

Neue Alkalioxometallate über die Azid/Nitrat-Route

Von der Fakultät Chemie der Universität Stuttgart
zur Erlangung der Würde eines Doktors der
Naturwissenschaften (Dr. rer. nat.) genehmigte Abhandlung

Vorgelegt von
Mikhail Sofin
aus Gorkij

Hauptberichter:

Prof. Dr. M. Jansen

Mitberichter:

Prof. Dr. Th. Schleid

Tag der mündlichen Prüfung:

23. Oktober 2003

Max-Planck-Institut für Festkörperforschung, Stuttgart

2003

Inhaltsverzeichnis

I. EINLEITUNG	4
II. ALLGEMEINER TEIL	5
1 Apparaturen und Arbeitstechniken	5
1.1 Arbeiten unter Inertbedingungen.....	5
1.1.1 Vakuum- und Schutzgasanlage.....	5
1.1.2 Handschuhkasten	7
1.2 Reaktionen über die Azid/Nitrat-Route	7
1.3 Kristallzucht.....	8
1.4 Hochtemperatureinrichtungen.....	8
2 Analysenmethoden.....	8
2.1 Röntgenbeugung an Pulvern	8
2.2 Heiz-Guinier-Verfahren.....	9
2.3 Strukturlösung und -verfeinerung aus Pulverdaten	9
2.4 Röntgenbeugung an Einkristallen.....	11
2.4.1 Präzessions-Verfahren.....	11
2.4.2 Vier- und Dreikreisdiffraktometer	11
2.5 Thermische Analyse	11
2.6 Messung der spezifischen Wärme	12
2.7 IR-Spektroskopie.....	12
2.8 Messung elektrischer Eigenschaften.....	12
2.9 Messung magnetischer Eigenschaften.....	13
III. SPEZIELLER TEIL	15
1 Ausgangsverbindungen.....	15
1.1 Kalium-, Rubidium- und Cäsiumazid.....	15
1.2 Cobaltoxide CoO und Co ₃ O ₄	16
1.3 Kupferoxid CuO.....	16
2 Alkalioxocuprate.....	17
2.1 Na ₃ Cu ₂ O ₄	18
2.1.1 Darstellung, thermisches Verhalten und Röntgenpulveruntersuchung.....	18
2.1.2 Einkristallstrukturanalyse und Strukturbeschreibung.....	20
2.1.3 Leitfähigkeit	23
2.1.4 Magnetische Eigenschaften	25
2.1.5 Wärmekapazität	27
2.2 Na ₈ Cu ₅ O ₁₀	28

2.2.1 Darstellung, thermisches Verhalten und Röntgenpulveruntersuchung	28
2.2.2 Einkristallstrukturanalyse und Strukturbeschreibung	29
2.2.3 Leitfähigkeit	33
2.2.4 Magnetische Eigenschaften	34
2.2.5 Wärmekapazität	35
2.3 $\text{Na}_{1+x}\text{CuO}_2$ - eine Familie von Cupraten mit Kettenstruktur	36
2.4 Na_3CuO_2	39
2.4.1 Darstellung und thermisches Verhalten	39
2.4.2 Röntgenographische Untersuchung und Strukturklärung	40
2.4.3 Strukturbeschreibung	42
2.5 NaCu_2O_2	44
2.5.1 Darstellung, thermisches Verhalten und Röntgenpulveruntersuchung	44
2.5.2 Einkristallstrukturanalyse und Strukturbeschreibung	45
2.5.3 Hochtemperaturleitfähigkeit	49
2.5.4 Magnetische Eigenschaften	49
2.5.5 Spezifische Wärme	51
2.6 $\text{Na}_7\text{Cu}_3\text{O}_8$	51
2.6.1 Darstellung, thermisches Verhalten und Röntgenpulveruntersuchung	51
2.6.2 Einkristallstrukturanalyse und Strukturbeschreibung	52
2.7 CsCu_3O_2	56
2.7.1 Darstellung, thermisches Verhalten und Röntgenpulveruntersuchung	56
2.7.2 Einkristallstrukturanalyse und Strukturbeschreibung	57
3 Alkalioxocobaltate	59
3.1 $\text{Na}_{10}\text{Co}_4\text{O}_{10}$	60
3.1.1 Darstellung, thermisches Verhalten und Röntgenpulveruntersuchung	60
3.1.2 Einkristallstrukturanalyse und Strukturbeschreibung	61
3.1.3 Magnetische Eigenschaften	65
3.1.4 Wärmekapazität	69
3.2 $\text{Na}_7\text{Co}_2\text{O}_6$	70
3.2.1 Darstellung, thermisches Verhalten und Röntgenpulveruntersuchung	70
3.2.2 Einkristallstrukturanalyse und Strukturbeschreibung	70
3.2.3 Magnetische Eigenschaften	74
3.2.4 Elektrische Eigenschaften	75
3.3 $\text{Na}_9\text{Co}_2\text{O}_7$	76
3.3.1 Darstellung, thermisches Verhalten und Röntgenpulveruntersuchung	76
3.3.2 Einkristallstrukturanalyse und Strukturbeschreibung	77
3.3.3 Magnetische Eigenschaften	80
3.4 $\text{Na}_6\text{Co}_2\text{O}_6$	82
3.4.1 Darstellung, thermisches Verhalten und Röntgenpulveruntersuchung	82
3.4.2 Einkristallstrukturanalyse und Strukturbeschreibung	83
3.4.3 Magnetische Eigenschaften	86

3.4.4 Wärmekapazität	88
3.5 $K_6Co_2O_5$	89
3.5.1 Darstellung und Röntgenpulveruntersuchung.....	89
3.5.2 Einkristallstrukturanalyse und Strukturbeschreibung.....	90
3.6 Rb_3CoO_2	94
3.6.1 Darstellung und thermisches Verhalten von Rb_3CoO_2	94
3.6.2 Röntgenographische Untersuchung und Strukturaufklärung	94
3.6.3 Strukturbeschreibung	96
3.6.4 Magnetische Eigenschaften	97
3.7 $Rb_2Co_2O_3$	98
3.7.1 Darstellung, thermisches Verhalten und Röntgenpulveruntersuchung.....	99
3.7.2 Einkristallstrukturanalyse und Strukturbeschreibung.....	99
4 Rb_3AgO_2.....	103
4.1 Darstellung und thermisches Verhalten und Röntgenpulveruntersuchung.....	103
4.2 Einkristallstrukturanalyse und Strukturbeschreibung	104
5 $Rb_3Ag_{0,5}Cu_{0,5}O_2$.....	109
5.1 Darstellung, thermisches Verhalten und Röntgenpulveruntersuchung	110
5.2 Einkristallstrukturanalyse und Strukturbeschreibung	110
6 Natriumcobaltatcarbonat $Na_5[CoO_2]CO_3$	113
6.1 Darstellung, thermisches Verhalten und Röntgenpulveruntersuchung	113
6.2 Einkristallstrukturanalyse und Strukturbeschreibung	114
6.3 Schwingungsspektroskopie an $Na_5[CoO_2]CO_3$	116
6.4 Magnetische Eigenschaften	117
7 Schlußbemerkung. Azid/Nitrat-Route als ein aussichtsreicher Zugang zu den neuen Alkalioxometallaten .	119
IV. ZUSAMMENFASSUNG	124
V. ABSTRACT	131
VI. LITERATURVERZEICHNIS	139

I. Einleitung

Alkalioxometallate der Übergangsmetalle weisen vielfältige strukturchemische und physikalische Eigenschaften auf. In diesen Verbindungen findet man Isolatoren, ionische (LiCoO_2 [1]) und metallische Leiter, ebenso wie Supraleiter, besonders hohe (Na_4CoO_4 [2], K_2FeO_4 [3]) und niedrige (K_3FeO_2 [4], Cs_3AuO [5]) Oxidationsstufen, kleine (Rb_2NiO_2 [6]) und (relativ) hohe (Na_3NO_4 [7]) Koordinationszahlen und ungewöhnliche Koordinationsgeometrien (Na_4FeO_3 [8], KCoO_2 [9]). Die Synthese dieser Verbindungen ist meistens sehr aufwendig. Die schweren Alkalimetalle müssen zunächst hergestellt, gereinigt und mit molekularem Sauerstoff zu definiert zusammengesetzten Oxiden, Peroxiden oder Hyperoxiden umgesetzt werden. Alle Arbeitsschritte müssen in Inertgasatmosphäre durchgeführt werden. Noch schwieriger ist die Synthese gemischtvalenter Oxide, da die Reaktionen unter sorgfältig ausgewählten partiellen Drücken von Sauerstoff durchgeführt werden müssen. Obwohl Alkalioxometallate bereits relativ gut untersucht sind, gibt es eine auffällige Lücke im Bereich der gemischtvalenten Verbindungen, die wegen ihrer elektronischen Eigenschaften besonders interessant sind.

Die Entwicklung der Azid/Nitrat-Route [10] ermöglicht die einfache Synthese von bereits bekannten Alkalioxometallaten sowie neuer, vorher unzugänglicher Verbindungen. Bei der Azid/Nitrat-Route können die aufwendigen Schritte der traditionellen Methoden umgangen werden. Grundlage ist die von Zintl und Baumbach erstmals beschriebene Umsetzung von Natriumazid mit Natriumnitrat oder -nitrit (Gl. 1 und Gl. 2).



Diese Methode hat sich jedoch nicht zu Herstellung von Natriumoxid durchgesetzt, da es hierbei häufig und unvorhersehbar zu einem explosionsartigen Reaktionsverlauf kommt. Führt man die Reaktion jedoch in geschlossenen Tiegeln - in denen sich ein erhöhter Stickstoffdruck aufbauen kann - und in Gegenwart des für die Umsetzung mit dem Alkalimetalloxid vorgesehenen Oxides durch, das das Azid/Nitrat-Gemisch verdünnt, so laufen die Reaktionen stets kontrolliert ab.

Der besondere Wert des neuen Syntheseweges liegt neben der starken Vereinfachung der Arbeitsschritte in seiner breiten Anwendbarkeit. Wie die zahlreichen Beispiele [10] zeigen, können neben redoxneutralen Säure-Base-Reaktionen auch solche durchgeführt werden, bei denen das Gegenkation oxidiert oder reduziert wird. Dazu ist nur das Azid/Nitrat-Verhältnis zu variieren.

Das Ziel dieser Dissertation ist es über die Azid/Nitrat-Route neue Alkalioxometallate der Übergangsmetalle darzustellen. Dabei liegt der Schwerpunkt auf der Synthese gemischtvalenter Verbindungen. Alle neu erhaltenen Phasen sollen strukturell aufgeklärt und bestmöglich ihrer physikalischen Eigenschaften charakterisiert werden.

II. Allgemeiner Teil

1 Apparaturen und Arbeitstechniken

1.1 Arbeiten unter Inertbedingungen

Einige der im Rahmen dieser Arbeit behandelten Ausgangsverbindungen oder deren Gemenge sowie fast alle Alkalioxometallate sind extrem empfindlich gegenüber Feuchtigkeit und/oder Sauerstoff. Deswegen wurden solche Substanzen in einer Schutzgasanlage oder in einem Handschuhkasten gehandhabt.

1.1.1 Vakuum- und Schutzgasanlage

Die Schutzgasanlage besteht aus der Gasreinigungsanlage für Argon, einer Vakuumstrecke, einer Gasstrecke, die wahlweise mit Argon oder Sauerstoff geflutet werden kann und aus einem Verteiler, an den die jeweiligen Arbeitsapparaturen angeschlossen werden.

Vor dem Gebrauch wird Argon 5.0 (Tieftemperaturservice, Max-Planck-Institute Stuttgart) über eine Kupferleitung in einen mit Paraffinöl gefüllten Blasenähler zwecks Durchflusskontrolle geleitet. Von dort aus wird es über ein Metallüberdruckventil durch vier Trockentürme geführt, die nacheinander Blaugel, Kaliumhydroxid, Molekularsieb (Porenweite 3 Å) und Phosphorpentoxid auf einem inerten Trägermaterial (Sicapent, Fa. Merck) enthalten. Diese Anordnung entfernt Feuchtigkeitsspuren aus dem Schutzgas Argon.

Die in Abb. 1 dargestellte Apparatur aus Duranglas ist an eine Drehschieberölpumpe (Typ RD 4, Fa. Vacuubrand) angeschlossen. Die Güte des Vakuums wird durch ein Pirani-Manometer (Thermovac TM 20, Fa. Leybold) mit dem Meßbereich 10^{-3} - 10^3 mbar kontrolliert. Zur Suche von Undichtigkeiten in Glasgeräten wird ein Hochfrequenzvakuumprüfer (VP 201, Fa. G. Lauer) eingesetzt. Apparaturen, die mit einem der Abgriffe über Glasspiralen und Glaswinkel verbunden sind, können evakuiert werden und mit Schutzgas, das die Gasreinigungsanlage passiert hat, wieder geflutet werden. Die Schliffverbindungen werden mit Siliconfett (Fa. Wacker) abgedichtet. Vor dem Gebrauch werden die benötigten Geräte durch Ausheizen mit der Flamme eines Erdgasbrenners im Vakuum und zwischenzeitliches Spülen mit Argon gründlich gereinigt.

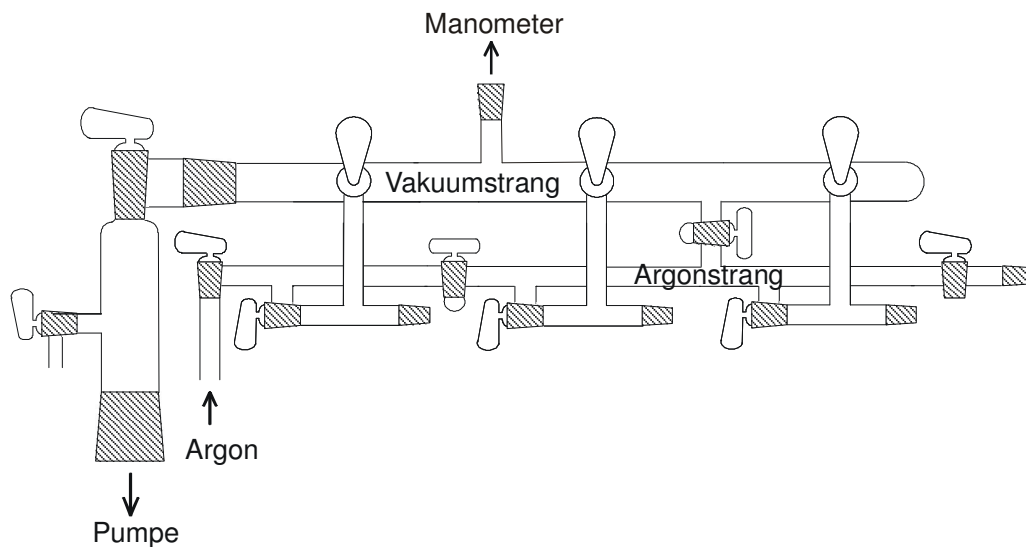


Abb. 1 Vakuumschutzgasanlage.

Die wichtigsten Arbeiten unter Inertbedingungen werden in Standardumfüllapparaturen (Abb. 2) oder Oxidationsrohren (Abb. 3) durchgeführt, die auf der von Schlenk [11] entwickelten Technik zur Handhabung empfindlicher Substanzen basieren. Die Apparaturen ermöglichen die Homogenisierung von Substanzen unter Zuhilfenahme ausgeheizter Glasstäbe, Portionierung durch Einschmelzen in Glasampullen (5-10 mm Durchmesser) (s. a in Abb. 2). Daneben besteht die Möglichkeit, Glaskapillaren für Röntgenaufnahmen zu füllen (s. b in Abb. 2).

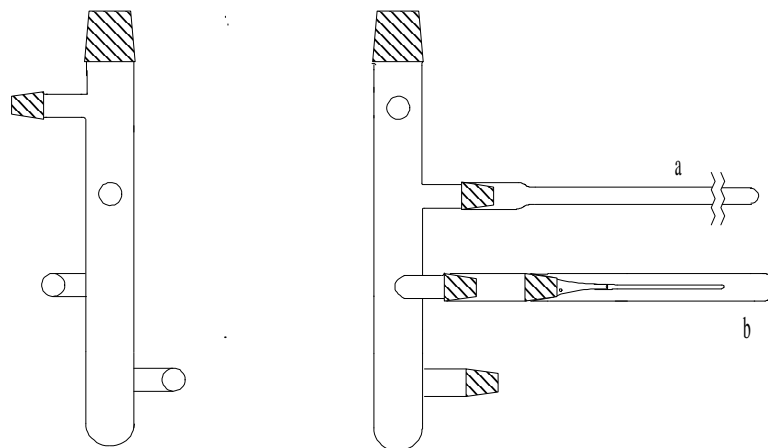


Abb. 2 Umfüllapparatur (obere Schliche: NS 29, übrige Schliche NS 14,5).

Sollen Edukte getrocknet werden oder Reaktionsmischungen in Öfen vorreagieren, benutzt man das in Abb. 3 skizzierte Oxidationsrohr.

Generell werden alle Arbeiten an geöffneten Apparaturen unter strömendem Argon durchgeführt.

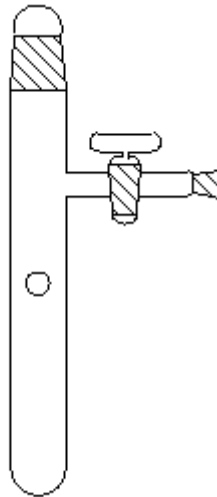


Abb. 3 Oxidationsrohr (Länge ca. 40 cm, Durchmesser ca. 3-4 cm).

1.1.2 Handschuhkasten

Arbeitsgänge, die nicht an der Schutzgasanlage durchführbar sind, wie zum Beispiel das Anfertigen von Reaktionspreßlingen oder das Präparieren von KBr-Tabletten für die Infrarotspektroskopie, lassen sich meist in einem Handschuhkasten bewältigen. Zur Verfügung stand der Handschuhkasten MB 200 (Fa. M. Braun). Die Reinigung des Schutzgases erfolgt durch Umwälzen über Molekularsieb und einen Kupferkontakt. Die Güte des Schutzgases läßt sich über Gasanalytoren beurteilen. Der Wassergehalt sollte unter 0,2 ppm und der Sauerstoffgehalt unter 0,5 ppm liegen. Das Ein- und Ausbringen der Geräte und Substanzen erfolgt über eine evakuierbare Schleuse.

1.2 Reaktionen über die Azid/Nitrat-Route

Unabhängig vom jeweils bearbeiteten System sind die Arbeitsschritte bei der Synthese von ternären Oxiden der Alkalimetalle über die Azid/Nitrat-Route stets die gleichen: Die eingewogenen Reaktanden, Alkalimetallazid, -nitrat oder -nitrit sowie das jeweilige binäre Oxid als Reaktionspartner werden sorgfältig miteinander vermengt und in einer Kugelmühle zerkleinert. Das Gemenge der Reaktanden (0,2-1,0 g) wird zu Preßlingen (\varnothing 6-13 mm, 3 GPa) verdichtet. Diese werden in die Reaktionstiegel (Abb. 4) überführt und unter Vakuum (10^{-3} mbar) 10-20 h bei 120-150 °C getrocknet. Die Tiegel werden anschließend unter trockenem Argon mit einem Drehmomentschlüssel (20-30 Nm) verschraubt. Die Temperaturführung ist im Einzelfall zu optimieren. Es hat sich jedoch generell als günstig erwiesen, bei der Zersetzungstemperatur des jeweiligen Azides die Aufheizgeschwindigkeit gering ($2-5 \text{ Kh}^{-1}$) zu halten.

