562	0.84479	0.13597	429(8)
C23	1	-0.22314	0.79320	0.22208	501(9)
C24	1	-0.31465	0.69846	0.29966	645(12)
C3	1	0.13183	0.64647	0.39239	366(7)
C31	1	0.20116	0.61024	0.53649	494(9)
C32	1	0.27458	0.72430	0.52836	684(13)
C33	1	0.36622	0.70430	0.59024	844(16)
C34	1	0.47224	0.63123	0.56900	892(17)
C41	1	-0.02809	0.65801	0.52856	573(11)
C42	1	-0.04513	0.78983	0.51400	731(14)
C43	1	-0.19194	0.81252	0.53009	1090(20)
C44	1	-0.21539	0.93508	0.52514	1630(40)
C51	1	0.64443	0.45882	0.06802	349(7)
C52	1	0.72898	0.45519	0.13466	429(8)
C53	1	0.85557	0.52499	0.08593	695(14)
C54	1	-0.05385	0.51311	0.14962	686(13)
C61	1	0.48927	0.27668	0.13504	386(8)
C62	1	0.51996	0.19772	0.22392	436(8)
C63	1	0.48210	0.06803	0.24420	639(12)
C64	1	0.52548	-0.01425	0.32758	902(18)

Fortsetzung Tabelle 11.43:

H11A	1	0.30854	1.17408	0.02431	610
H11B	1	0.30110	1.06928	0.11770	610
H12A	1	0.15843	1.21665	0.14016	1060
H12B	1	0.08502	1.19125	0.07262	1060
H13A	1	0.09644	1.02919	0.24092	1290
H13B	1	0.01936	1.00759	0.17387	1290
H14A	1	-0.12676	1.05767	0.29554	1440
H14B	1	-0.12250	1.15859	0.20075	1440
H14C	1	-0.04592	1.17874	0.26867	1440
H21A	1	0.10004	1.11825	-0.03974	570
H21B	1	0.14530	1.00986	-0.07330	570
H22A	1	0.69795	0.77999	0.11828	580
H22B	1	0.65083	0.88888	0.15073	580
H23A	1	-0.14148	0.75925	0.20485	600
H23B	1	-0.20673	0.85725	0.24460	600
H24A	1	-0.27724	0.66896	0.35187	770
H24B	1	-0.33015	0.63402	0.27827	770
H24C	1	-0.39493	0.73197	0.31835	770
H31A	1	0.26206	0.55782	0.51485	590
H31B	1	0.15841	0.56904	0.60149	590
H32A	1	0.32315	0.76129	0.46407	820
H32B	1	0.21249	0.77962	0.54390	820
H33A	1	0.40219	0.78133	0.58537	1010
H33B	1	0.31750	0.66657	0.65440	1010
H34A	1	0.52601	0.62324	0.61125	1070
H34B	1	0.52262	0.66857	0.50610	1070
H34C	1	0.43803	0.55367	0.57564	1070
H41A	1	-0.04516	0.61468	0.59488	690
H41B	1	-0.09079	0.62752	0.50457	690
H42A	1	0.00089	0.83707	0.45107	880
H42B	1	-0.00947	0.81371	0.55732	880
H43A	1	-0.22516	0.79434	0.48335	1300
H43B	1	-0.23840	0.75924	0.59086	1300
H44A	1	-0.30656	0.94512	0.53566	1950
H44B	1	-0.17129	0.98805	0.46455	1950
H51A	1	0.63972	0.54114	0.03074	420
H51B	1	0.68423	0.41625	0.02598	420
H52A	1	0.68312	0.48698	0.18250	510
H52B	1	0.74433	0.37284	0.16516	510
H53A	1	0.84020	0.60857	0.06029	830
H53B	1	0.89756	0.49813	0.03431	830
H54A	1	-0.08648	0.54062	0.20459	820
H54B	1	-0.05552	0.42524	0.18879	820
H54C	1	0.03294	0.54574	0.12032	820
H61A	1	0.54177	0.25654	0.08270	460
H61B	1	0.39927	0.26038	0.13836	460

Fortsetzung Tabelle 11.43:

H62A	1	0.61190	0.20718	0.21819	520
H62B	1	0.47417	0.22272	0.27567	520
H63A	1	0.52032	0.04565	0.18960	770
H63B	1	0.38886	0.05739	0.25650	770
H64A	1	0.49925	-0.09557	0.33783	1080
H64B	1	0.48655	0.00647	0.38212	1080
H64C	1	0.61791	-0.00540	0.31522	1080
N1	1	0.22307	1.02116	0.02847	314(6)
N2	1	0.51251	0.40515	0.11796	415(7)
N3	1	0.10412	0.63602	0.48148	402(7)
S1	1	0.31016	0.85613	0.15638	402(2)
S2	1	0.19681	0.80342	0.01676	419(2)
S3	1	0.45827	0.61851	0.13234	337.6(19)
S4	1	0.26754	0.40789	0.21159	403(2)
S5	1	0.29008	0.62008	0.33906	373(2)
S6	1	0.02416	0.68221	0.32622	491(2)

Tabelle 11.44: Anisotrope Auslenkungsparameter ( $\text{\AA}^2$ ) von Arsen(III)-tris-dibutyldithiocarbamat

Atom	$U_{11}$	$U_{22}$	$U_{33}$	$U_{12}$	$U_{13}$	$U_{23}$
As	0.02951	0.03118	0.03697	0.00563	-0.01450	-0.01337
C1	0.02976	0.03243	0.04139	0.00364	-0.01086	-0.01126
C11	0.06224	0.02901	0.06506	-0.00070	-0.02777	-0.01317
C12	0.09411	0.06647	0.12680	0.00488	-0.04373	-0.05148
C13	0.09354	0.11999	0.11830	-0.02192	-0.00585	-0.06708
C14	0.07561	0.15689	0.11996	0.02274	-0.01424	-0.04523
C2	0.03192	0.03173	0.03106	0.00490	-0.01330	-0.01270
C21	0.04741	0.03770	0.05608	0.00138	-0.02618	-0.00385
C22	0.03863	0.05284	0.05045	0.00188	-0.01290	-0.01206
C23	0.04738	0.04726	0.05326	0.00304	-0.01819	-0.00936
C24	0.06728	0.06628	0.05149	-0.00282	-0.00918	-0.01202
C3	0.03578	0.03226	0.04250	0.00419	-0.01210	-0.01183
C31	0.05848	0.05554	0.03195	0.00378	-0.01642	-0.00762
C32	0.08639	0.06106	0.07262	0.00592	-0.04125	-0.02621
C33	0.09376	0.10042	0.06886	0.00367	-0.03788	-0.02827
C34	0.07541	0.09701	0.09994	0.01301	-0.03733	-0.02792
C41	0.05009	0.06344	0.04644	0.00768	0.00301	-0.01359
C42	0.07511	0.07040	0.06501	0.02582	-0.00104	-0.02396
C43	0.09332	0.09295	0.08708	0.03444	0.03263	-0.00220
C44	0.16593	0.11775	0.15162	0.06046	0.02967	-0.02731
C51	0.03012	0.04212	0.03659	0.00435	-0.00986	-0.01736
C52	0.03275	0.04618	0.05127	0.00241	-0.01637	-0.01385
C53	0.04123	0.09884	0.06218	-0.01533	-0.00825	-0.02097
C54	0.04109	0.08375	0.09228	-0.00596	-0.02661	-0.03659
C61	0.04238	0.03581	0.04584	0.00632	-0.01343	-0.02283

Fortsetzung Tabelle 11.44:

C62	0.04732	0.03400	0.05016	0.00815	-0.01689	-0.01161
C63	0.06969	0.03912	0.07748	0.00243	-0.01462	-0.01504
C64	0.09201	0.04421	0.10303	0.00764	-0.01141	0.00743
N1	0.04410	0.02894	0.05053	-0.00028	-0.02207	-0.00935
N2	0.03106	0.03416	0.03392	0.00526	-0.01139	-0.01558
N3	0.03991	0.04449	0.03668	0.00322	-0.00613	-0.01158
S1	0.04730	0.03096	0.05205	0.00613	-0.02778	-0.01574
S2	0.05131	0.03714	0.05081	0.01231	-0.02690	-0.02267
S3	0.02915	0.03047	0.04242	0.00143	-0.00892	-0.01313
S4	0.03204	0.03515	0.05092	-0.00221	-0.00453	-0.01485
S5	0.03217	0.04570	0.03837	0.01002	-0.01636	-0.01468
S6	0.03358	0.06464	0.05402	0.01411	-0.01849	-0.02135