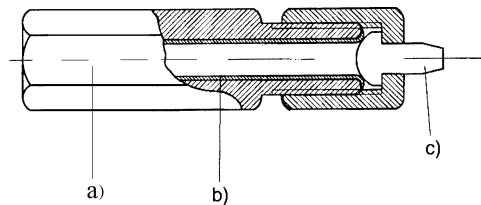


Abb. 4 Reaktionstiegel. a) Tiegel (Sechskant, Stahl 9S29-K), b) Innenauskleidung (Cu, Ag, Au), c) Stopfen (Cu, Ag).

1.3 Kristallzucht

Zur Kristallzucht wurden die Reaktionsprodukte zu Pillen (\varnothing 6-13 mm) gepreßt und in geschlossenen Silbertiegeln, ihrerseits in Glasampullen eingeschmolzen, 500-4000 h bei ausgewählten Temperaturen getempert. Geeignete Kristalle wurden im Handschuhkasten unter dem Mikroskop aussortiert, mit ausgezogenen Glasfäden (\varnothing 0,1 mm) in Glaskapillaren (\varnothing 0,3 mm) überführt und abgeschmolzen.

1.4 Hochtemperatureinrichtungen

Das Erreichen von Temperaturen bis 1000 °C gestatten Widerstands-Röhrenöfen mit Kanthal-Drahtwicklung (Fa. Reetz). Sie werden von Steuereinheiten (Fa. Eurotherm) geregelt, wobei die Temperaturüberwachung mit Ni-CrNi-Thermoelementen erfolgt.

2 Analysenmethoden

2.1 Röntgenbeugung an Pulvern

Für die röntgenographischen Untersuchungen an Pulvern wurden zwei automatische Pulverdiffraktometer (STADI-P, Fa. Stoe) mit fokussierendem Germaniumeinkristall-monochromator und Debye-Scherrer- (für luftempfindliche Substanzen) oder Transmissions-Geometrie (für luftunempfindliche Substanzen) verwendet.

Ein Gerät ist mit einer Kupferanode ($\lambda = 1,540598 \text{ \AA}$) ausgerüstet und besitzt drei Detektoren mit verschiedener Auflösung und Winkelbereichen: gebogener PSD1 (**P**osition **S**ensitive **D**etector), Winkelbereich 35°, Auflösung $\Delta 2\theta = 0,15^\circ$), linearer PSD2 (Winkelbereich 6°, Auflösung $\Delta 2\theta = 0,08^\circ$) und IP-PSD (**I**mage **P**late **P**osition **S**ensitive **D**etector, Winkelbereich 140°, Auflösung $\Delta 2\theta = 0,10^\circ$).

Das zweite Gerät ist mit einer Cobaltanode ($\lambda = 1,788965 \text{ \AA}$) bzw. Molybdänanode ($\lambda = 0,709300 \text{ \AA}$) ausgerüstet und besitzt zwei Detektoren: einen gebogenen PSD1 und einen linearen PSD2. Dieses Gerät wurde für Röntgenbeugung an Pulvern verwendet, die stark kupferstrahlabsorbierende Elemente (z.B. Cobalt) erhalten.

Wegen der höheren Intensitäten bei gleicher Meßzeit eignen sich PSD1 und IP-PSD besonders für schnelle Routinemessungen, d.h. für die Phasenanalyse der Proben. Der PSD 2 wird für Präzisionsmessungen eingesetzt. Hierbei dient elementares Silicium als externer Standard für die Korrektur der Meßwerte bezüglich des 2θ -Nullpunktes. Die Aufnahme und Auswertung der Pulverdiffraktogramme erfolgt rechnergestützt durch die Stoe-STADI-P-Software [12]. Die Identifizierung von Produkten erfolgt durch Vergleich mit bekannten Substanzen, deren kristallographische Daten in Datenbanken (z.B. PCPDFWIN [13]) niedergelegt sind.

Luftempfindliche Proben wurden unter Argon in Markröhrchen (Außendurchmesser 0,1 und 0,3 mm, Glas Nr. 14, Fa. Hilgenberg) gefüllt, die durch Verschmelzen versiegelt wurden. Luftunempfindliche Proben wurden mittels Siliconfett auf Kunststofffolien geklebt.

2.2 Heiz-Guinier-Verfahren

Temperaturabhängige Röntgenbeugungsmessungen zur Untersuchung von Phasenumwandlungen, Schmelz- und Zersetzungstemperaturen werden mit einer Guinier-Simon-Kammer (FR 553, Fa. Enraf-Nonius) durchgeführt. Die verwendete Cu- K_{α_1} -Strahlung ($\lambda = 1,540598 \text{ \AA}$) wird mit einer Feinfokusröntgenröhre an einer Kupferanode erzeugt und durch einen zylindrisch geschliffenen, auf einen spezifischen Krümmungsradius gebogenen Quarzeinkristall (Johansson-Monochromator) monochromatisiert. Temperaturen zwischen Raumtemperatur und $1100 \text{ }^\circ\text{C}$ werden durch einen geheizten Luftstrom erreicht. Die Proben werden in Kapillaren (Außendurchmesser 0,1-0,5 mm, aus Quarzglas für Messungen über $350 \text{ }^\circ\text{C}$) unter Argon eingeschmolzen. Die Aufnahmen können sowohl kontinuierlich als Fahrspur als auch in festgelegten Temperaturschritten als Standspuren angefertigt werden. Die Korrektur der Filmlänge erfolgt mit Silicium als externem Standard. Die Datensammlung erfolgte auf Imageplatten, die rechnergestützt ausgelesen und verarbeitet werden.

2.3 Strukturlösung und -verfeinerung aus Pulverdaten

Beugungsuntersuchungen an Pulver liefern eine eindimensionale Abbildung des reziproken Gitters. Aufgrund der begrenzten Auflösung der Detektoren geht bei der Aufnahme von Pulverdiffraktogrammen häufig die Information über die Intensität der einzelnen Reflexe durch

die Überlagerung naher beieinander liegender Reflexe verloren. Insbesondere bei niedersymmetrischen Strukturen oder solchen mit großen Gitterkonstanten kommt es oft zu einer Überlagerung von nicht symmetrieäquivalenten Reflexen. Daher können Strukturverfeinerungsmethoden, die auf der Berechnung der Strukturfaktoren auf Grundlage gemessener, integrierter Intensitäten beruhen, im allgemeinen nicht zur Lösung komplexer Strukturen verwendet werden. Liegt jedoch ein Strukturmodell vor, so kann das Problem der Überlagerung von Reflexen durch eine von Rietveld entwickelte Methode [14, 15] umgegangen werden. Dieses Verfahren eignet sich für Neutronen- Synchrotron- und Röntgenpulverdaten. Hierbei gehen nicht die integrierten Intensitäten, sondern die einzelnen Datenpunkte der Messung in die Berechnung ein. Die Verfeinerung beruht darauf, daß eine Reihe von Profilparametern, Untergrundkoeffizienten und Strukturparametern durch die Methode der kleinsten Quadrate so lange variiert werden, bis das berechnete Profil mit dem beobachteten Pulverdiffraktogramm möglichst genau übereinstimmt. In dieser Arbeit wurden für die Rietveld-Verfeinerung der Röntgendaten das Programm FullProf [16, 17] eingesetzt. Strukturmodelle können mit Hilfe des Programmes Endeavour [18, 19] (Fa. Crystal Impact) durch eine kombinierte globale Optimierung (Pareto-Optimierung [20]) gefunden werden. Optimiert wird hierbei die Differenz zwischen berechnetem und gemessenem Pulverdiffraktogramm sowie der potentiellen Energie des betrachteten Systems. Die kombinierte Kostenfunktion C [21] wird berechnet nach

$$\text{Gl. 3} \quad C = \alpha \cdot E_{\text{pot}} + (1 - \alpha)R_B$$

wobei E_{pot} die potentielle Energie der Atomanordnung ist und mit einem empirischen parametrisierten Zwei-Körper-Potential beschrieben werden kann.

$$\text{Gl. 4} \quad E_{\text{pot}} = \frac{1}{2} \sum_{i,j} \left(e^2 / 4\pi\epsilon_0 \right) (q_i q_j / d_{ij}) + (d_{ij}^{\text{min}} / d_{ij})^{12}$$

R_B ist gegeben als

$$\text{Gl. 5} \quad R_B = 100 \sum_{2\theta} |I_{\text{exp}}(2\theta) - I_{\text{calc}}(2\theta)| / \sum_{2\theta} I_{\text{exp}}(2\theta)$$

Zur graphischen Darstellung der erhaltenen Strukturinformationen wurde das Programm Diamond [22] eingesetzt.

2.4 Röntgenbeugung an Einkristallen

2.4.1 Präzessions-Verfahren

Bei dieser Methode wird ein auf einem Goniometerkopf befestigter Kristall auf der Präzessionskamera so einjustiert, dass eine reale Achse parallel zur Drehachse der Kamera liegt. Durch eine mechanische Kopplung wird eine konstante Stellung des Kristalls bezüglich der Filmebene während der Präzession um den Röntgenstrahl erreicht. Auf diese Weise erhält man eine unverzerrte Abbildung des reziproken Gitters. Durch die Aufnahme mehrerer Schichten ist es möglich, aus Filmaufnahmen Metrik, Gittertyp (integrale Auslöschungen) und Beugungssymbol (seriale und zonale Auslöschungen) der Verbindung eindeutig zu bestimmen. Für die Messungen wurde MoK_α -Strahlung ($\lambda = 0,7107 \text{ \AA}$, Zirkonfilter) verwendet. Für die Datensammlung kam ein Imageplate-System zur Anwendung.

2.4.2 Vier- und Dreikreisdiffraktometer

Für die Sammlung von Einkristallintensitäten stehen ein automatisches Vierkreisdiffraktometer mit Euler-Geometrie (STADI4, Stoe), ein Dreikreisdiffraktometer mit CCD-Detektor (AXS, Bruker), sowie ein Stoe Imaging Plate (IPDSII) zur Verfügung. Eine Feinfokusröhre mit Molybdänanode ($\lambda = 0,71073 \text{ \AA}$) dient als Röntgenstrahlquelle. Die Monochromatisierung der Strahlung erfolgt mittels eines Graphitmonochromators. Die Diffraktometersteuerung sowie die Speicherung und Verarbeitung der Meßdaten erfolgt computergestützt [23].

Zur Strukturlösung wurden direkte Methoden angewandt (SHELXS-97 [24]). Mit dem Programm SHELXL-97 [25] erfolgte die Verfeinerung der ermittelten Strukturmodelle über das Kleinste-Fehlerquadrate-Verfahren.

2.5 Thermische Analyse

Die thermische Analyse umfaßt die Methoden, bei denen physikalische und/oder chemische Eigenschaften einer Substanz als Funktion der Temperatur gemessen werden. Im Rahmen dieser Arbeit kamen Thermogravimetrie (TG), Differenzthermoanalyse (DTA) und Wärmestromkalorimetrie (DSC, Differential Scanning Calorimetrie) zur Anwendung. Die gleichzeitige Aufnahme von Thermogravimetrie- und Differenzthermoanalysekurven wurden auf einem STA 429 Thermoanalysegerät (Fa. Netzsch) durchgeführt. Über eine Skimmerkopplung

(Fa. Netzsch) können die flüchtigen Zersetzungskomponenten in ein Quadrupolmassenspektrometer (QMS 421, Balzers) geleitet und Massen bis zu 1024 m/e gemessen werden.

Ein Wärmestromkalorimeter (DSC 404, Fa. Netzsch) mit NiCr/NiCu-Thermoelement (Typ E, Trägergas Argon) wurde verwendet. Als Probenbehälter kamen zylindrische Platin/Rhodium-Tiegel (Außendurchmesser 7 mm, Höhe 2,5 mm) mit Deckel zum Einsatz.

2.6 Messung der spezifischen Wärme

Zur Messung der spezifischen Wärme wurden die Proben zu Preßlingen verdichtet und anschließend im Ofen bei 250 °C für 24 h gesintert. Die Messungen wurden mit einem PPMS-Gerät (Fa. Quantum Design) durchgeführt.

2.7 IR-Spektroskopie

IR-Spektren wurden mit einem Fouriertransformspektrometer IFS 113v (Fa. Bruker) mit Vakuumoptik und Genzel-Interferometer angefertigt. Als Strahlenquelle diente ein Siliciumcarbidglober und zur Detektion ein DTGS-Detektor (deuterated glycerol sulphate). Die Auflösung der Spektren entspricht bei dieser Meßanordnung 2 cm^{-1} . Die Proben wurden als Preßlinge (ca. 1 mg Substanz auf 500 mg KBr) präpariert.

2.8 Messung elektrischer Eigenschaften

Allgemein setzt sich die Gesamtleitfähigkeit eines Festkörpers aus anionischen, kationischen und einem elektronischen Anteil zusammen. Die ionische Leitfähigkeit läßt sich durch Subtraktion der elektronischen Leitfähigkeit von der Gesamtleitfähigkeit errechnen. Die zur Verfügung stehende Leitfähigkeitsmeßanlage erlaubt die abwechselnde Erfassung von Gleichstrom- (bei ionisch blockierenden aber elektronisch leitenden Elektroden: elektronische Leitfähigkeit) und Wechselstrommeßdaten (Gesamtleitfähigkeit) bei Temperaturen von Raumtemperatur bis 700 °C. Die Steuerung sämtlicher Komponenten erfolgt zentral durch einen Mikrocomputer mit Hilfe des Programms Sigma-Messung [26]. Zur Aufnahme von Impedanzspektren generiert ein Impedanzanalysator (HP 4192A LF, Fa. Hewlett-Packard) Wechselspannungen von 5 Hz bis 10 MHz.

Zur Gewinnung der Gleichstromdaten erzeugt eine programmierbare Spannungsquelle (TR 6142, Fa. Advantest Corporation) die Meßspannung. Die Strommessung erfolgt durch ein als

Ampèremeter in Serie geschaltetes digitales Multimeter (195 A, Fa. Keithley); die Spannungsmessung über ein als Voltmeter parallel geschaltetes weiteres Digitalmultimeter (HM 8112-2, Fa. Hameg Instruments).

Die Meßzelle [27] besteht aus einem Quarzhüllrohr in dem sich ein Einsatz befindet, der neben der Elektrodenanordnung einen Anschluß zum Gasaustausch und eine Quarzrohrführung für ein Thermoelement trägt. Die abgeschirmten Zuleitungen werden im Inneren der Meßzelle über Platindrähte zu den Platinelektroden, zwischen denen sich die Probe befindet, fortgeführt. Zur Durchführung temperaturabhängiger Messungen wird die Meßzelle in einen Röhrenofen geschoben. Die Ofentemperatur wird mit einem Nickel/Chrom-Nickel-Thermoelement gemessen und über einen Steuercomputer geregelt. Die Meßzelle kann mit einer zweistufigen Drehschieberpumpe (pKD 4, Fa. Saskia, Saugleistung 3,7 m³/h) evakuiert werden und anschließend mit Argon 5.0, das eine Trockenturbatterie passiert hat, wieder geflutet werden. Die Proben werden mit einer isostatischen Presse zu einem Preßling (0,35 GPa, Durchmesser 6 mm, Höhe ca. 0,5 mm) verdichtet. Die Meßdaten wurden mit Hilfe des Programms Sigma-Auswertung [28] analysiert.

Zur Messung des spezifischen Widerstandes im Temperaturbereich 2-300 K nach der Vierpunktmethode wurde ein selbstgebautes Gerät (Chemieservice, MPI FKF Stuttgart) eingesetzt. Die Probe wird mit Hilfe eines Kryostaten (Fa. Keithley) abgekühlt. Die Strommessung erfolgt durch ein digitales Multimeter (Kryovac, Fa. Keithley) und die Spannungsmessung über ein Nanovoltmeter (HP 4208, Fa. Hewlett Packard).

2.9 Messung magnetischer Eigenschaften

Die Messung der Temperaturabhängigkeit der magnetischen Suszeptibilität erfolgt auf einem SQUID-Magnetometer (MPMS 5.5, Fa. Quantum Design). Das Gerät erlaubt Untersuchungen im Temperaturbereich 1,7-800 K in homogenen Magnetfeldern bis 7 T. Die Proben wurden unter Helium in Ampullen aus hochreinem Quarzglas eingeschmolzen. Diamagnetische Korrekturen wurden mit den Werten aus [29] durchgeführt.

Eine Erfassung der magnetischen Eigenschaften durch Messung der Suszeptibilität ist nicht immer unmittelbar möglich, weil die Proben (besonders die Substanzen mit einwertigem Cobalt) bisweilen durch Spuren von ferromagnetischem Cobalt verunreinigt sind. Dadurch hervorgerufene Verfälschungen der Meßergebnisse lassen sich rechnerisch eliminieren. Dazu muß Suszeptibilität bei verschiedenen, ausreichend hohen Feldstärken gemessen werden, so daß die Verunreinigung magnetisch gesättigt wird. Man erhält die gesuchte Suszeptibilität $\chi_g(\infty)$ des von Verunreinigungen freien Stoffes, indem man

Gl. 6
$$\chi_g(H) = \chi_g(\infty) + \sigma_g/H$$

gegen H^{-1} aufträgt und die im Idealfall erhaltenen Geraden bis $H^{-1} = 0$ verlängert [30]. Jedoch darf die Feldstärke nicht so weit gesteigert werden, daß auch die Suszeptibilität der zu untersuchenden Substanz in den Bereich der Sättigung gelangt, d.h., daß die Bedingung $(\mu_B/k_B T) \ll 1$ nicht mehr erfüllt ist.

Die Darstellung der Meßergebnisse in Form von Graphiken und die Anpassung der Daten durch verschiedene Modelle wurden mit Hilfe des Programms Microcalc Origin [31] durchgeführt.

III. Spezieller Teil

1 Ausgangsverbindungen

1.1 Kalium-, Rubidium- und Cäsiumazid

Kalium-, Rubidium- und Cäsiumazid wurden aus einer wässriger HN_3 -Lösung (die verwendete HN_3 -Lösung wurde aus einer Lösung von NaN_3 (99,5 %, Fa. Johnson Matthey) in 20%-iger H_2SO_4 (99,9 %, Fa. Merk) abdestilliert) und Kalium- (99 %, Fa. Sigma-Aldrich) bzw. Rubidium- (99 %, Fa. Johnson Matthey) bzw. Cäsiumcarbonat (99 %, Fa. Sigma-Aldrich) dargestellt [32]. Nach Abschluß der Reaktion (neutraler pH-Wert) wird die Lösung von MN_3 ($\text{M} = \text{K}, \text{Rb}$ oder Cs) bis zur Trockne eingedampft. Das Produkt wird anschließend unter Vakuum bei 150 °C getrocknet. Zur Reinheitskontrolle der Azide wurden Röntgenpulverdiffraktogramme (Abb. 5) aufgenommen.

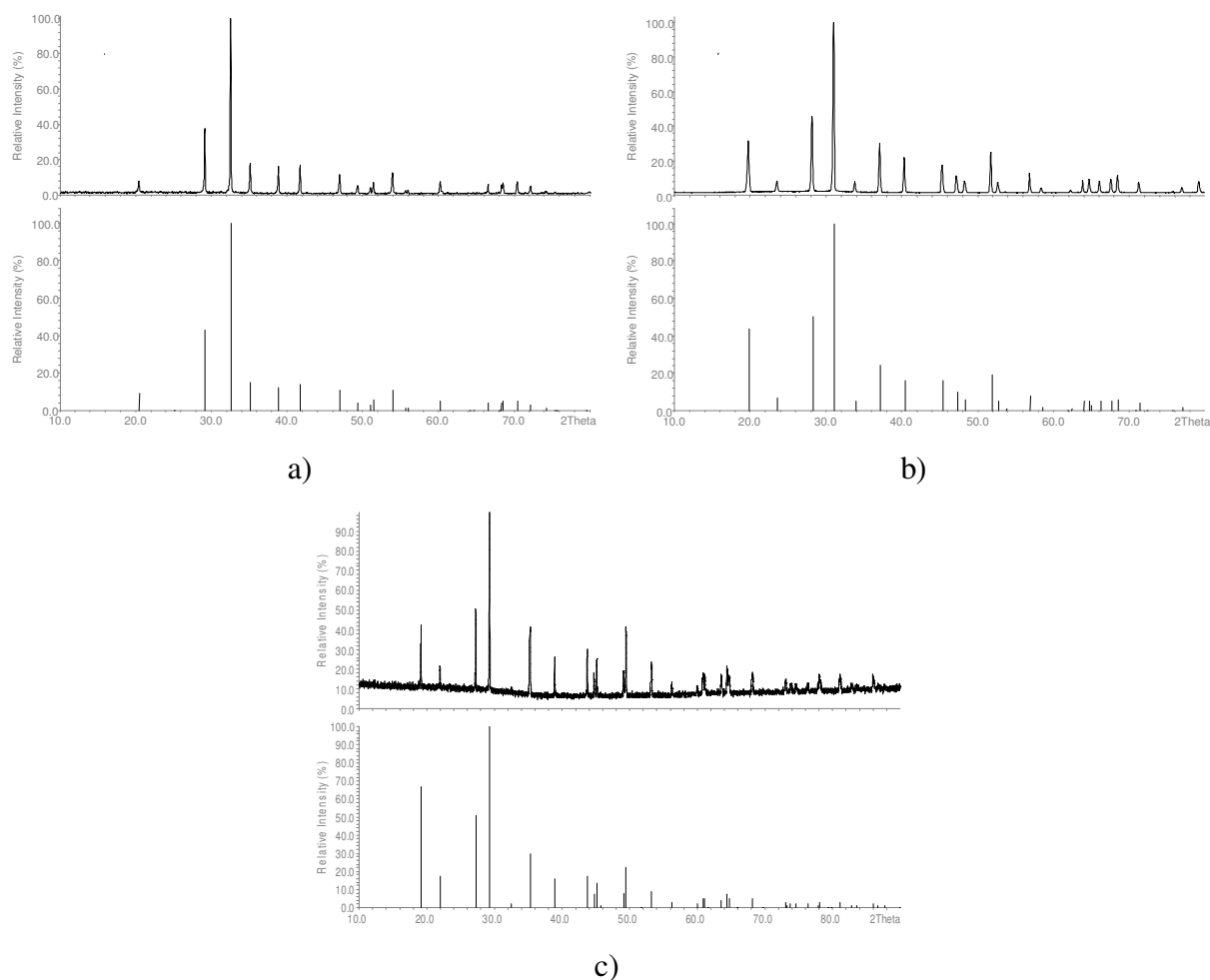


Abb. 5 Gemessene (oben) und aus Literaturdaten berechnete Pulverdiffraktogramme (unten) von KN_3 [33] (a), RbN_3 [33] (b) und CsN_3 [34] (c).

1.2 Cobaltoxide CoO und Co₃O₄

Cobalt(II)oxid CoO wurde durch Zersetzung von Cobaltcarbonat (Sigma-Aldrich) im Vakuum bei 350 °C (20 h) dargestellt. Cobalt(II,III)oxid Co₃O₄ wurde in reaktionsfähiger Form durch thermischen Abbau von Cobaltoxalat Co(C₂O₄)·2H₂O (Reagent Grade, Fa. Johnson Matthey) im Sauerstoffstrom bei 350 °C (20 h) erhalten. Die Phasenreinheit der Oxide wurde röntgenographisch kontrolliert (Abb. 6).

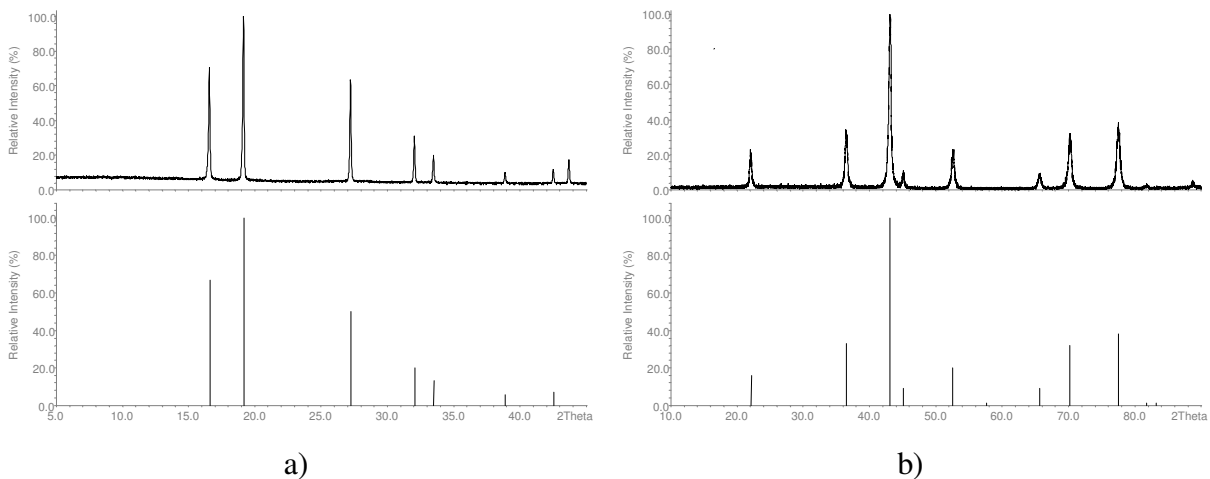


Abb. 6 Gemessene (oben) und aus Literaturdaten berechnete Pulverdiffraktogramme (unten) von CoO [35] (a) und Co₃O₄ [36] (b).

1.3 Kupferoxid CuO

Man erhält aktiviertes Kupfer(II)oxid CuO durch thermische Zersetzung von Cu(C₂O₄)·0,5H₂O (99 %, Fa. Johnson Matthey) bei 350 °C (20 h) unter Sauerstoff. Zur Reinheitskontrolle wurden Röntgenpulverdiffraktogramme (Abb. 7) aufgenommen.

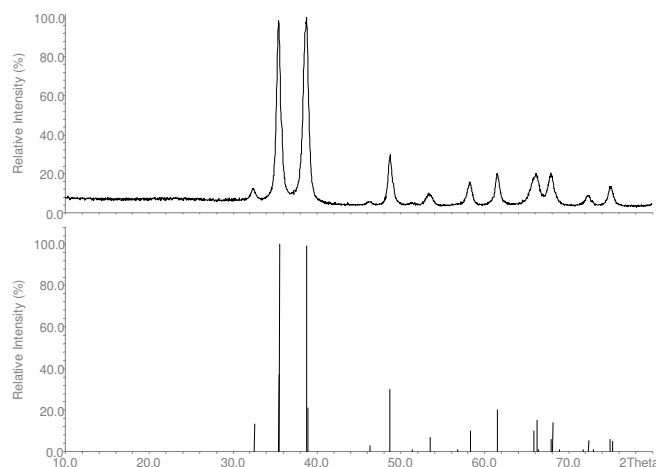


Abb. 7 Gemessenes (oben) und aus Literaturdaten berechnetes Pulverdiffraktogramm (unten) von CuO [37].

2 Alkalioxocuprate

Unter dem Aspekt der Hochtemperatursupraleitung werden die gemischtvalenten Cuprate seit 20 Jahren intensiv untersucht. Es gibt bedeutende Teilerfolge, aber es fehlt immer noch eine befriedigende Theorie für die Hochtemperatursupraleitung in Oxocupraten. Ladungs- und Spinordnung spielen dabei entscheidende Rollen, aber ihr genauer Einfluß ist noch umstritten. Man braucht einfache Modellsysteme für die Entwicklung einer umfassenden makroskopischen Beschreibung der Ladungsordnung und ihres Einflusses auf den Magnetismus der Übergangsmetalloxide.

Im Prinzip sind ternäre Kupferoxide als einfache Modellsysteme für die Untersuchung der Ladungsordnung geeignet. Cu^{II} und Cu^{III} bevorzugen in Oxiden die gleiche quadratisch-planare Koordination. In solchen gemischtvalenten Cupraten können Cu^{III} -Atome als Elektronenlöcher betrachtet werden. Sie haben kein ungepaartes Elektron (d.h. Spin = 0), wenn eine „low-spin“- d^8 -Konfiguration vorliegt. Besonders in Kupferoxiden mit quasi-eindimensionaler Struktur haben Löcher die Tendenz bei tiefen Temperaturen auszuordnen, so daß man in stöchiometrischen Cupraten eine Ladungsordnung mit einem gut definierten Alternieren von magnetischen Cu^{II} - und nicht magnetischen Cu^{III} -Atomen erwarten kann. Solche Systeme können als Basis für Untersuchungen in komplizierteren und höher dimensionalen Oxiden dienen.

Leider ist es schwer Substanzen darzustellen, die wirklich dieser einfachen Situation entsprechen. Einige Verbindungen können überhaupt nicht dotiert werden. Andere lassen Dotierung zu, aber die Löcher sind statistisch verteilt. Gute Kandidaten für Verbindungen mit lokalisierten Löchern können Alkalimetallcuprate darstellen.

Untersuchungen an den Oxocupraten der Alkalimetalle sind in der Literatur zahlreich beschrieben. Sie können aufgrund ihrer physikalischen und strukturellen Eigenschaften in zwei Gruppen aufgeteilt werden. Zu der ersten Gruppe zählt man Cuprate(I). Sie sind alle diamagnetisch, da Kupfer eine voll besetzte d-Schale besitzt. Das charakteristische Merkmal dieser Kristallstrukturen ist ein linear von Sauerstoffatomen koordiniertes Kupferion. Die lineare Hanteln werden auf verschiedene Art und Weise, abhängig von dem Cu/O-Verhältnis und dem beteiligten Alkalimetallion, zu Cuprationen kondensiert (s. Kap. III 2.7). Zu der zweiten Gruppe gehören Cuprate(II) und (III). In diesen beiden Oxidationsstufen bevorzugt Kupfer die quadratisch-planare Koordination. Obwohl die Oxidationsstufe +II für Kupfer im festen Zustand die stabilste ist und sehr häufig vorkommt, kennt man nur ein Alkalioxocuprat(II), nämlich Li_2CuO_2 [38, 39, 40]. Hier sind die CuO_4 -Quadrate über Kanten zu endlosen CuO_2 -Ketten

verknüpft. Den gleichen Kettenaufbau trifft man in den Cupraten(III) mit der Formel $ACuO_2$ ($A = Li$ [41, 42], Na [43, 44, 45], K [44], Rb [46], Cs [46]) an. Ihre eigene Untergruppe bilden die Cuprate(III) Li_3CuO_3 [47] und $Na_6Cu_2O_6$ [48], in denen CuO_4 -Quadrate paarweise zu $Cu_2O_6^{6-}$ -Anionen verknüpft sind. Bekannt ist auch ein gemischtvalentes Lithiumcuprat (II,III) $Li_3Cu_2O_4$ [49, 50], das auch durch die CuO_2 -Ketten charakterisiert wird. Als Grenzfälle zwischen den zwei Gruppen kennt man die Cuprate(I,II): $LiCu_2O_2$ [51, 52, 53], $NaCu_2O_2$ [54] und $LiCu_3O_3$ [51, 52, 53]. Hier kann man deutlich zwischen Cu^I -Ionen (lineare Koordination) und Cu^{II} -Ionen (quadratisch-planare Koordination) unterscheiden.

In dieser Arbeit ist es u.a. gelungen, neue stöchiometrische Cuprate, in denen das Cu^{II}/Cu^{III} -Verhältnis genau definiert werden kann, zu erhalten. Zwei neue Verbindungen ($Na_3Cu_2O_4$ und $Na_8Cu_5O_{10}$) wurden dargestellt und charakterisiert.

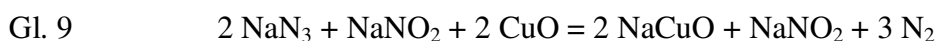
2.1 $Na_3Cu_2O_4$

2.1.1 Darstellung, thermisches Verhalten und Röntgenpulveruntersuchung

Die Substanz konnte aus NaN_3 (99,5 %, Sigma-Aldrich), $NaNO_3$ (99,99 %, Merk) / $NaNO_2$ (99 %, Merk) und selbstdargestelltem CuO über die Azid/Nitrat-Route nach Gl. 7 oder Gl. 8 als schwarzes, luftempfindliches Pulver erhalten werden.



Im Argonstrom wurde die folgende Temperaturführung ausgewählt: $25 \text{ }^\circ\text{C} \rightarrow 260 \text{ }^\circ\text{C}$ ($100 \text{ }^\circ\text{C/h}$); $260 \rightarrow 380 \text{ }^\circ\text{C}$ ($5 \text{ }^\circ\text{C/h}$); $380 \rightarrow 650 \text{ }^\circ\text{C}$ ($600 \text{ }^\circ\text{C/h}$); $650 \rightarrow 670 \text{ }^\circ\text{C}$ ($200 \text{ }^\circ\text{C/h}$). Dann wurde 40 h bei $670 \text{ }^\circ\text{C}$ getempert. Als wichtigste Unterschiede zu den anderen Reaktionen über die Azid/Nitrat-Route müssen die relativ hohe Tempertemperatur ($670 \text{ }^\circ\text{C}$) und Aufheizgeschwindigkeit ($600 \text{ }^\circ\text{C/h}$) erwähnt werden. Zusätzliche Untersuchungen an den Reaktionsabläufen mit Natriumnitrat (Gl. 7) und Nitrit (Gl. 8) haben gezeigt, dass die Reaktionen etwas unterschiedlich verlaufen. Bei dem Gemenge aus NaN_3 , $NaNO_2$ und CuO wird Natriumazid zuerst mit CuO zu $NaCuO$ umgesetzt (Gl. 9).



Bei den Tempertemperaturen unter $500 \text{ }^\circ\text{C}$ bestehen die Proben überwiegend aus $NaCuO$. Überraschend war, dass man in den Proben auch $NaNO_2$ findet (Schmelzpunkt $271 \text{ }^\circ\text{C}$, Anfang der Zersetzung $320 \text{ }^\circ\text{C}$ [55]). Die gefundene Menge an $NaNO_2$ nimmt mit den zunehmenden Temperrzeiten ab, aber auch nach 100 h bei $500 \text{ }^\circ\text{C}$ findet man immer noch etwas $NaNO_2$.

Interessant dabei ist, das sogar geschmolzenes Natriumnitrit nicht fähig ist, bis etwa 500 °C das einwertige Kupfer (in NaCuO) zu oxidieren. Erst bei höheren Temperaturen findet man Produkte wie NaCu₂O₂ und Na₃Cu₂O₄. Die Erhöhung der Reaktionstemperatur (bis etwa 550 °C) führt zur Bildung des gewünschten Produktes, welches immer noch mit NaCuO verunreinigt ist. Führt man die Reaktion mit NaNO₃ statt NaNO₂ durch, so erhält man Na₃Cu₂O₄ in deutlich besserer Ausbeute. Der Unterschied dabei ist, das NaN₃ gleichzeitig mit NaNO₃ (zu NaNO₂ und „Na₂O“) und CuO (zu NaCuO) umgesetzt wird. Natriumoxid wurde nie in den Zwischenprodukten beobachtet. Es reagiert unmittelbar mit CuO unter Disproportionieren von Cu^{II} je nach der Temperatur zu NaCu₂O₂/unbekannte Phase oder Na₃Cu₂O₄/NaCuO. Die Ausbeute an Na₃Cu₂O₄ steigt für beide Reaktionen (Gl. 7 und Gl. 8) mit der Temperatur an und erreicht das Maximum bei etwa 650-700 °C. Die weitere Temperaturerhöhung führt zu Zersetzung des gebildeten Produktes. Die Ausbeute von Na₃Cu₂O₄ erwies sich auch sehr stark von der Aufheizrate abhängig. Sie steigt ebenfalls mit der zunehmenden Aufheizrate an. Die phasenreine Proben erhält man erst beim Aufheizen ab etwa 500 K/h. Das schnelle Aufheizen beginnt bei 380 °C (wo die Umsetzung von NaN₃ mit der riesigen Stickstoffabgabe endet) und endet etwa 20 Grad vor der ausgewählten Tempertemperatur, um eine Überheizen zu vermeiden, was zu der Zersetzung des Reaktionsproduktes führen kann.

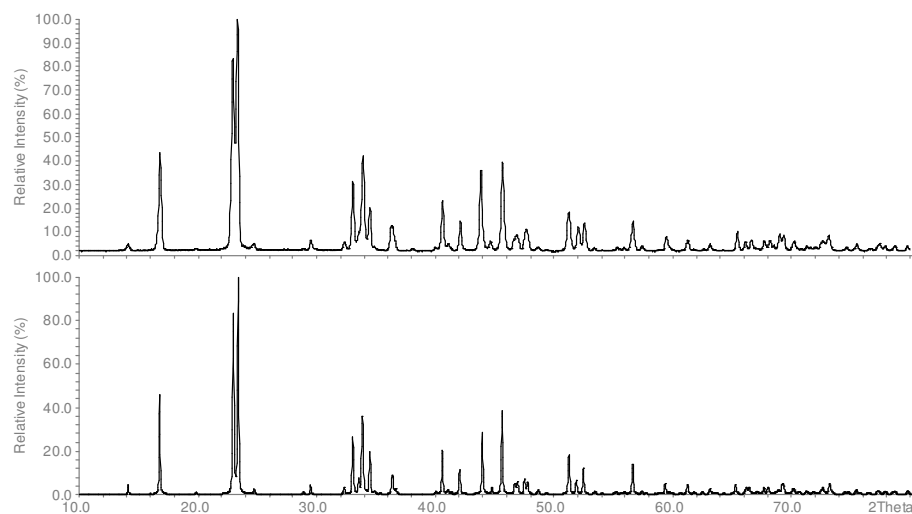


Abb. 8 Gemessenes und aus Einkristalldaten berechnetes Pulverdiffraktogramm von Na₃Cu₂O₄.

Zur Kristallzucht wurde das erhaltene Pulver gepreßt und in geschlossenen Silbertiegeln, ihrerseits in Glasampullen eingeschmolzen, 500 h bei 500 °C getempert. Durch das lange Tempern zersetzt sich Na₃Cu₂O₄ teilweise zu NaCuO und NaCu₂O₂. Allerdings können die stäbchenförmigen schwarz-glänzenden Einkristalle von Na₃Cu₂O₄ von NaCuO-Kristallen (transparent gelb) und NaCu₂O₂-Kristallen (tiedunkelrot-braun) relativ leicht mechanisch getrennt werden. Größere Einkristalle bekommt man, wenn zur Kristallzucht nicht eine reine Probe von

$\text{Na}_3\text{Cu}_2\text{O}_4$ eingesetzt wird, sondern eine Probe, die durch beträchtliche Mengen von NaCuO und NaNO_2 verunreinigt ist. Diese Substanzen scheinen als Mineralisatoren zu dienen.

Der thermische Abbau von $\text{Na}_3\text{Cu}_2\text{O}_4$ unter Argonatmosphäre tritt mit Entweichen von Sauerstoff bei 700 °C ein. Als Rückstand bleibt hauptsächlich NaCuO mit einer kleinen Menge von NaCu_2O_2 . Unter Sauerstoff wird $\text{Na}_3\text{Cu}_2\text{O}_4$ schon bei 150 °C oxidiert. Oxidationsprodukte sind NaCuO_2 und eine noch unbekannt Phase.

Die Gitterkonstanten von $\text{Na}_3\text{Cu}_2\text{O}_4$ (Tabelle 1) wurden mittels Pulverdiffraktometrie (Cu- $K_{\alpha 1}$ -Strahlung, Messbereich $10\text{-}80^\circ 2\Theta$) bestimmt und verfeinert. Abb. 8 zeigt das gemessene und das aus Einkristalldaten berechnete Pulverdiffraktogramm von $\text{Na}_3\text{Cu}_2\text{O}_4$.