Tabelle 11.45: Lage- und isotrope Auslenkungsparameter ( $U_{eq}/\text{pm}^2$ ) von Arsen(III)-tris-dibenzylthiocarbamat

Atom	x	y	z	$U_{eq.}$
As	0.66624(3)	0.707316(19)	0.72486(4)	181(3)
C1	0.6371(3)	0.48642(19)	0.78127(14)	210(1)
C11	0.7797(3)	0.3958(2)	0.87073(14)	213(2)
C12	0.7404(3)	0.39163(17)	0.95306(13)	194(3)
C13	0.6069(3)	0.3933(2)	0.96698(16)	262(2)
C14	0.4245(4)	0.6124(2)	0.95588(17)	347(6)
C15	0.3197(4)	0.6176(2)	0.89254(16)	344(8)
C16	0.8141(4)	0.3818(2)	1.09424(15)	313(2)
C17	0.8447(3)	0.38617(19)	1.01761(14)	251(4)
C2	0.7607(3)	0.72219(19)	0.56724(14)	208(6)
C21	0.5629(3)	0.28986(18)	0.77726(15)	221(2)
C22	0.6158(3)	0.22776(18)	0.71698(14)	196(7)
C23	0.6021(3)	1.11910(19)	0.72359(14)	224(1)
C24	0.6395(3)	1.0571(2)	0.66622(15)	293(3)
C25	0.6913(3)	1.1030(2)	0.60202(16)	321(4)
C26	0.7064(3)	0.2110(2)	0.59527(16)	310(3)
C27	0.6685(3)	0.2738(2)	0.65260(15)	252(2)
C3	0.7196(3)	0.90879(18)	0.83415(14)	196(3)
C31	0.9233(3)	0.6600(2)	0.49238(15)	227(6)
C32	0.8721(3)	0.5565(2)	0.43848(14)	211(4)
C33	0.7623(4)	0.4723(2)	0.45321(19)	376(2)
C34	0.7206(4)	0.3768(3)	0.4024(3)	542(4)
C35	0.7861(4)	0.3655(3)	0.3383(2)	510(3)
C36	0.8938(4)	0.4478(3)	0.32444(18)	461(2)
C37	0.9377(3)	0.5428(2)	0.37415(15)	282(3)
C41	0.7428(3)	0.7467(2)	0.42505(14)	236(5)
C42	0.7985(3)	0.8652(2)	0.41496(13)	212(4)
C43	0.9365(3)	0.9085(2)	0.40223(15)	287(2)
C44	1.0175(4)	0.9851(2)	0.61246(16)	346(2)

Fortsetzung Tabelle 11.45:

C45	1.1105(4)	0.9222(2)	0.61538(15)	332(4)
C46	0.7528(3)	1.0364(2)	0.39747(15)	311(3)
C47	0.7070(3)	0.9297(2)	0.41302(14)	246(2)
C51	0.9259(3)	1.04786(19)	0.91335(14)	192(4)
C52	0.9866(3)	1.15373(18)	0.88251(14)	187(2)
C53	0.9746(3)	1.16309(19)	0.80103(15)	244(5)
C54	1.0460(4)	1.2576(2)	0.77450(17)	313(3)
C55	1.1309(4)	1.3427(2)	0.82811(18)	342(4)
C56	1.1415(3)	1.3346(2)	0.90916(18)	311(2)
C57	1.0701(3)	1.24046(19)	0.93653(15)	245(6)
C61	0.6782(3)	1.04045(19)	0.93009(14)	227(3)
C62	0.6943(3)	1.01243(19)	1.01586(14)	203(1)
C63	0.7414(3)	1.0923(2)	1.07930(16)	299(4)
C64	0.7592(4)	1.0665(3)	1.15749(16)	354(6)
C65	0.7308(3)	0.9604(3)	1.17270(16)	327(7)
C66	0.6835(3)	0.8804(2)	1.10963(16)	304(4)
C67	0.6641(3)	0.9058(2)	1.03172(15)	253(3)
N1	0.6616(2)	0.39642(15)	0.80697(11)	197(2)
N2	0.8083(2)	0.71143(16)	0.49967(11)	195(4)
N3	0.7729(2)	0.99691(15)	0.88577(11)	161(6)
S1	0.75574(8)	0.60921(5)	0.82632(4)	234(2)
S2	0.50039(9)	0.48716(5)	0.70809(4)	347(4)
S3	0.83055(8)	0.66743(5)	0.65121(4)	241(8)
S4	0.63563(8)	0.78687(5)	0.57694(4)	261(3)
S5	0.84112(7)	0.86222(5)	0.78674(4)	214(4)
S6	0.54520(8)	0.84016(5)	0.81227(4)	298(2)

Tabelle 11.46: Anisotrope Auslenkungsparameter ( $\text{\AA}^2$ ) von Arsen(III)-tris-dibenzylthiocarbamat

Atom	$U_{11}$	$U_{22}$	$U_{33}$	$U_{12}$	$U_{13}$	$U_{23}$
As	0.02370	0.01450	0.01937	0.00714	0.00671	0.00227
S1	0.02959	0.01422	0.02212	0.00261	-0.00055	0.00102
S2	0.03505	0.02048	0.03922	0.00631	-0.01376	0.00019
S3	0.03057	0.02817	0.02102	0.01768	0.00730	0.00413
S4	0.02852	0.03084	0.02823	0.01771	0.01213	0.00825
S5	0.02206	0.01637	0.02843	0.00559	0.01180	0.00039
S6	0.02120	0.02622	0.03985	0.00200	0.01182	-0.00594
N1	0.02275	0.01308	0.01989	0.00437	0.00196	0.00153
N2	0.01799	0.02507	0.01688	0.00774	0.00442	0.00040
N3	0.02015	0.01365	0.01935	0.00636	0.00739	0.00149
C1	0.02389	0.01712	0.02138	0.00509	0.00345	0.00149
C11	0.02411	0.02074	0.02170	0.00890	0.00485	0.00410
C12	0.02966	0.01130	0.01950	0.00485	0.00592	0.00011
C13	0.02900	0.02095	0.02857	0.00441	0.00688	-0.00293
C14	0.03552	0.02475	0.03769	-0.00001	0.01868	-0.00263

Fortsetzung Tabelle 11.46:

---

C15	0.05831	0.01800	0.02392	0.00013	0.01570	0.00144
C16	0.05248	0.01976	0.02138	0.00956	0.00346	0.00379
C17	0.03254	0.01902	0.02338	0.00798	0.00534	0.00091
C21	0.02521	0.01419	0.02700	0.00380	0.00764	0.00110
C22	0.01974	0.01819	0.01859	0.00591	0.00015	0.00023
C23	0.02554	0.02158	0.02028	0.00968	0.00120	0.00279
C24	0.03201	0.02575	0.03064	0.01704	-0.00266	-0.00295
C25	0.02599	0.04168	0.02954	0.01667	0.00170	-0.00909
C26	0.02543	0.04412	0.02640	0.01019	0.00974	0.00473
C27	0.02372	0.02456	0.02886	0.00461	0.00462	0.00575
C2	0.02013	0.02008	0.02229	0.00613	0.00338	-0.00071
C31	0.01610	0.03038	0.02308	0.00835	0.00485	-0.00198
C32	0.02356	0.02411	0.02038	0.01194	0.00223	0.00364
C33	0.02816	0.03488	0.04745	0.00736	0.00517	0.01098
C34	0.03028	0.02713	0.08984	0.00000	-0.01898	0.01175
C35	0.05670	0.04093	0.05650	0.02901	-0.03375	-0.02079
C36	0.05870	0.05335	0.02833	0.04040	-0.01124	-0.01155
C37	0.03519	0.03721	0.02231	0.02155	0.00552	0.00425
C41	0.02164	0.02672	0.01852	0.00577	-0.00081	-0.00108
C42	0.02094	0.02630	0.01376	0.00374	0.00061	-0.00057
C43	0.02601	0.03712	0.02328	0.00725	0.00755	0.00283
C44	0.02877	0.03996	0.02711	-0.00449	0.00561	0.00176
C45	0.04277	0.02511	0.02108	-0.00148	0.00217	0.00324
C46	0.03706	0.03158	0.02509	0.01131	0.00388	0.00471
C47	0.02237	0.02947	0.02064	0.00637	0.00315	0.00388
C3	0.01984	0.01817	0.02288	0.00781	0.00856	0.00671
C51	0.02255	0.01815	0.01778	0.00806	0.00272	0.00317
C52	0.01580	0.01501	0.02546	0.00575	0.00570	0.00207
C53	0.02891	0.01906	0.02383	0.00535	0.00309	0.00191
C54	0.04416	0.02364	0.02909	0.00669	0.01153	0.00793
C55	0.03892	0.01645	0.04938	0.00379	0.01847	0.00851
C56	0.02865	0.01702	0.04227	0.00258	0.00329	-0.00783
C57	0.02810	0.02133	0.02511	0.00901	0.00607	-0.00150
C61	0.02862	0.01632	0.02585	0.01061	0.01100	0.00161
C62	0.02142	0.02161	0.02263	0.01017	0.00975	0.00326
C63	0.03422	0.02355	0.03212	0.00913	0.00803	-0.00273
C64	0.03676	0.04432	0.02601	0.01328	0.00596	-0.00978
C65	0.02674	0.05416	0.02479	0.02053	0.00981	0.00862
C66	0.03347	0.03297	0.03369	0.01584	0.01988	0.01312
C67	0.03035	0.02115	0.02566	0.00661	0.01189	0.00213

---

## 11.5 Publikationen, Tagungsbeiträge

### Publikationen

1. Arno Pfitzner und Dieter Schmitz,  
Two new Modifications of  $[P(C_6H_5)_4]_2[Cu_2I_4]$ , *Z. anorg. allg. Chem.* **623** (1997) 1555.
2. B. Engelen, D. Schmitz,  
Strukturelle Instabilitäten in  $Na_2Zn_3(SeO_3)_4 \cdot 2H_2O$  (NZ2W) und  $Na_2Zn_3(SeO_3)_3 \cdot 3H_2O$ , *Z. Krist. Suppl.* **17** (2000) 143.
3. B. Engelen, D. Schmitz,  
 $K_xM^{II}_y(SeO_3)_{x+y-1}$ : Ein einfacher Zusammenhang zwischen Kationenverhältnis und Kationenteilstruktur?, *Z. Krist. Suppl.* **18** (2001) 126.

### Vorträge und Posterbeiträge

1. B. Engelen, D. Schmitz,  
Strukturelle Instabilitäten in  $Na_2Zn_3(SeO_3)_4 \cdot 2H_2O$  (NZ2W) und  $Na_2Zn_3(SeO_3)_3 \cdot 3H_2O$ ,  
8. Jahrestagung der Gesellschaft für Kristallographie, Aachen, 2000 (Poster).
2. B. Engelen, D. Schmitz,  
Strukturelle Instabilitäten in  $Na_2Zn_3(SeO_3)_4 \cdot 2H_2O$  (NZ2W) und  $Na_2Zn_3(SeO_3)_3 \cdot 3H_2O$ ,  
10. Vortragstagung der GDCh-Fachgruppe Festkörperchemie und Materialforschung,  
Münster, 2000 (Poster).
3. B. Engelen, D. Schmitz,  
 $K_xM^{II}_y(SeO_3)_{x+y-1}$ : Ein einfacher Zusammenhang zwischen Kationenverhältnis und  
Kationenteilstruktur?,  
9. Jahrestagung der Gesellschaft für Kristallographie, Bayreuth, 2001 (Poster).