2.1.2 Einkristallstrukturanalyse und Strukturbeschreibung

Die Kristallstruktur von $\text{Na}_3\text{Cu}_2\text{O}_4$ wurde aus Einkristalldaten aufgeklärt. In Tabelle 1 sind kristallographische Daten, Einzelheiten zur Strukturbestimmung und Parameter der Datensammlung (293 K) zusammengefasst. Atomkoordinaten und Temperaturfaktoren sind in Tabelle 2 bzw. Tabelle 3 angegeben.

Die Projektion der Kristallstruktur von $\text{Na}_3\text{Cu}_2\text{O}_4$ auf (010) ist in Abb. 9 dargestellt. Das Hauptmotiv der Struktur sind CuO_2 -Ketten, in denen Kupfer quadratisch planar von Sauerstoffatomen koordiniert ist. Die CuO_4 -Quadrate sind über zwei gemeinsame Kanten zu endlosen leicht gewellten Ketten ($\angle\text{Cu}2\text{-Cu}1\text{-Cu}2 = 172^\circ$) verknüpft. Diese Ketten verlaufen entlang der b-Achse. Die Ketten sind entlang $[101]$ im Abstand von $4,125\text{ \AA}$ gestapelt. Die Natriumatome befinden sich zwischen den CuO_2 -Ketten und bilden Reihen, die auch parallel zur b-Achse verlaufen. Jedes Natriumatom ist von fünf Sauerstoffatomen in Form einer tetragonalen Pyramide koordiniert. Dabei verbrücken die Basisflächen zwei CuO_2 -Ketten, und die Spitzen gehören zu einer dritten Kette. Die Pyramiden um Na sind über Kanten zu Schichten verknüpft. Diese Schichten sind parallel zu (101) in Abstand $5,609\text{ \AA}$ gestapelt und werden durch Kupferatome verbrückt. Interatomare Abstände, Koordinationszahlen (CN), effektive Koordinationszahlen (ECoN) und mittlere fiktive Ionenradien (MEFIR) [56] für $\text{Na}_3\text{Cu}_2\text{O}_4$ sind in Tabelle 4 angegeben.

Über eine Analyse der Abstände zwischen Cu und O lassen sich den Kupferlagen eindeutig die Oxidationszahlen +II und +III zuordnen. Die Differenz zwischen den $(\text{Cu}1)^{\text{II}}\text{-O}$ - und den $(\text{Cu}2)^{\text{III}}\text{-O}$ -Abständen ist deutlich und beträgt etwa $0,07\text{ \AA}$ oder 4% . In Abb. 10 ist die Struktur der CuO_2 -Ketten in $\text{Na}_3\text{Cu}_2\text{O}_4$ dargestellt. Hier sind Cu^{II} und Cu^{III} in unterschiedlichen Farben angegeben (Cu^{II} in grün, Cu^{III} in blau). Man sieht, dass jedes Cu^{II} -Atom zwei Cu^{III} -Atome in seiner Nachbarschaft hat, so dass die Ionen innerhalb jeder Kette alternieren: $\text{Cu}^{\text{II}}\text{-Cu}^{\text{III}}\text{-Cu}^{\text{II}}\text{-Cu}^{\text{III}}$.

usw. In dieser Hinsicht ist ein Vergleich mit der Struktur von $\text{Li}_3\text{Cu}_2\text{O}_4$ [49, 50] interessant. Dort sind alle Kupferatome kristallographisch äquivalent und erfahren die gleiche Koordination durch Sauerstoff. Die Cu-O Abstände haben Werte von Å , die zwischen den für Cu^{II} (1,82-1,87 Å) und Cu^{III} (1,92-1,95 Å) charakteristischen Werten liegen. Daraus folgt, dass jedes Kupferion in $\text{Li}_3\text{Cu}_2\text{O}_4$ die Oxidationsstufe +2,5 hat, was keine vorhandene Ladungsordnung bedeutet.

Tabelle 1 Kristallographische Daten und Einzelheiten zur Strukturbestimmung für $\text{Na}_3\text{Cu}_2\text{O}_4$.

<i>Kristalldaten</i>	
Kristallsystem	monoklin
Raumgruppe, Z	$P2_1/n$ (Nr. 14), 4
Gitterparameter (aus Pulverdaten), Å und $^\circ$	a = 5,7046(2) b = 11,0591(4) c = 8,0261(3) $\beta = 108,389(1)$
Molares Volumen, cm^3/mol	120,4
Molmasse, g/mol	260,05
Röntgenographische Dichte, g/cm^3	3,59
Kristallform, -farbe	Stäbchen, schwarz
Kristallgröße, mm^3	0,3 x 0,2 x 0,1
<i>Strukturaufklärung</i>	
Strukturlösung, -verfeinerung	Direkte Methoden, Full-matrix least-squares über F^2
Anzahl der freien Parameter	82
R1 ($F_o > 4\text{sig}F_o^2$ / alle Daten)	0,0525 / 0,0813
wR2	0,1223
Wichtungsfaktor w	$w = 1/(\sigma^2(F_o^2) + (0,0621 \cdot P)^2)$, $P = (\max(F_o^2, 0) + 2 \cdot F_c^2)/3$
$\Delta\rho_{\text{min}} / \rho_{\text{max}}$, $e^-/\text{Å}^3$	-1,47 / 3,58
<i>Datensammlung</i>	
Diffraktometer	Bruker AXS, APEX SMART-CCD
Monochromator	Graphit
Röntgenstrahlung λ , Å	Mo- K_{α} , 0,71073
Messbereich	$3,25 < \Theta < 37,55$ $-9 < h < 9$, $-18 < k < 18$, $-13 < l < 13$
Absorptionskorrektur	SADABS [57]
Anzahl der gemessenen Reflexe	9556
Anzahl der symmetrieunabhängigen Reflexe	2516
Absorptionskoeffizient μ , mm^{-1}	9,00
F(000)	492

Tabelle 2 Atomkoordinaten für Na₃Cu₂O₄.

Atom	Lage	x	y	z
Cu1	4e	0,24258(8)	0,42473(4)	0,77268(6)
Cu2	4e	0,25876(8)	0,17312(4)	0,75895(6)
Na1	4e	0,2230(3)	0,57932(15)	0,1237(2)
Na2	4e	0,2255(3)	0,29754(15)	0,1192(2)
Na3	4e	0,3173(4)	0,3895(2)	0,4461(3)
O1	4e	0,0643(5)	0,2869(2)	0,8223(4)
O2	4e	0,4495(5)	0,2985(2)	0,7285(4)
O3	4e	0,4398(6)	0,5491(3)	0,7154(4)
O4	4e	0,0459(5)	0,5603(2)	0,8069(4)

Tabelle 3 Anisotrope Temperaturfaktoren [\AA^2] für Na₃Cu₂O₄.

Atom	U ₁₁	U ₂₂	U ₃₃	U ₂₃	U ₁₃	U ₁₂
Cu1	0,0108(2)	0,0089(2)	0,0139(2)	-0,0002(2)	0,0072(2)	0,0002(2)
Cu2	0,0082(2)	0,0090(2)	0,0112(19)	-0,0010(1)	0,0578(2)	-0,0003(1)
Na1	0,0135(7)	0,0126(7)	0,0205(8)	-0,0005(6)	0,0056(6)	0,0006(6)
Na2	0,0144(8)	0,0165(8)	0,0175(7)	0,0024(6)	0,0055(6)	0,0017(6)
Na3	0,0233(9)	0,0467(13)	0,0194(9)	0,0087(8)	0,0094(7)	0,0034(9)
O1	0,0112(12)	0,0109(12)	0,0161(11)	-0,0013(9)	0,0060(9)	0,0023(9)
O2	0,0133(13)	0,0116(12)	0,0276(14)	-0,0042(11)	0,0124(11)	-0,0025(9)
O3	0,0180(14)	0,0112(12)	0,0310(17)	0,0024(10)	0,0160(13)	0,0023(10)
O4	0,0131(12)	0,0099(12)	0,0197(13)	0,0002(9)	0,0095(10)	-0,0013(9)

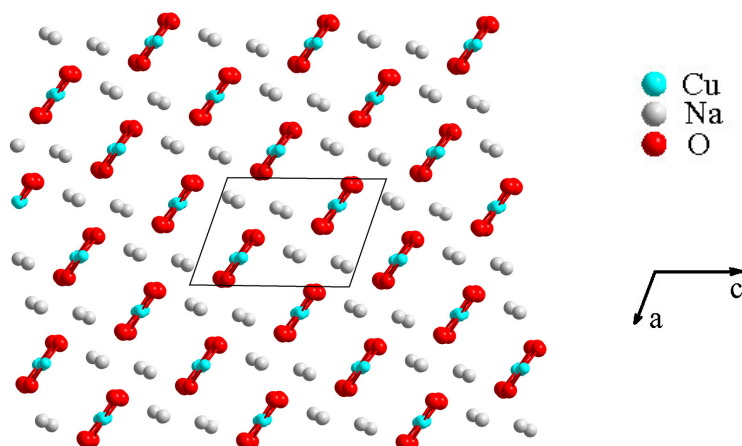


Abb. 9 Projektion der Kristallstruktur von Na₃Cu₂O₄ auf (010).

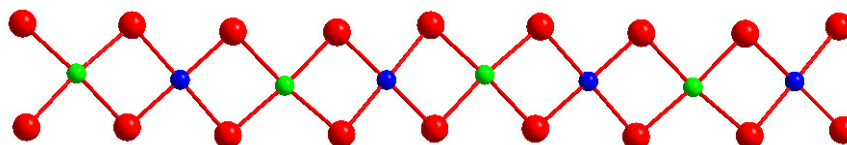


Abb. 10 Struktur der CuO₂-Ketten in Na₃Cu₂O₄.

Tabelle 4 Interatomare Abstände [\AA], CN, ECoN und MEFIR [\AA] für $\text{Na}_3\text{Cu}_2\text{O}_4$.

Atom	O1	O2	O3	O4	CN	ECoN	MEFIR
Cu1	1,942	1,931	1,923	1,943	4	4,0	0,53
Cu2	1,852	1,826	1,831	1,857	4	4,0	0,43
Na1	2,348	2,307	2,412	2,364	5	4,9	0,93
				2,431			
Na2	2,270	2,292	2,585	2,409	5	4,6	0,90
	2,297						
Na3	2,768	2,375	2,279	2,464	5	4,2	0,94
			2,707				
CN	6	5	6	6			
ECoN	5,3	5,0	5,1	5,9			
MEFIR	1,42	1,41	1,44	1,45			

2.1.3 Leitfähigkeit

Die Leitfähigkeit von $\text{Na}_3\text{Cu}_2\text{O}_4$ wurde im Temperaturbereich 2-600 K gemessen. Unterhalb von Raumtemperatur ist diese Substanz ein typischer Isolator. Die Leitfähigkeit beträgt im gesamten Temperaturbereich von 2-300 K etwa 10^{-8} S/cm (Abb. 11). Zwischen 260 und 300 K wurden relativ große Schwankungen (mit steigender Tendenz) in den gemessenen Werten beobachtet. Der Grund dafür ist bisher unklar.

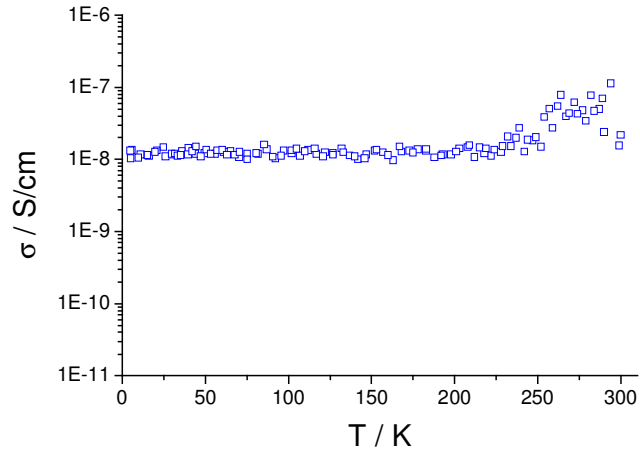


Abb. 11 Leitfähigkeit von $\text{Na}_3\text{Cu}_2\text{O}_4$ im Temperaturbereich von 2-300 K.

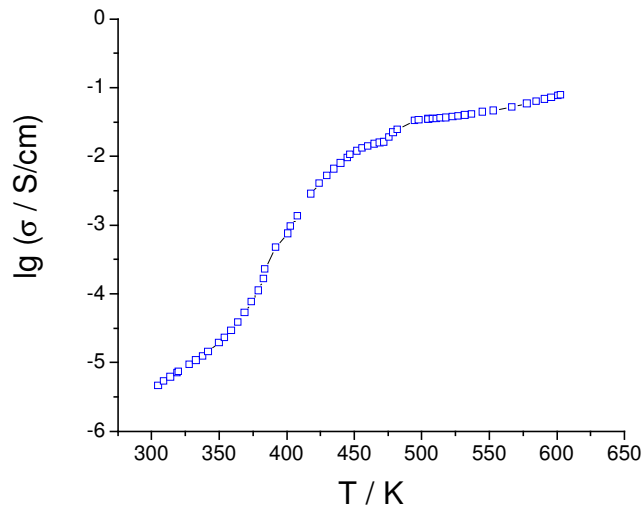


Abb. 12 Leitfähigkeit von $\text{Na}_3\text{Cu}_2\text{O}_4$ im Temperaturbereich von 300-600 K.

Oberhalb von Raumtemperatur steigt die Leitfähigkeit (Abb. 12) bis zu etwa 460 K steil an (was hier das Verhalten eines Halbleiters anzeigt). Nach einer kleinen sprunghaften Erhöhung wird sie beim weiteren Aufheizen nur schwach temperaturabhängig. Diese bedeutende Änderung im Verhalten ist die Folge der Änderungen in der elektronischen Struktur. Dieser Effekt kann als ein Halbleiter-Metall-Übergang beschrieben werden. Die kleinen Effekte in den DSC-Kurven (Abb. 13) bei der gleichen Temperatur bestätigen den Übergang. Durch temperaturabhängige Guinier-Aufnahmen ließen sich aber keine Phasenumwandlungen im diesem Temperaturintervall nachweisen. Der Halbleiter-Metall-Übergang kann als Verschwinden der Ladungsordnung beschrieben werden: beim Aufheizen nähern sich Valenzband und Leitungsband aufgrund der Atomschwingungen immer mehr an und die Substanz wird schließlich metallisch.

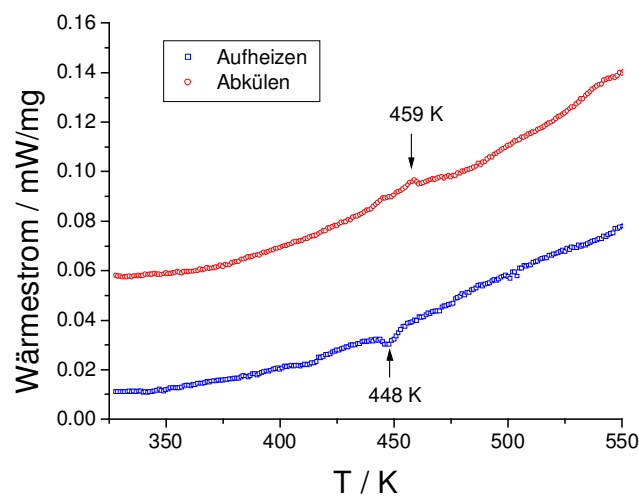


Abb. 13 Wärmestrom (DSC) von $\text{Na}_3\text{Cu}_2\text{O}_4$.

2.1.4 Magnetische Eigenschaften

Die magnetische Suszeptibilität von $\text{Na}_3\text{Cu}_2\text{O}_4$ wurde im Temperaturbereich 5-330 K bei verschiedenen Feldstärken gemessen. Das magnetische Verhalten von $\text{Na}_3\text{Cu}_2\text{O}_4$ ist durch das starke Unterdrücken des Magnetismus charakterisiert. Das nach Gl. 10 berechnete effektive magnetische Moment beträgt bei 300 K $1,42 \mu_B$, während man für d^9 -Verbindungen mit „freien“ ($S = 1/2$)-Zentren Werte zwischen $1,7 \mu_B$ und $2,2 \mu_B$ erwartet [58].

$$\text{Gl. 10} \quad \mu_{\text{eff}} = (3k_B T \chi_{\text{Mol}} / N_A)^{1/2}$$

Interessant ist ein Vergleich der magnetischen Eigenschaften von $\text{Na}_3\text{Cu}_2\text{O}_4$ mit denen von NaCu_2O_2 (s. Kap. III 2.5.4) (Abb. 14). Schon bei Raumtemperatur ist der χ -Wert für $\text{Na}_3\text{Cu}_2\text{O}_4$ etwa 20 % niedriger als für NaCu_2O_2 (da in den beiden Verbindungen ein magnetisches Cu^{II} und ein unmagnetisches (Cu^{I} in NaCu_2O_2 bzw. Cu^{III} in $\text{Na}_3\text{Cu}_2\text{O}_4$) Zentrum vorhanden ist, gilt für beide Verbindungen $\chi_{\text{Mol}} = \chi_{\text{pro Zentrum}}$). Weiterhin ist die Suszeptibilität von $\text{Na}_3\text{Cu}_2\text{O}_4$ nur schwach temperaturabhängig und erreicht das Maximum schon bei 100 K. Sie läßt sich durch das Curie-Weiss-Gesetz nur oberhalb 200 K beschreiben. Die berechnete (gemäß Gleichung $\chi = N_A(gS(S + 1)\mu_B)^2 / 3k(T - \Theta)$) paramagnetische Curie-Temperatur und der g-Faktor betragen -210 K bzw. $2,14$ (entspricht $\mu = 1,85 \mu_B$). Die negative paramagnetische Curie-Temperatur Θ zeigt an, wie stark die antiferromagnetischen Wechselwirkungen dominieren. Unter 15 K beobachtet man wieder einen Anstieg der Suszeptibilität, der verschiedenen Ursachen haben kann (z.B. Spuren paramagnetischer Verunreinigungen). Interessant dabei ist, dass unter etwa 25 K die Suszeptibilität feldabhängig wird. Je höher das angelegte Feld ist, desto stärker wird das Suszeptibilitätsminimum ausgeglichen. Bei diesen angelegten äußeren Magnetfeldern spaltet der Triplettzustand auf. Seine Komponente $M_S = 0$ und der Singulettzustand bleiben unverändert, während $M_S = -1$ gesenkt $M_S = 1$ angehoben wird. Mit steigender Feldstärke wird die Energiedifferenz zwischen dem Singulettzustand und der $M = -1$ Komponente des Triplettzustandes kleiner, was zum Wachstum der Population des Triplettzustandes führt. Damit steigt die gemessene Suszeptibilität.

Aus dem Verlauf der Suszeptibilität bei hohen Temperaturen kann der Kopplungsparameter abgeschätzt werden. Von der Struktur her kann diese Verbindung als ein klassisches eindimensionales System mit den homogenen ($S = 1/2$)-Ketten betrachtet werden. Man schreibt für solchen Systeme den Heisenberg-Operator:

$$H_{\text{ex}} = -2J \sum_{i=1}^{N-1} \hat{S}_i \cdot \hat{S}_{i+1}$$

wobei N die Zahl der in Wechselwirkung stehende Zentren angibt. In realen Systemen ist N sehr groß, aber die Grenze der rechnerischen Bearbeitbarkeit liegt wenigen Dutzend Zentren. Ein Weg

zur Bestimmung der Suszeptibilität von eindimensionalen Systemen besteht darin, die Rechnungen auf relativ kurze ($N = 10 - 11$) Kette zu beschränken und auf das Verhalten von Systemen mit $N \rightarrow \infty$ zu extrapolieren [59]. Die für $N \rightarrow \infty$ erhaltene Kurve kann simuliert werden durch [60]:

$$\text{Gl. 11} \quad \chi_{\text{Mol}} = \frac{N_A \mu_B^2 g^2}{k_B T} \frac{0,25 + 0,074975x + 0,075235x^2}{1 + 0,9931x + 0,172135x^2 + 0,757825x^3}, \text{ mit } x = |2J|/k_B T$$

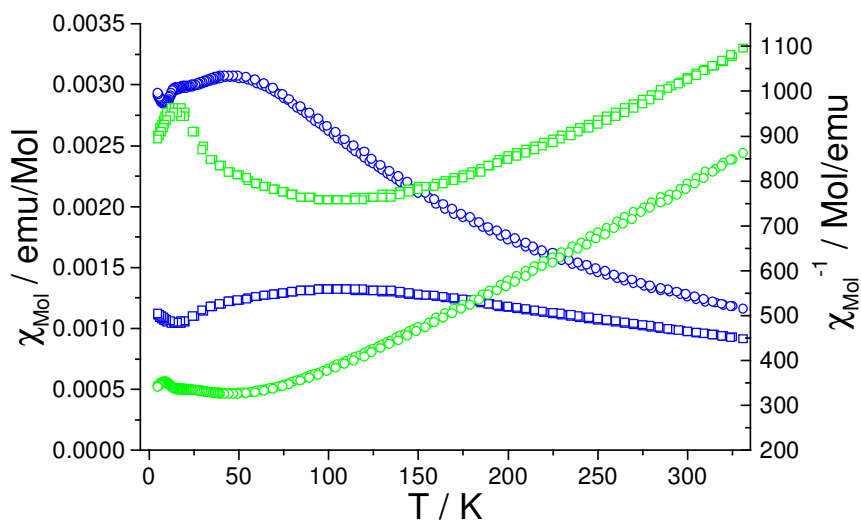


Abb. 14 Vergleich der magnetischen Eigenschaften (χ in blau, χ^{-1} in grün) von $\text{Na}_3\text{Cu}_2\text{O}_4$ (Quadrate) und NaCu_2O_2 (Kreise). $B_0 = 1 \text{ T}$.

Diese Beziehung wurde für die Anpassungen der magnetischen Suszeptibilität von 1D-Verbindungen mit ($S = 1/2$)-Zentren bei $J < 0$ und $T \geq 0,4|J|/k_B$ (Heisenberg-Modell) entwickelt. Die Anpassung (Abb. 15) im Bereich von 125-330 K ($T > 0,75|2J|/k_B$) ergibt folgende Werte für die freigegebenen Parameter: $g = 1,93$, $2J = -126 \text{ cm}^{-1}$. Im allgemeinen beschreibt das Modell (homogene Heisenberg-Kette) adäquat die experimentellen Daten. Die kleine Abweichung und offensichtlich der etwas niedrige g-Faktor (z.B. aus den EPR-Untersuchungen von LiCu_2O_2 [61, 62] folgt $g = 2,07$) zeigen an, dass man hier die Wechselwirkung zwischen den Ketten nicht völlig vernachlässigen kann.

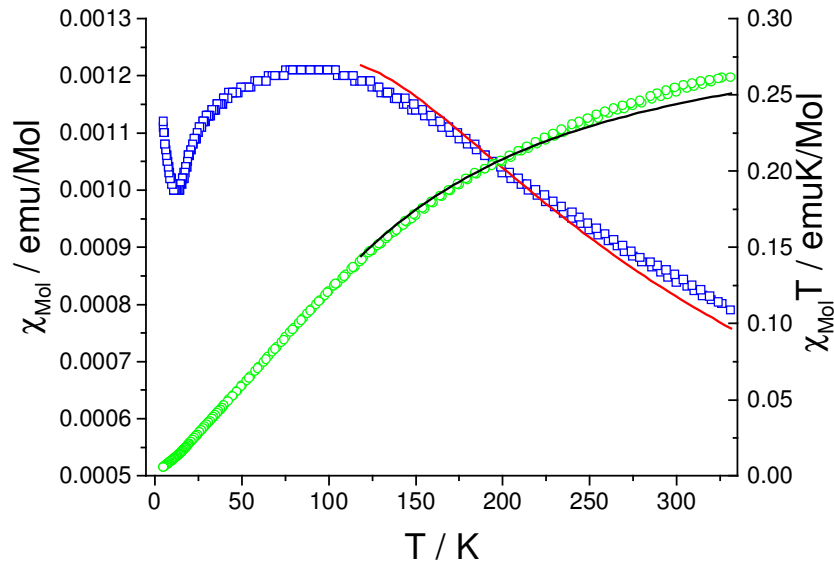
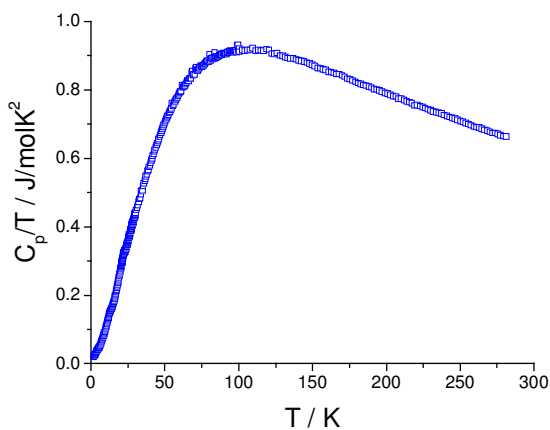


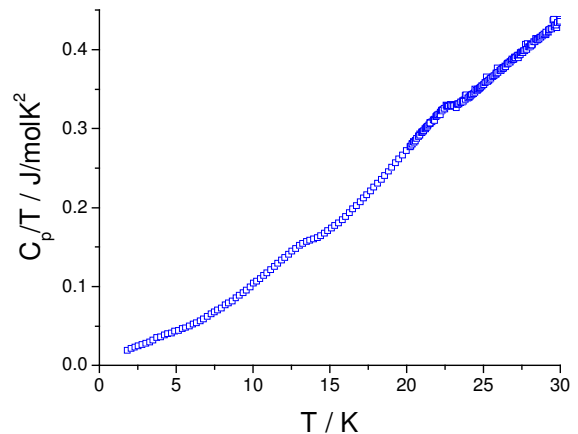
Abb. 15 Magnetische Eigenschaften von $\text{Na}_3\text{Cu}_2\text{O}_4$ und ihre Anpassungen durch Gl. 11 als homogene Heisenberg-Kette.

2.1.5 Wärmekapazität

Die Wärmekapazität von $\text{Na}_3\text{Cu}_2\text{O}_4$ wurde im Temperaturbereich 2-300 K gemessen (Abb. 16a). Im Tieftemperaturbereich kann man zwei sehr schwache Effekte bei 13 und 23 K auf der $C_p/T(T)$ -Kurve erkennen (Abb. 16b). Diese beiden Effekte sind so schwach, dass es nicht klar ist, ob es sich hier um die Phasenumwandlungen handelt. Ein Vergleich mit den magnetischen Daten lässt den Effekt bei 13 K als eine Spinausordnung identifizieren. Der Effekt bei 23 K spiegelt sich in den magnetischen Daten nicht wider. Die genaue Ursache hierfür erfordert weitere Untersuchungen.



a)



b)

Abb. 16 Spezifische Wärme von $\text{Na}_3\text{Cu}_2\text{O}_4$.

2.2 Na₈Cu₅O₁₀

2.2.1 Darstellung, thermisches Verhalten und Röntgenpulveruntersuchung

Die Darstellung von Na₈Cu₅O₁₀ erfolgte aus NaN₃ (Sigma-Aldrich, 99,5 %), NaNO₃ (Merk, 99,99 %) und aktivem CuO über die Azid/Nitrat-Route nach Gl. 12.



Die folgende Temperaturführung wurde angewendet: 25 °C → 260 °C (100 C/h); 260 → 380 °C (5 °C/h); 380-630 °C (600 °C/h); 630 → 650 °C (200 °C/h). Dann wurde 40 h bei 650 °C getempert. Man erhält ein schwarzes luftempfindliches Pulver. Die ausgewählte Temperaturführung stammt von den optimierten Bedingungen für Na₃Cu₂O₄. Im allgemeinen kann Na₈Cu₅O₁₀ leichter erhalten werden. Schon ab 600 °C kann man phasenreine Phasen darstellen. Die Aufheizrate muß auch nicht unbedingt so hoch sein, es reicht schon 300 K/h. Dies alles stimmt gut mit der experimentell erfundenen Oxidationsstufe-Alkalimetall/Übergangsmetall-Verhältnis-Regel (s. Kap. III 2.1.1 und Kap. IV) überein: in Na₈Cu₅O₁₀ ist die Oxidationszahl des Kupfers kleiner und das Na/Cu-Verhältnis größer als für Na₃Cu₂O₄, was zu der Begünstigung seiner Synthese über die Azid/Nitrat-Route führt.

Einkristalle von Na₈Cu₅O₁₀ wurden durch nachfolgendes Tempern des Reaktionsproduktes bei 500 °C für 1000 h gewonnen.

Die DTA/TG zeigen, dass der thermische Abbau von Na₈Cu₅O₁₀ mit dem Entweichen von Sauerstoff bei 750 °C beginnt. Als Rückstand bleibt NaCuO zurück.

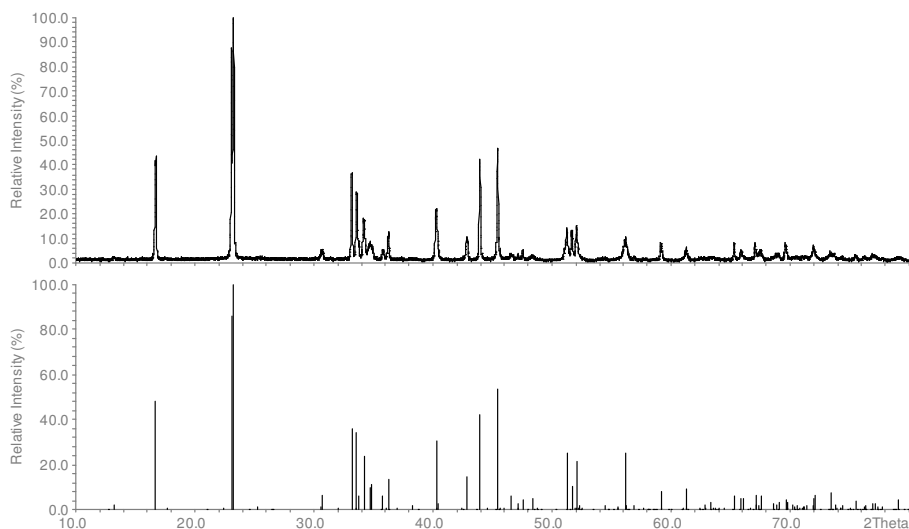


Abb. 17 Gemessenes und aus Einkristalldaten berechnetes Pulverdiffraktogramm von Na₈Cu₅O₁₀.

Die pulverförmigen Proben von Na₈Cu₅O₁₀ wurden mittels Pulverdiffraktometrie (Cu-K α -Strahlung, Messbereich 10-80° 2 Θ) untersucht. Im Unterschied zu den Einkristalldaten (s. Kap. III

2.2.2) lassen sich die Pulverdiffraktogramme von $\text{Na}_8\text{Cu}_5\text{O}_{10}$ nicht ohne weiteres indizieren. Der Vergleich von gemessenen und aus Einkristalldaten berechneten Pulverdiffraktogrammen (Abb. 17) zeigt, dass jedem berechneten Reflex ein gemessener Reflex mit nahezu identischer Intensität zugeordnet werden kann, aber die Positionen einiger Reflexe (mit $k \neq 0$ & $k \neq 5$) weichen von den berechneten Werten geringfügig aber signifikant ab. Dabei ist diese Abweichung (die sowohl negative als auch positive Werte annehmen kann) sehr von der thermischen Behandlung der Probe abhängig. Das deutet auf eine Verbindung mit inkommensurabler modulierter Struktur hin, für die der Modulationsvektor stark von den thermischen Bedingungen abhängig ist [63]. Es gelang dementsprechend die Indizierung der Pulverdiffraktogramme durch Einführung eines vierten Miller-Index. Dies ergab für alle Pulverdiffraktogramme die praktisch gleiche Subzelle und unterschiedliche Modulationsvektoren. Für die verschiedenen Proben liegt er zwischen 0,190 und 0,2110 b^* . Die einerseits niedrigere Genauigkeit der Gitterkonstantenbestimmung aus Einkristalldaten (im Vergleich zu Pulverdiffraktometerdaten) und andererseits die sehr geringe Abweichung des Modulationsvektors vom Wert 0,2 führt dazu, dass nach den Einkristalldaten die Struktur als kommensurabel beurteilt wurde. Dabei enthält die Superzelle fünfmal die Subzelle ($b' = 5b$), was zu einem Modulationsvektor von genau $0,2b^*$ führt. Bemerkenswert ist, dass der Modulationsvektor eben um den Wert 0,2 streut. Im direkten Raum bedeutet dies, dass die Periode der Modulation fünfmal die b -Achse (der Subzelle) beträgt und damit wird die Modulation durch Kupferionen begünstigt, welche aus stöchiometrischen Gründen (drei Cu^{II} - und zwei Cu^{III} -Ionen pro Mol $\text{Na}_8\text{Cu}_5\text{O}_{10}$) einen möglichst kurzen periodischen Abschnitt von fünf Ionen haben sollen (dabei wurden die Kenntnisse über die Kristallstruktur von $\text{Na}_8\text{Cu}_5\text{O}_{10}$ benutzt (s. Kap III 2.2.2), nämlich dass die CuO_2 -Ketten entlang der b -Achse verlaufen). Im Anhang sind die beobachteten Reflexe für eine typische Probe mit den Parametern $a = 8,2308(2) \text{ \AA}$, $b = 2,7862(1) \text{ \AA}$, $c = 5,7106(1) \text{ \AA}$, $b = 111,838(1)^\circ$ und $k = 0,20361(5) b^*$ angegeben.

2.2.2 Einkristallstrukturanalyse und Strukturbeschreibung

Die Struktur von $\text{Na}_8\text{Cu}_5\text{O}_{10}$ wurde aus Einkristalldaten aufgeklärt. Nach den Einkristalldaten wurde sie als kommensurabel beurteilt. Für jede modulierte Struktur gibt es zwei alternative Beschreibungen: eine ist in der herkömmlichen dreidimensionalen Raumgruppe, die sich auf die große Superzelle bezieht und die Zweite in der kleineren Subzelle indem man einen Modulationsvektor einführt und alles im vierdimensionalen Raum betrachtet. Hier wurde der erste Weg aus folgenden Gründen ausgewählt: das Volumen der „großen“ Superzelle beträgt nur etwa 600 \AA^3 und die Intensitäten der Satellitenreflexe sind ziemlich hoch. Einzelheiten zur Strukturbestimmung und Parameter der Datensammlung (293 K) sind in Tabelle 5

zusammengefasst. Atomkoordinaten und Temperaturfaktoren sind in Tabelle 6 bzw. Tabelle 7 angegeben.

Tabelle 5 Kristallographische Daten und Einzelheiten zur Strukturbestimmung für Na₈Cu₅O₁₀.

<i>Kristallographische Daten</i>	
Kristallsystem	monoklin
Raumgruppe, Z	<i>Cm</i> (Nr. 8), 2
Gitterparameter, Å und °	a = 8,228(1) b = 13,929(2) c = 5,707(1) β = 111,718(2)
Molmasse, g/mol	330,81
Molares Volumen, cm ³ /mol	365,96
Röntgenographische Dichte, g/cm ³	3,62
Kristallform, -farbe	Stäbchen, schwarz
Kristallgröße, mm ³	0,4 x 0,2 x 0,2
<i>Strukturaufklärung</i>	
Strukturlösung, -verfeinerung	Direkte Methoden, Full-matrix least-squares über F ²
Anzahl der freien Parameter	112
R1 (F _o > 4sig(F _o) / alle Daten)	0,0299 / 0,0349
wR2	0,0850
Wichtungsfaktor w	w = 1/(σ ² (F _o ²) + (0,0467·P) ²), P = (max(F _o ² , 0) + 2·F _c ²)/3
Δρ _{min} / ρ _{max} , e ⁻ /Å ³	-1,31 / 0,79
<i>Datensammlung</i>	
Diffraktometer	Bruker AXS, APEX SMART-CCD
Monochromator	Graphit
Röntgenstrahlung λ, Å	Mo-K _α , 0,71073
Messbereich	2θ < 72,94 -13 < h < 13, -23 < k < 23, -9 < l < 9
Absorptionskorrektur	SADABS [57]
Anzahl der gemessenen Reflexe	5747
Anzahl der symmetrieunabhängigen Reflexe	2949
Absorptionskoeffizient μ, mm ⁻¹	8,94
F(000)	626

Projektion der Kristallstruktur von Na₈Cu₅O₁₀ ist in Abb. 18 gegeben. Wie auch im Fall vom Na₃Cu₂O₄ sind die CuO₂-Ketten das Hauptmotiv der Kristallstruktur. Die CuO₂-Ketten verlaufen entlang der b-Achse und sind ähnlich wie in Na₃Cu₂O₄ angeordnet. Wie auch im Fall von Na₃Cu₂O₄ lassen sich die Kupferionen durch die Analyse der Abstände (Tabelle 8) in Cu^{II} und Cu^{III} aufteilen (Abb. 19). Wie die mittlere Oxidationszahl (2,4) für Cu fordert, findet man Cu^{II} und Cu^{III}-Ionen im Verhältnis 3 zu 2. Dabei wird innerhalb der Ketten die Reihenfolge 2-3-2-2-3 beobachtet.

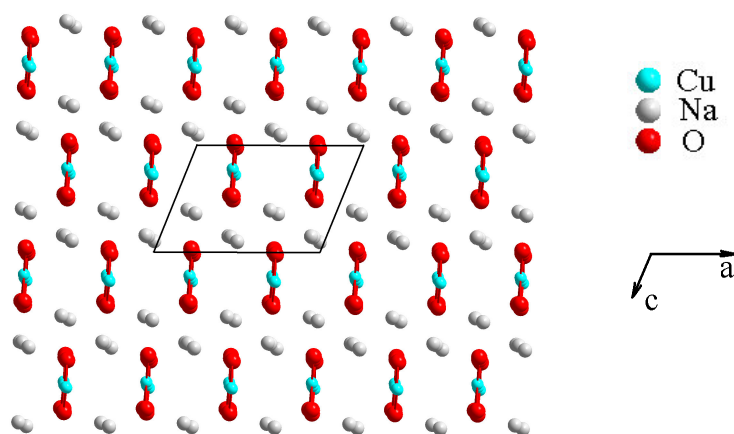


Abb. 18 Projektion der Kristallstruktur von $\text{Na}_8\text{Cu}_5\text{O}_{10}$ auf (010).

Tabelle 6 Atomkoordinaten für $\text{Na}_8\text{Cu}_5\text{O}_{10}$.

Atom	Lage	x	y	z
Cu1	$4b$	0,2722(1)	0,9011(1)	0,2215(1)
Cu2	$4b$	0,2833(1)	0,6989(1)	0,2501(1)
Cu3	$2a$	0,3014(1)	$\frac{1}{2}$	0,2756(1)
Na1	$4b$	0,1550(3)	0,8898(1)	0,6399(5)
Na2	$2a$	0,9095(4)	0	0,8487(6)
Na3	$4b$	0,9261(3)	0,7790(1)	0,8569(4)
Na4	$4b$	0,5984(3)	0,8606(2)	0,6049(5)
Na5	$2a$	0,4759(3)	0	0,9013(5)
O1	$2a$	0,2175(8)	0	0,9696(10)
O2	$2a$	0,3367(8)	0	0,4723(12)
O3	$4b$	0,2406(8)	0,5994(2)	0,0193(10)
O4	$4b$	0,3210(6)	0,8009(2)	0,4698(9)
O5	$4b$	0,2241(7)	0,7924(2)	0,9953(8)
O6	$4b$	0,3467(6)	0,6071(2)	0,5059(8)

Die Natriumatome sind unregelmäßig von 4-5 Sauerstoffatomen umgeben. Die Na-O-Abstände liegen im gewöhnlichen Bereich (2,28-2,79 Å). Aus allen Atomen der Kristallstruktur fällt ein Natriumatom (Na4) durch einen zu hohen Temperaturfaktor ($U_{22} = 0,1022(18)$) auf. Das kann aber leicht erklärt werden, wenn man die Umgebung von Na4 (Abb. 20) in Betracht zieht. Dieses Natriumatom befindet sich zusammen mit drei Sauerstoffatomen (O3, O4, O6) praktisch in einer Ebene, die senkrecht zu [010] liegt. Diese Na-O-Abstände sind vergleichsmäßig kurz (2,28 Å, 2,29 Å, 2,36 Å), so dass die Sauerstoffatome sozusagen ein „bottle neck“ bilden. Oberhalb der Ebene liegt noch ein (O2) und unterhalb noch zwei (O4 und O5) Sauerstoffatome, die viel weiter entfernt sind (2,79 Å und 3,17 Å bzw. 2,98 Å). In dieser Lage kann man von dem Natriumatom zwei stabile Positionen erwarten: eine geringfügig unterhalb und eine oberhalb der Ebene. Diese (statistische oder möglicherweise auch dynamische) Fehlordnung führt zu dem erhöhten U_{22} -Temperaturfaktor. Interatomare Abstände, Koordinationszahlen (CN), effektive

Koordinationszahlen (ECoN) und mittlere fiktive Ionenradien (MEFIR) [64] für Na₈Cu₅O₁₀ sind in Tabelle 8 angegeben.

Tabelle 7 Anisotrope Temperaturfaktoren [\AA^2] für Na₈Cu₅O₁₀.

Atom	U ₁₁	U ₂₂	U ₃₃	U ₂₃	U ₁₃	U ₁₂
Cu1	0,0140(3)	0,0116(2)	0,0092(3)	0,0022(1)	0,0045(2)	0,0018(1)
Cu2	0,0108(1)	0,0099(1)	0,0072(1)	0,0014(1)	0,0031(1)	0,0013(1)
Cu3	0,0110(4)	0,0118(2)	0,0069(4)	0	0,0021(3)	0
Na1	0,0130(8)	0,0169(7)	0,0163(11)	0,0008(5)	0,0060(7)	-0,0005(5)
Na2	0,0188(11)	0,0159(9)	0,0112(12)	0	0,0066(9)	0
Na3	0,0264(8)	0,0266(7)	0,0137(7)	-0,0099(6)	0,0080(6)	-0,0014(6)
Na4	0,0310(9)	0,1022(18)	0,0231(8)	-0,0402(12)	0,0144(8)	-0,0255(12)
Na5	0,0129(8)	0,0438(12)	0,0182(9)	0	0,0031(6)	0
O1	0,0180(20)	0,0180(20)	0,0110(20)	0	0,0063(18)	0
O2	0,0310(20)	0,0150(20)	0,0100(20)	0	0,0050(18)	0
O3	0,0310(20)	0,0106(17)	0,0110(17)	-0,0028(9)	0,0064(15)	-0,0010(9)
O4	0,0205(15)	0,0212(19)	0,0093(13)	0,0078(9)	0,0049(11)	0,0026(9)
O5	0,0239(18)	0,0224(17)	0,0109(14)	0,0077(10)	0,0073(13)	0,0056(11)
O6	0,0139(16)	0,0100(14)	0,0088(15)	-0,0006(8)	0,0029(13)	-0,0001(8)

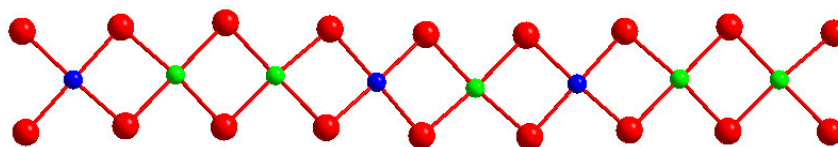


Abb. 19 Struktur der CuO₂-Ketten in Na₈Cu₅O₁₀ (Cu^{II}-Ionen in grün, Cu^{III}-Ionen in blau).

Tabelle 8 Interatomare Abstände [\AA], CN, ECoN und MEFIR [\AA] für Na₈Cu₅O₁₀.

Atom	O1	O2	O3	O4	O5	O6	CN	ECoN	MEFIR
Cu1	1,921	1,915		1,923	1,933		4	4,0	0,52
Cu2			1,8543	1,843	1,878	1,864	4	4,0	0,45
Cu3			1,940			1,931	4	4,0	0,53
			1,940			1,931			
Na1	2,333	2,563		2,308	2,328	2,363	5	4,8	0,93
Na2	2,368		2,408			2,360	5	5,0	0,97
			2,408			2,360			
Na3			2,665	2,335	2,289	2,447	5	4,5	0,92
					2,312				
Na4		2,788	2,286	2,279		2,356	4	3,4	0,90
Na5	2,299	2,287	2,455				4	3,8	0,91
			2,455						
CN	6	7	6	5	5	6			
ECoN	6,0	5,4	5,5	5,0	5,1	5,9			
MEFIR	1,41	1,46	1,44	1,41	1,42	1,43			

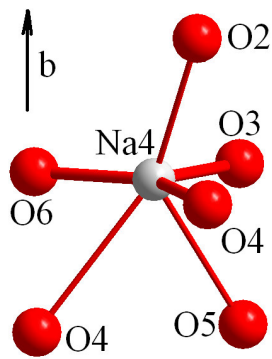


Abb. 20 Umgebung von Na4.

2.2.3 Leitfähigkeit

Die Leitfähigkeit von $\text{Na}_8\text{Cu}_5\text{O}_{10}$ wurde im Temperaturbereich von 2-800 K gemessen (Abb. 21). Bei tiefen Temperaturen (unterhalb von Raumtemperatur) ist die Substanz mit der Leitfähigkeit 10^{-8} S/cm ein typischer Isolator. Wie im Fall von $\text{Na}_3\text{Cu}_2\text{O}_4$ wurden zwischen 250 und 300 K relativ große Schwankungen der gemessenen Werte beobachtet.

Die Leitfähigkeit oberhalb von Raumtemperatur zeigt ein interessantes Verhalten (Abb. 22). Bis zu etwa 550 °C nimmt sie zu. Bei dieser Temperatur wird ein Sprung beobachtet. Danach wird das Wachstum der Leitfähigkeit mit steigender Temperatur deutlich kleiner. Bei den gleichen Temperaturen werden auf den DSC-Kurven (Abb. 23) thermische Effekte beobachtet. Wie im Fall von $\text{Na}_3\text{Cu}_2\text{O}_4$ kann dieser Übergang als Halbleiter – „eindimensionales Metall“ (in dem die „freie“ Bewegung der Elektronen das Verschwinden der Ladungsordnung zur Folge hat) charakterisiert werden.

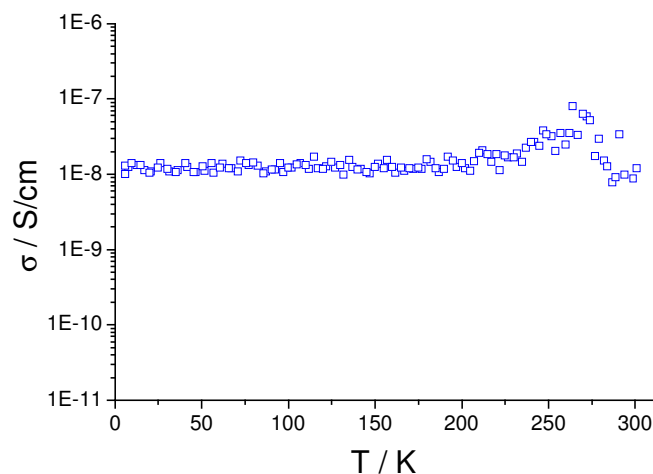


Abb. 21 Leitfähigkeit von $\text{Na}_8\text{Cu}_5\text{O}_{10}$ im Temperaturbereich von 2-300 K.

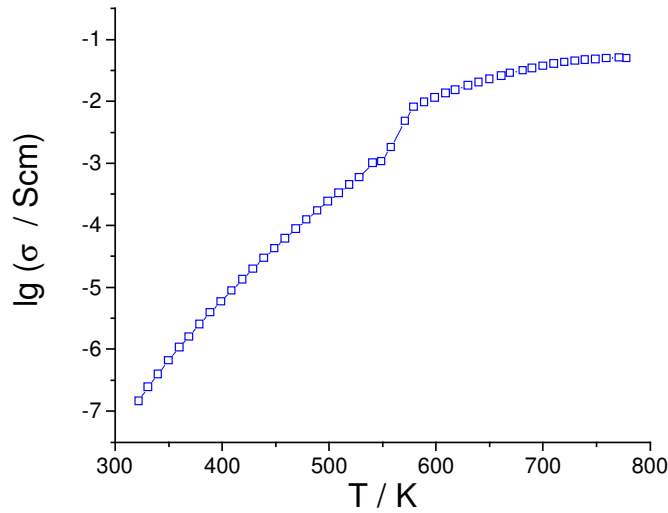


Abb. 22 Hochtemperaturleitfähigkeit von $\text{Na}_8\text{Cu}_5\text{O}_{10}$.

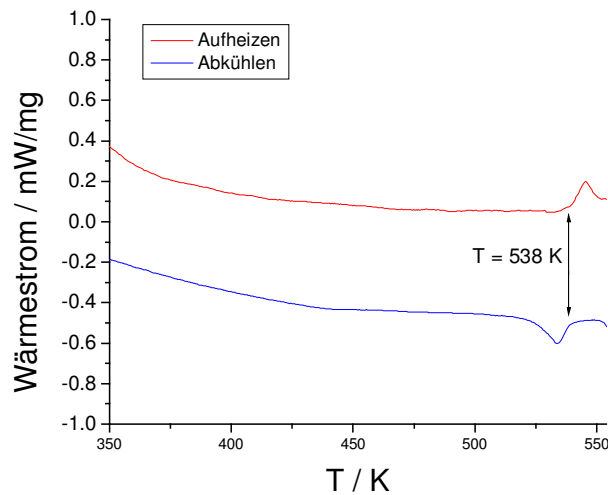


Abb. 23 Wärmestrom für $\text{Na}_8\text{Cu}_5\text{O}_{10}$.

2.2.4 Magnetische Eigenschaften

Die magnetische Suszeptibilität von $\text{Na}_8\text{Cu}_5\text{O}_{10}$ wurde im Bereich von 2-350 K bei 1 T gemessen (Abb. 24). Die gemessene Daten können zwischen 200 und 350 K durch das Curie-Weiss-Gesetz beschrieben werden. Das gefundene magnetische Moment $\mu = 1,80 \mu_B$ (entspricht $g = 2,08$) stimmt gut mit den passenden Vertretern ($1,85 \mu_B$ in $\text{Na}_3\text{Cu}_2\text{O}_4$ und $1,86 \mu_B$ in NaCu_2O_2) überein und überschreitet nur gering den „spin-only“-Wert ($1,73 \mu_B$). Die negative paramagnetische Curie-Temperatur ($\Theta = -58 \text{ K}$) weist auf eine dominierende antiferromagnetische Wechselwirkung hin. Aufgrund der komplexen gegenseitigen Ordnung der Spins kann das System weder als eine homogene, noch als eine alternierende Kette (im

klassischen Sinn) charakterisiert werden. Eine adäquate Beschreibung des Austausches erfordert die separate Angabe eines Austauschparameters für jedes Paar der in Wechselwirkung stehenden Zentren und den Bezug zur Hochtemperaturentwicklung. Allerdings kann man die Größenordnung der gemittelten Kopplungsparameter aus Θ abschätzen, wenn man die „interchain“-Wechselwirkung vernachlässigt (wie die Untersuchungen in ähnlichen Systemen zeigten, ist dies meistens berechtigt): $2J = 2\Theta k_B = -40 \text{ cm}^{-1}$. Dieser Wert zeigt, dass die Wechselwirkung in $\text{Na}_8\text{Cu}_5\text{O}_{10}$ viel schwächer als in $\text{Na}_3\text{Cu}_2\text{O}_4$ (-126 cm^{-1}) und vergleichbar mit NaCu_2O_2 (-60 cm^{-1}) sind. Unterhalb von 24 K wird ein scharfer Abbruch der Suszeptibilität beobachtet, der nur eine Folge der kooperativen Effekte sein kann (antiferromagnetische Ausordnung). Der Wiederanstieg der Suszeptibilität kann verschiedene Ursachen haben, einschließlich Suszeptibilitätsbeiträge von möglicherweise noch in Spurmengen anwesenden paramagnetischen Verunreinigungen.

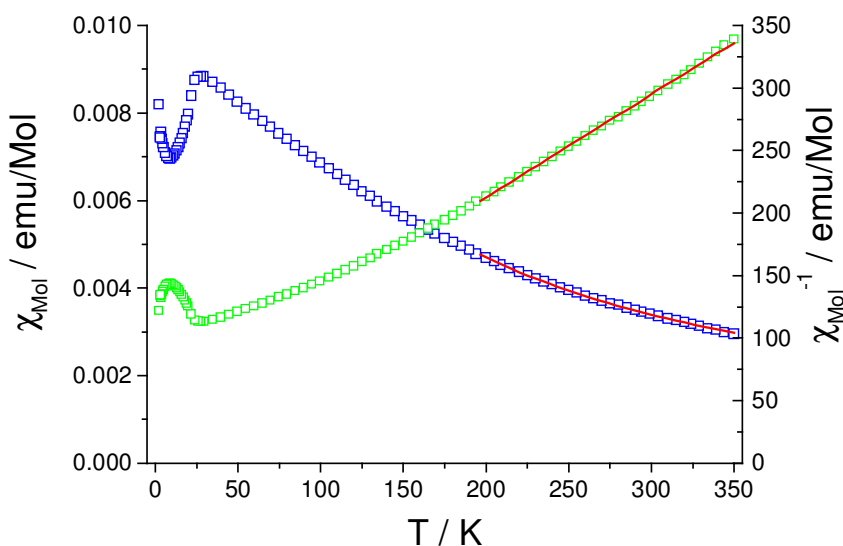


Abb. 24 Magnetische Eigenschaften von $\text{Na}_8\text{Cu}_5\text{O}_{10}$ (χ in blau, χ^{-1} in grün) und ihre Anpassungen durch das Curie-Weiss-Gesetz (rote Linien).

2.2.5 Wärmekapazität

Die Wärmekapazität von $\text{Na}_8\text{Cu}_5\text{O}_{10}$ wurde im Bereich 2-300 K gemessen (Abb. 25). Bei 13 K wird eine Anomalie beobachtet, die aufgrund der magnetischen Daten als eine magnetische Ausordnung identifiziert werden kann.

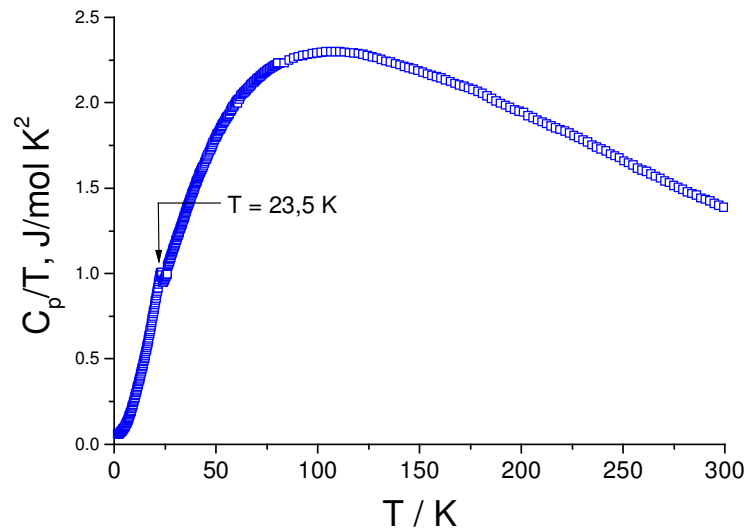


Abb. 25 Wärmekapazität von $\text{Na}_8\text{Cu}_5\text{O}_{10}$.

2.3 $\text{Na}_{1+x}\text{CuO}_2$ - eine Familie von Cupraten mit Kettenstruktur

Obwohl $\text{Na}_3\text{Cu}_2\text{O}_4$ und $\text{Na}_8\text{Cu}_5\text{O}_{10}$ auf dem ersten Blick völlig verschiedene Zusammensetzungen und Gitterparameter aufweisen, können sie zu einer Familie mit der Formel $\text{M}_{1+x}\text{CuO}_2$ gezählt werden, wobei $x = 0,5$ für $\text{Na}_3\text{Cu}_2\text{O}_4$ bzw. $x = 0,6$ für $\text{Na}_8\text{Cu}_5\text{O}_{10}$. Die Mutterverbindung für diese Familie ist NaCuO_2 [43, 44, 45] (isotyp zu LiCuO_2 [41, 42]) mit $x = 0$. Diese Verbindungen zeigen die identische Kettenanordnung und daher die gleiche Lückenverteilung für Alkalimetallionen, die diese Lücken in verschiedener Weise (abhängig von der Zusammensetzung) besetzen. An dem Beispiel von NaCuO_2 kann man den Strukturtyp leicht überblicken. Die CuO_2 -Ketten sind in Schichten gestapelt, die durch Schichten aus Natriumionen getrennt sind (Abb. 26a). Die gegenseitige Anordnung der Ketten in einer Schicht ist in $\text{Na}_3\text{Cu}_2\text{O}_4$ (Abb. 26b) und $\text{Na}_8\text{Cu}_5\text{O}_{10}$ (Abb. 26c) anders als in NaCuO_2 . Hier sind sie zu einander schräg ausgerichtet, während in den gemischtvalenten Cupraten sie beinahe parallel vorliegen. Das führt zu dem signifikanten Unterschied der Abstände zwischen den Ketten, was in den Zellparametern gespiegelt wird. Obwohl wegen der verschiedenen Aufstellungen ein direkter Vergleich der Zellparameter dieser Verbindungen nicht möglich ist, kann man die Basisvektoren für $\text{Na}_3\text{Cu}_2\text{O}_4$ anders auswählen, damit sie den Basisvektoren bei NaCuO_2 und $\text{Na}_8\text{Cu}_5\text{O}_{10}$ entsprechen. Die reduzierte b-Gitterkonstante wurde für $\text{Na}_3\text{Cu}_2\text{O}_4$ als $1/4$ und für $\text{Na}_8\text{Cu}_5\text{O}_{10}$ als $1/5$ der ursprünglichen b-Achsen definiert. Ein Vergleich der einheitlichen reduzierten Zellen ist in Tabelle 9 angegeben. In einer Schicht sind aber die Ketten nicht identisch, in dem Sinne, so dass sie durch eine Verschiebung in der (010)-Ebene nicht überführt werden können (obwohl hier im Unterschied zu $\text{Na}_3\text{Cu}_2\text{O}_4$ und $\text{Na}_8\text{Cu}_5\text{O}_{10}$ alle Kupferionen gleich geladen und kristallographisch

identisch sind). Zwei benachbarte Ketten in einer Schicht sind zueinander auf dem Vektor $c/2$ verschoben, so dass zwei Typen von „verschiedenen“ Ketten alternieren. Das ist ein prinzipieller Unterschied zu den Strukturen der $MCuO_2$ -Verbindungen mit großen Kationen (K, Rb, Cs). Dort sind alle Ketten zueinander nicht um $b/2$ verschoben. Das hat zur Folge, dass es andere Lücken für die Alkalimetallionen gibt: Prismen mit der verzerrt rhombischen Basis (jede von den vier Spitzen gehört zu einer eigenen CuO_2 -Kette). Die Anzahl dieser Lücken ist gleich der Anzahl der Kupferatome, so dass die vollständige Besetzung der Lücken zu der Formel $MCuO_2$ führt. Bei der Kettenanordnung in der Na_xCuO_2 -Familie gibt es zwei verschiedene Typen von Lücken, die an dem Beispiel von $NaCuO_2$ gezeigt werden (Abb. 27a,b). Der erste Typ ist ein ausgedehnter Oktaeder, deren Anzahl gleich der Anzahl von Kupferatomen ist. Diese Oktaeder sind über Kanten zu Strängen verknüpft, die parallel zu $[010]$ verlaufen (Abb. 27a). Die Stränge sind über anderen Kanten der Oktaeder zu Schichten verknüpft (Abb. 27b). Außer diesen oktaedrischen Lücken gibt es in der Struktur noch wesentlich kleinere Tetraederlücken, die in doppelter Anzahl vorhanden sind. Die Tetraederlücken befinden sich zwischen den Oktaederlücken und haben mit ihnen drei gemeinsame Seiten. Aus dieser Beschreibung und Abb. 27b kann man sofort die dichte Packung der Sauerstoffionen (AB-Stapelung zweier dicht gepackter Schichten) erkennen. In $NaCuO_2$ und $LiCuO_2$ besetzen die Kationen alle Oktaederlücken. Tetraederlücken bleiben dabei frei. Obwohl die CuO_2 -Ketten in $Na_3Cu_2O_4$ und in $Na_8Cu_5O_{10}$ etwas anders gegenseitig ausgerichtet sind, bilden die Sauerstoffanordnung für sich allein praktisch die gleiche Struktur, was zu den identischen Lücken für Alkaliionen führt. Als Unterschied soll eine noch größere Ausdehnung der Oktaeder erwähnt werden, so dass diese Oktaeder als zwei basisverknüpfte tetragonale Pyramiden betrachtet werden können. Diese wesentliche Ausdehnung zwingt das Natriumatom aus der Oktaedermitte in einer der zwei tetragonalen Pyramiden zu gehen, was freien Platz für die „übrigen“ Natriumatome macht (Abb. 28). Die gegenseitige Abstoßung der Natriumionen bewirkt, dass die freien Pyramidenlücken durch Natriumatome nicht besetzt werden. Diese „übrigen“ Natriumatome nehmen dann den Platz entweder an der gemeinsamen Seiten der Tetraeder- und Oktaederlücken ein (Na_3 in $Na_3Cu_2O_4$ und Na_4 in $Na_8Cu_5O_{10}$) oder besetzen die Tetraederlücken (Na_5 in $Na_8Cu_5O_{10}$). Bemerkenswert ist, dass diese Natriumatome sich durch viel größere Temperaturfaktoren auszeichnen (vergl. Tabelle 3 und Tabelle 7), was die niedrigere Stabilität dieser Lagen anzeigt.

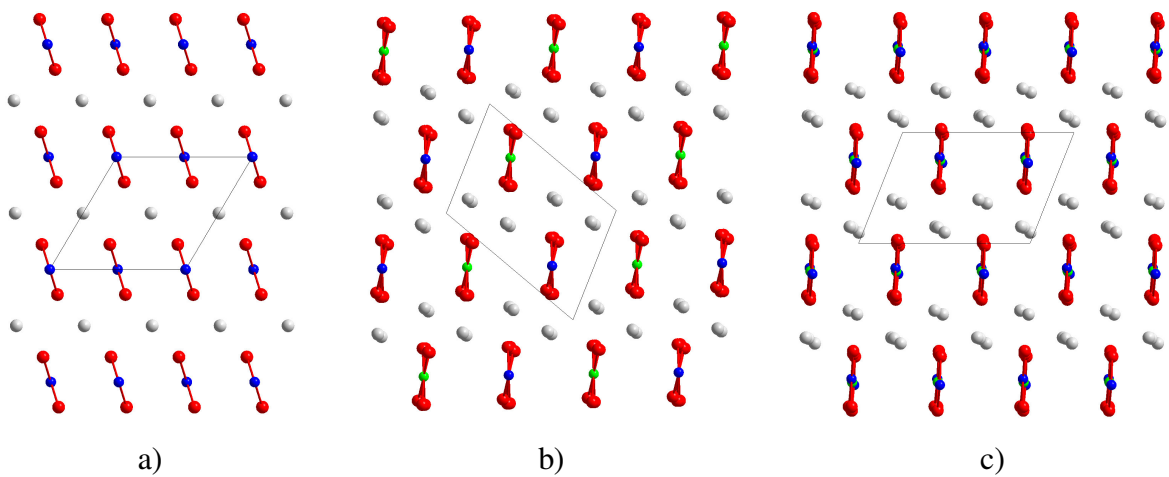


Abb. 26 Projektionen der Kristallstrukturen von NaCuO_2 (a), $\text{Na}_3\text{Cu}_2\text{O}_4$ (b) und $\text{Na}_8\text{Cu}_5\text{O}_{10}$ (c) auf (010).

Tabelle 9 Zellparameter der reduzierten einheitlichen Zellen für NaCuO_2 , $\text{Na}_3\text{Cu}_2\text{O}_4$ und $\text{Na}_8\text{Cu}_5\text{O}_{10}$.

Zellparameter	NaCuO_2	$\text{Na}_3\text{Cu}_2\text{O}_4$	$\text{Na}_8\text{Cu}_5\text{O}_{10}$
a, Å	6,35	8,24	8,23
b, Å	2,75	2,76	2,79
c, Å	6,10	5,72	5,71
β , °	120,77	112,49	111,72
V, Å ³	91,50	120,40	121,52

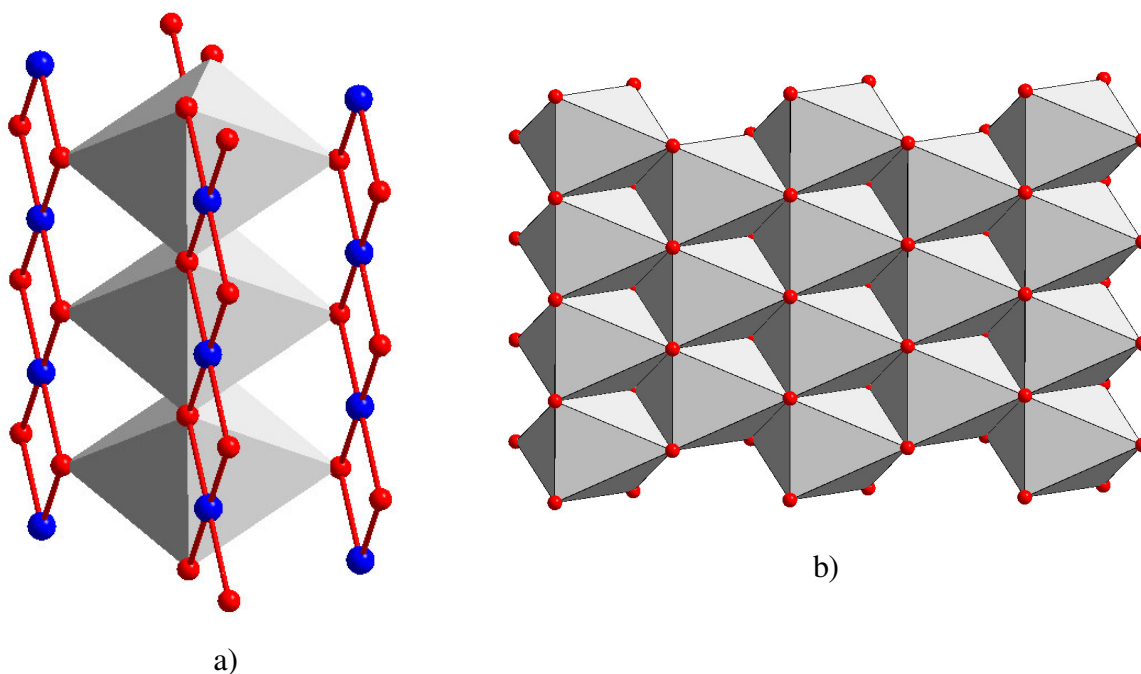


Abb. 27 a) Lücken zwischen den CuO_2 -Ketten in NaCuO_2 ;
 b) Schicht aus der NaO_6 Oktaeder in NaCuO_2 .

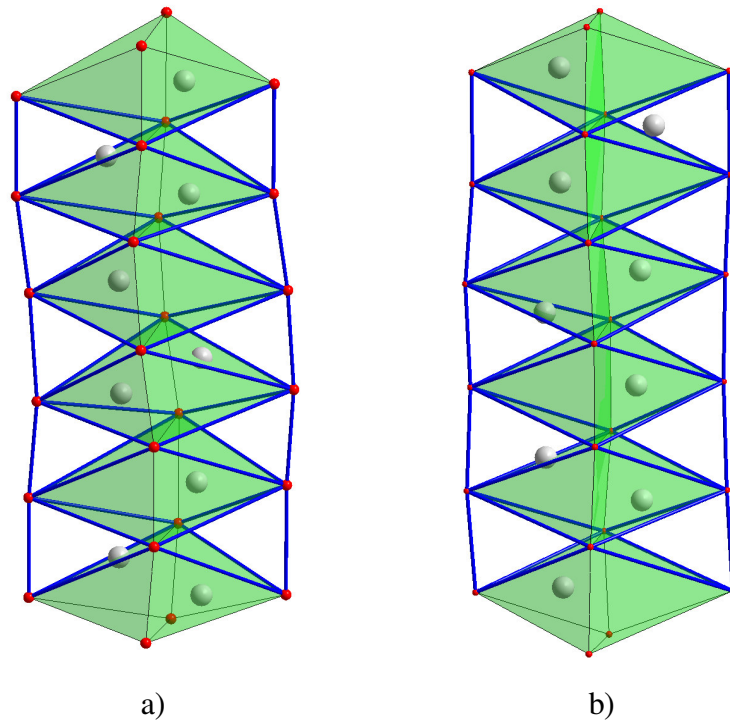


Abb. 28 Besetzung der Tetraeder- (durch die blauen Kanten gekennzeichnet) und Oktaederlücken (in grün) in $\text{Na}_3\text{Cu}_2\text{O}_4$ (a) und $\text{Na}_8\text{Cu}_5\text{O}_{10}$ (b).

2.4 Na_3CuO_2

In der Literatur ist Na_3CuO_2 schon einige Male am Rande erwähnt worden. Bereits 1984 berichteten W. Losert und R. Hoppe, dass die vorhandenen Einkristalle von Na_3CuO_2 keine Isotypie zu Na_3AgO_2 zeigen [65]. Dasselbe wurde kurz später auch durch Pulveraufnahmen bestätigt [115]. Vier Jahre später wurde als Schlußbemerkung zu der Struktur von Rb_3CuO_2 in Aussicht gestellt, dass über die vorhandenen Einkristalle von Na_3CuO_2 in Kürze berichtet wird [119]. Allerdings wurden bisher weder Untersuchungen an Einkristallen noch Pulveraufnahmen von Na_3CuO_2 publiziert. 2001 berichteten P. Amann und A. Möller über ihre Untersuchungen im System $\text{Na}_2\text{O}/\text{Cu}_2\text{O}$ [66]. Sie konnten keine Verbindungen in diesem System darstellen, außer NaCuO . Wie unsere Untersuchungen im System Na-Cu-O zeigten, kann man Na_3CuO_2 leicht über die Azid/Nitrat-Route erhalten.

2.4.1 Darstellung und thermisches Verhalten

Für die Darstellung von Na_3CuO_2 wurden NaN_3 (Sigma-Aldrich, 99,5%), NaNO_3 (Aldrich) und Cu_2O (Fluka, 99,9 %) entsprechend der Gl. 13 eingesetzt:



Die folgende Temperaturführung wurde angewendet: 25→260 °C (100 K/h); 260→380 °C (5 K/h), 380→450 °C (10 K/h). Dann wurde 50 h bei 450 °C getempert. Man erhält ein farbloses, sehr luftempfindliches Pulver. Die maximale Reaktionstemperatur kann zwischen 400 und 600 °C gewählt werden, ohne dass sich an der Produktbildung etwas ändert. Bei niedrigeren Temperaturen wird in den Proben zusätzlich noch NaCuO gefunden, was eine nicht vollständige Umsetzung von Reaktanden anzeigt. Oberhalb von 600 °C bildet sich Na₃AgO₂ als ein Produkt der Reaktion mit der Tiegelwand. Die beste Reinheit der Probe erhält man bei den niedrigen Aufheizraten (<20 K/h).

Einkristalle von Na₃CuO₂ wurde durch Tempern (500 °C, 4000 h) des gepressten Pulvers gewonnen.

Die DTA/TG-Messungen zeigen, dass die Substanz bei 800 °C zu schmelzen beginnt.

2.4.2 Röntgenographische Untersuchung und Strukturlösung

Die Beugung an Einkristallen zeigte, dass die Kristalle systematisch verzwillingt sind. Die Aufnahmen wiesen auf eine tetragonale Metrik ($a = 10,850(2) \text{ \AA}$, $c = 12,063(2) \text{ \AA}$) hin. Pulveraufnahmen konnten allerdings nur orthorhombisch mit den fast gleichen Gitterkonstanten a und b indiziert werden ($a = 10,817(1) \text{ \AA}$, $b = 10,914(2) \text{ \AA}$, $c = 12,068(2) \text{ \AA}$). Das legte die Vermutung nahe, dass Na₃CuO₂ isotyp zu Rb₃AgO₂ (s. Kap. III 4.2) sein könnte, dass zwar auf Einkristallaufnahmen eine pseudo-tetragonale Metrik zeigte, aber nach Pulveraufnahmen eine orthorhombische Metrik aufweist, deren Gitterkonstanten ähnlich wie in Na₃CuO₂ sind. Die Versuche, die Struktur von Na₃CuO₂ isotyp zu Rb₃AgO₂ mit kristallchemisch sinnvollen Ergebnissen zu verfeinern, sind sowohl mit den Einkristalldaten als auch mit Rietveld-Methode misslungen. Die zu hohen R-Werte, ungewöhnlichen Geometrien und interatomaren Abstände sowie zu große Temperaturfaktoren zeigten, dass das angenommene Modell nicht stimmig ist.

Eine alternative Indizierung des Pulverdiffraktogramms von Na₃CuO₂ gelang unter Annahme einer zweimal kleineren monoklinen Zelle. Das Programm Endeavour [67] wurde benutzt um ein geeignetes Startmodell für die Rietveld-Verfeinerung zu generieren (s. Kap. I 2.1). Die CuO₂³⁻-Gruppen wurden als „rigid bodies“ definiert. Eine kristallographisch sinnvolle Beschreibung gelang nur unter Annahme einer monoklinen Symmetrie (Raumgruppe: $P2_1/c$). Das gefundene Startmodell konnte mit dem Programm FullProf [16] verfeinert werden. Die Verfeinerung konvergierte unter Annahme isotroper Temperaturfaktoren gegen $R_p = 4,71 \%$, $R_{wp} = 6,20 \%$ und $\chi^2 = 2,01 \%$. Das beobachtete und berechnete Röntgenpulverdiffraktogramm sowie der Differenzplot nach der Rietveld-Verfeinerung sind in Abb. 29 zusammengefasst.

Einzelheiten zur Strukturbestimmung enthält Tabelle 10. Die erhaltenen Atomkoordinaten und sind in Tabelle 11 zusammengefasst.

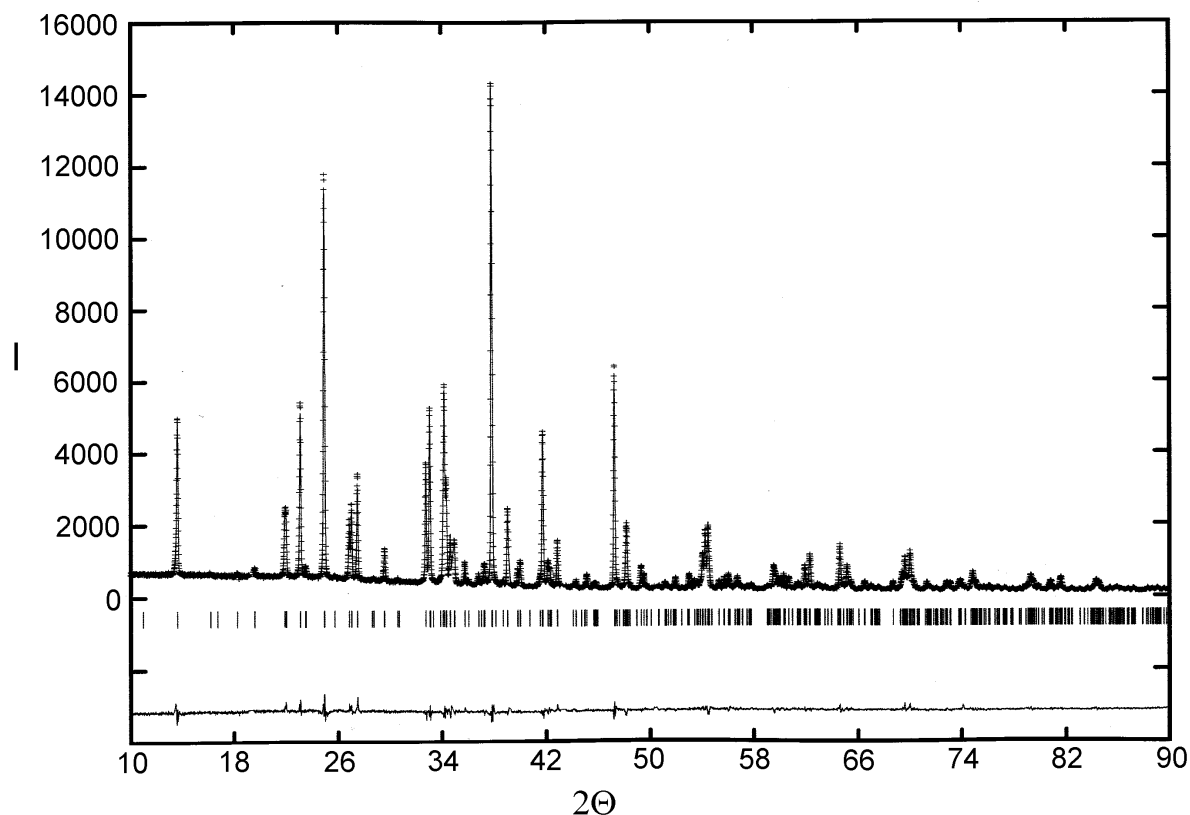


Abb. 29 Gemessenes (gepunktete Linie) und berechnetes (durchgezogene Linie) Röntgenpulverdiffraktogramm, sowie der Differenzplot nach der Rietveld-Verfeinerung von Na_3CuO_2 .

Tabelle 10 Kristallographische Daten und Einzelheiten zu Strukturverfeinerung von Na_3CuO_2 .

Temperatur, K	293
Kristallsystem	monoklin
Raumgruppe, Z	$P2_1/c$ (Nr. 14), 4
Gitterparameter, Å und °	$a = 8,1012(1)$ $b = 10,9186(2)$ $c = 8,1103(1)$ $\beta = 96,2470(5)$
Zellvolumen, Å ³	713,1(1)
Molmasse, g/mol	164,51
Berechnete Dichte, g/cm ³	3,065
Anzahl verfeinerter Parameter	66
Profil	Pseudo-Voigt
R_p , %	4,71
R_{wp} , %	6,20
R_{Bragg} , %	6,36
χ^2	2,01
DW	0,7509

Tabelle 11 Atomkoordinaten und isotrope Temperaturfaktoren [\AA^2] für Na_3CuO_2 (293 K).

Atom	Lage	x	y	z	U_{iso}
Cu1	4e	0,9112(3)	0,3612(2)	0,8584(3)	0,0230(7)
Cu2	4e	0,5998(3)	0,1176(2)	0,6753(3)	0,0241(7)
Na1	4e	0,1778(6)	0,1935(4)	0,1801(6)	0,0459(20)
Na2	4e	0,3375(7)	0,3939(6)	0,4329(6)	0,0445(16)
Na3	4e	0,7519(9)	0,1581(5)	0,0184(8)	0,0474(23)
Na4	4e	0,5365(7)	0,1321(6)	0,2910(7)	0,0342(15)
Na5	4e	0,0284(7)	0,9162(4)	0,2258(6)	0,0330(17)
Na6	4e	0,2573(7)	0,4099(5)	0,0092(7)	0,0170(19)
O1	4e	0,0588(10)	0,2455(9)	0,9300(10)	0,0216(32)
O2	4e	0,7754(9)	0,4722(7)	0,7595(10)	0,0049(24)
O3	4e	0,7099(13)	0,9993(8)	0,7922(11)	0,0200(32)
O4	4e	0,4790(11)	0,2363(8)	0,5600(10)	0,0100(31)

2.4.3 Strukturbeschreibung

Das Hauptmerkmal der Kristallstruktur von Na_3CuO_2 sind die fast linearen (O-Cu-O-Winkel 172° und 177°) CuO_2^{3-} -Anionen. Die Cu-O-Abstände (1,77-1,82 \AA) liegen im gewöhnlichen Bereich für Verbindungen mit $\text{Cu}^{\text{I}}\text{O}_2$ -Hanteln (z.B. 1,73-1,82 \AA in Na_2KCuO_2 [65], 1,78-1,79 \AA in K_3CuO_2 [115], 1,79-1,80 \AA in Rb_3CuO_2 [119] und 1,79-1,82 \AA in $\text{Na}_5\text{CuO}_2(\text{OH})_2$ [66]). Mit Ausnahme von Na5 sind die Natriumatome in Form verzerrter Tetraeder von Sauerstoff koordiniert. Die Na-O-Abstände liegen zwischen 2,22 und 2,83 \AA . Die Abstände im Bereich 2,22-2,25 scheinen etwas kurz zu sein, werden aber häufig in Natriummetallaten gefunden. Im vorliegenden Fall dokumentieren sie eine gewisse „Unterkoordination“ von Na^+ . Na1, Na2 und Na5 weisen zugleich eine niedrige effektive Koordinationszahl und besonders kurze Na-O-Abstände auf. Na5 ist von drei Sauerstoffatomen umgeben. Das vierte Sauerstoffatom, das die tetraedrische Koordination komplettieren würde, ist mit 3,49 \AA sehr weit entfernt.

Tabelle 12 Interatomare Abstände [\AA], CN, ECoN und MEFER [\AA] für Na_3CuO_2 .

Atom	O1	O2	O3	O4	CN	ECoN	MEFIR
Cu1	1,792	1,769			2	2,0	0,37
Cu2			1,783	1,820	2	2,0	0,39
Na1	2,223 2,430		2,295	2,830	4	3,1	0,86
Na2	2,721	2,258	2,575	2,254	4	3,1	0,89
Na3	2,827	2,409	2,520	2,548	4	3,6	1,06
Na4		2,284	2,491	2,367 2,548	4	3,8	0,93
Na5	2,240	2,425	2,331		3	2,9	0,87
Na6	2,449	2,314	2,672	2,405	4	3,6	0,95
CN	7	6	7	7			
ECoN	5,9	5,8	6,4	6,0			
MEFIR	1,46	1,41	1,48	1,46			

Interatomare Abstände, Koordinationszahlen (CN), effektive Koordinationszahlen (ECoN) und mittlere fiktive Ionenradien für Na₃CuO₂ sind in Tabelle 12 angegeben. Die Differenz zwischen den MAPLE-Werten [104] von Na₃CuO₂ und denen der Summen der binären Oxide ist befriedigend (Tabelle 13).

Tabelle 13 Der Madelunganteil der Gitterenergie (MAPLE) von Na₃CuO₂ [kcal/mol].

Atom	binär	ternär	$\Sigma\Delta^a)$
Cu1	147,0 ^{b)}	145,5	-1,5
Cu2	147,0	151,8	+4,8
Na1	121,7 ^{c)}	133,0	+11,3
Na2	121,7	141,4	+19,7
Na3	121,7	105,7	-16,0
Na4	121,7	126,1	+4,4
Na5	121,7	116,7	-5,0
Na6	121,7	118,3	-3,4
O1	503,4 ^{b)}	460,1	-43,3
O2	452,3 ^{c)}	469,8	+17,5
O3	452,3	451,7	-0,6
O4	452,3	444,3	-8,0
Σ	2884,5	2864,4	$\Delta = -20,1 (-0,70 \%)$

^{a)} ternär-binär: MAPLE(Na₃CuO₂) – 1,5 MAPLE(Na₂O) – 0,5 MAPLE(Cu₂O);

^{b)} aus Cu₂O;

^{c)} aus Na₂O.

Obwohl Cu^I und Ag^I sehr ähnliche strukturechemische Eigenschaften aufweisen, sind die Na₃CuO₂- und Na₃AgO₂-Strukturen [109] unterschiedlich aufgebaut. Beide lassen sich von der Na₂O-Struktur (anti-Fluorit-Typ) ableiten. Stellt man die Na₂O-Struktur durch Ketten aus kantenverknüpften Tetraedern dar, kann die Struktur von Na₃AgO₂ folgendermaßen erhalten werden: in jeder vierten NaO₄-Kette wird Na vollständig durch Ag ersetzt. Dabei verschieben sich die Silberionen aus der Tetraedermite auf die Kante, die diese Tetraeder zur Kette verbrückt, und erfährt damit die lineare Koordination. In Na₃CuO₂ wird in jeder zweiten Kette die Hälfte von Natriumatomen durch Kupferatome ersetzt (Abb. 30a). Die Struktur der völlig durch Na⁺ besetzten Ketten (Na₃O₄ -Na₆O₄) ist in Abb. 30b dargestellt. Der zweite Kettentyp enthält Na und Cu in gleichen Mengen. Die Reihenfolge in den gemischte Ketten entlang [10 $\bar{1}$] ist -Cu₂-Cu₁-Na₁-Na₂- (Abb. 30c). Wie Ag^I bevorzugt Cu^I auch die lineare Koordination und setzt sich auf die Tetraederkante. Die Natriumatome (besonders Na₁, s Abb. 30c) werden von dieser Verschiebung beeinflusst und werden aus der Tetraederlücke in Richtung der nächsten Oktaederlücke verschoben.

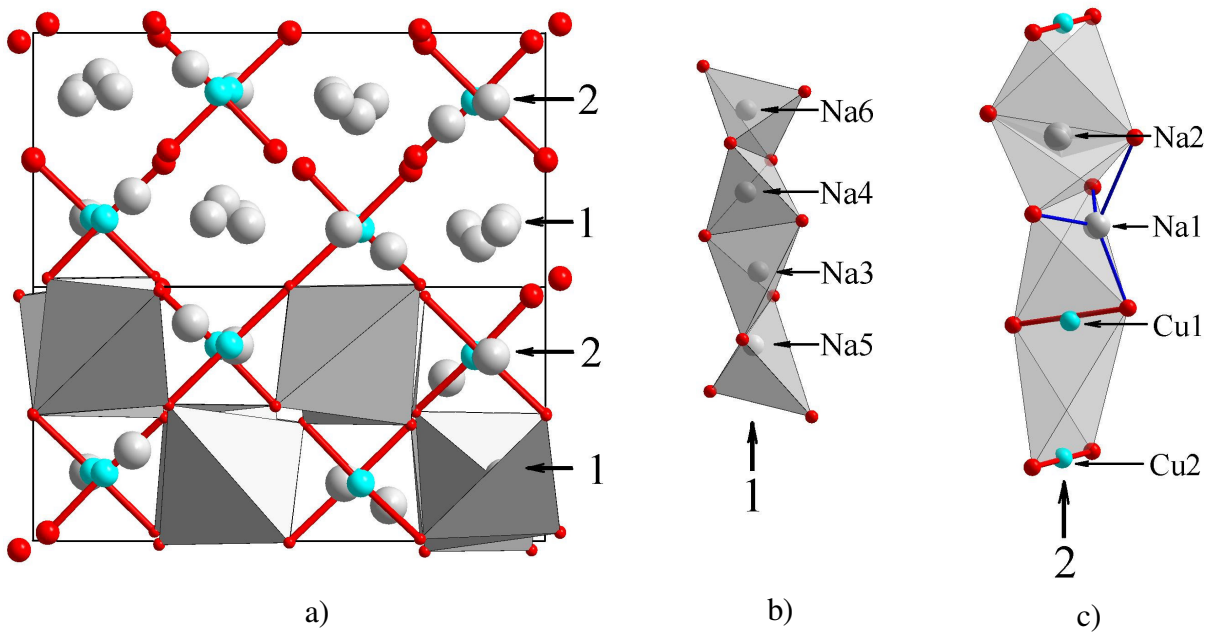


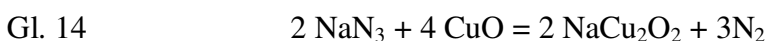
Abb. 30 a) Projektion der Kristallstruktur von Na₃CuO₂ auf (10 $\bar{1}$); Die Ketten von Tetraedern, die ausschließlich von Natrium (1) und von Natrium und Kupfer (2) besetzt sind. Im unteren Teil der Abbildung sind die 1-Ketten als Polyeder gezeichnet; b) und c) Struktur der 1- bzw. 2-Ketten.

2.5 NaCu₂O₂

Die Kristallstruktur (mit isotrop verfeinerten Temperaturfaktoren) von NaCu₂O₂ wurde schon 1992 publiziert [54]. Da die Substanz nicht in reiner Form hergestellt werden konnte, wurden keine andere Untersuchungen an der Verbindung durchgeführt. Weil die Struktur von NaCu₂O₂ durch Cu^{II}O₂-Ketten charakterisiert wird, kann die Wechselwirkung zwischen den Spins als ein wichtiger Ausgangspunkt zum Verstehen von dem magnetischen Verhalten der Verbindungen mit „verdünnten“ Spinketten benutzt werden. Deswegen wurden in dieser Arbeit Versuche unternommen, diese Verbindung in makroskopischen Mengen in reiner Form darzustellen und zu charakterisieren.

2.5.1 Darstellung, thermisches Verhalten und Röntgenpulveruntersuchung

Zur Darstellung von NaCu₂O₂ wurden NaN₃ (99,5 %, Sigma-Aldrich) und aktives CuO entsprechend der Gl. 14 eingesetzt:



Das folgende Temperaturprofil wurde ausgewählt: 25→260 °C (100 K/h); 260→380 °C (5 K/h), 380→500 °C (50 K/h). Dann wurde 30 h bei 500 °C getempert. Man erhält ein rot-schwarzes

(braunes), mikrokristallines Pulver. Bei der Synthese ist es sinnvoll die Aufheizrate zwischen 380 °C und der Temperatur des Temperns gering (< 20 K/h) zu halten. In schneller (>50 K/h) aufgeheizten Proben wurde Cu₂O als Verunreinigung in bemerkenswerten Mengen gefunden. Die Tempertemperatur kann zwischen 400 und 600 gewählt werden und nimmt praktisch keinen Einfluss auf die Phasenzusammensetzung der Proben. Unter 450 °C werden die Proben allerdings weniger kristallin und oberhalb 600 °C wird beim langen Tempern der Verlust der Alkalimetallkomponente beobachtet, was zu der wesentlichen Zunahme der Cu₂O-Menge in den Proben führt.

Kleine Einkristalle von NaCu₂O₂ können durch das Tempern (500 °C, 1000 h) des gepreßten Pulvers gewonnen werden. Zur Zucht größerer Einkristalle wurde ein Na₃Cu₂O₄/NaOH-Gemisch (1:4) oder ein CuO/Na₂O-Gemisch (1:1) in Pt-Tiegel unter Argonatmosphäre bis 600 °C aufgeheizt und langsam (5 °C/h) bis 300 °C abgekühlt. Man erhält Einkristalle von NaCu₂O₂ in Nadelform bis zu 5 mm Länge.

Die DTA/TG zeigen, dass die Substanz bei 900 °C zu zerfallen beginnt. Als Rückstand konnte nur Kupferoxid Cu₂O nachgewiesen werden.

Die Gitterkonstanten von NaCu₂O₂ wurde mittels Pulverdiffraktometrie (Cu-K_{α1}, 10-80° 2Θ) bestimmt und verfeinert. Das gemessene und das aus Einkristalldaten berechnete Pulverdiffraktogramm von NaCu₂O₂ ist in Abb. 31 dargestellt.

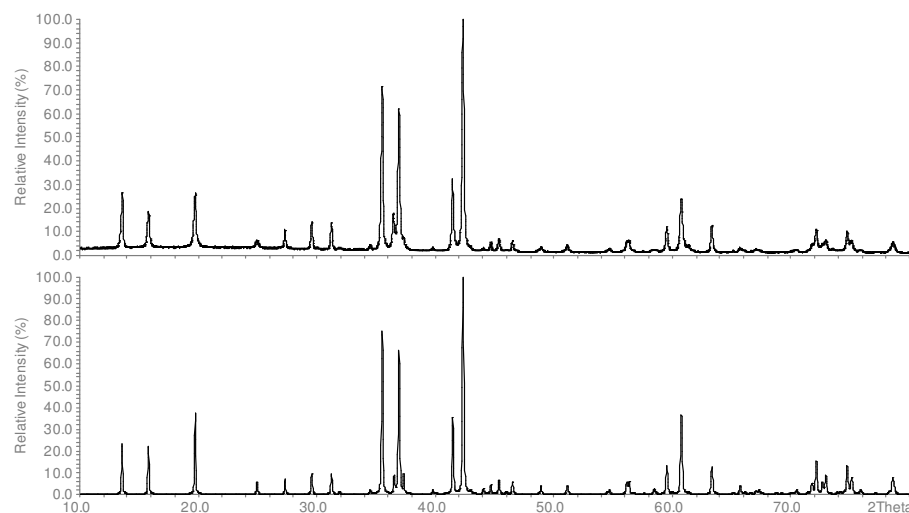


Abb. 31 Gemessene und aus Einkristalldaten berechnete Pulverdiffraktogramm von NaCu₂O₂.

2.5.2 Einkristallstrukturanalyse und Strukturbeschreibung

Die Struktur von NaCu₂O₂ wurde aus Einkristalldaten aufgeklärt. Parameter der Datensammlung (293 K), Einzelheiten zur Strukturbestimmung und kristallographische Daten

sind in Tabelle 14 zusammengefasst. Atomkoordinaten und Temperaturfaktoren sind in Tabelle 15 bzw. Tabelle 16 angegeben.

Die Struktur von NaCu_2O_2 wird durch Cu^{I} in linearer und Cu^{II} in quadratisch planarer Umgebung charakterisiert. Die $\text{Cu}^{\text{II}}\text{O}_4$ -Quadrate sind über gegenüberliegenden Kanten zu endlosen Ketten verknüpft, die entlang der b-Achse verlaufen (Abb. 32). Diese Ketten werden durch das linear umgebene Cu^{I} und tetragonal pyramidal umgebenes Na^+ verbrückt. Die tetragonalen NaO_5 -Pyramiden sind miteinander über Kanten verknüpft und bilden Stränge, die parallel zu b-Achse vorliegen. Alle Cu-O- und Na-O-Abstände liegen im erwarteten Bereich für die entsprechenden Oxidationsstufen (Tabelle 17).

Tabelle 14 Kristallographische Daten und Einzelheiten zur Strukturbestimmung von NaCu_2O_2 .

Kristallographische Daten

Kristallsystem	orthorhombisch
Raumgruppe, Z	$Pnma$ (Nr. 62), 4
Gitterparameter (aus Pulverdaten), Å	a = 6,2087(1) b = 2,9343(1) c = 13,0548(3)
Molmasse, g/mol	182,08
Molares Volumen, cm^3/mol	35,97
Röntgenographische Dichte, g/cm^3	5,06
Kristallform, -farbe	Stäbchen, rot-schwarz (braun)
Kristallgrösse, mm^3	1,0 x 0,5 x 0,1

Strukturaufklärung

Strukturlösung, -verfeinerung	Direkte Methoden, Full-matrix least-squares über F^2
Anzahl der freien Parameter	32
R1 ($F_o > 4\text{sig}(F_o)$ / alle Daten)	0,0652 / 0,0891
wR2	0,1781
Wichtungsfaktor w	$w = 1/(\sigma^2(F_o^2) + (0,1146 \cdot P)^2)$, $P = (\max(F_o^2, 0) + 2 \cdot F_c^2)/3$
$\Delta\rho_{\min} / \rho_{\max}$, $\text{e}^-/\text{Å}^3$	-2,94 / 3,84

Datensammlung

Diffraktometer	Stoe STADI4
Monochromator	Graphit
Röntgenstrahlung λ , Å	Mo- K_{α} , 0,71073
Messbereich	$2\theta < 74,91$ $-10 < h < 10$, $-5 < k < 5$, $-22 < l < 22$
Absorptionskorrektur	PSI-scan [68]
Anzahl der gemessenen Reflexe	1582
Anzahl der symmetrieunabhängigen Reflexe	716
Absorptionskoeffizient μ , mm^{-1}	17,64
F(000)	340

Die gefundenen interatomaren Abstände stimmen gut mit den publizierten Werten [54] überein. Die hier durchgeführte Strukturverfeinerung zeichnet sich lediglich durch die signifikant niedrigen R-Werten aus. Das liegt möglicherweise an der besseren Kristallqualität, die auch zugelassen hat, die Temperaturfaktoren anisotrop zu verfeinern.

Tabelle 15 Atomkoordinaten für NaCu₂O₂.

Atom	Lage	x	y	z
Cu1	4c	0,3846(2)	¼	0,2558(1)
Cu2	4c	0,1307(1)	¾	0,3941(1)
Na	4c	0,3552(6)	¼	0,5779(3)
O1	4c	0,4183(9)	¼	0,1163(5)
O2	4c	0,3481(9)	¼	0,3977(5)

Tabelle 16 Anisotrope Temperaturfaktoren [\AA^2] für NaCu₂O₂.

Atom	U ₁₁	U ₂₂	U ₃₃	U ₂₃	U ₁₃	U ₁₂
Cu1	0,0089(4)	0,0106(4)	0,0087(4)	0	0,0011(3)	0
Cu2	0,0050(4)	0,0066(4)	0,0152(5)	0	-0,0001(3)	0
Na1	0,0083(13)	0,0121(15)	0,0169(17)	0	0,0008(10)	0
O1	0,0087(20)	0,0074(20)	0,0220(27)	0	-0,0030(18)	0
O2	0,0066(18)	0,0091(21)	0,0181(23)	0	0,0009(16)	0

Ein Vergleich des MAPLE-Wertes von NaCu₂O₂ mit der Summe von MAPLE der binären Oxide ist in Tabelle 18 dargestellt. Die Differenz (-1,26 %) ist etwas größer als man normalerweise in Oxometallaten findet. Die wesentlichen negativen Beiträge leisten vor allem das Cu^I-Ion und O²⁻-Ionen, im Vergleich zu dem MAPLE-Wert von O²⁻ in CuO. Die niedrigere Madelung-Energie von Cu^I in NaCu₂O₂ wird durch die Wechselwirkung des Ions mit der zweiten Koordinationssphäre bedingt. Cu^I in Cu₂O hat die gleich geladene Ionen (Cu^I) erst in Entfernung von 3,68 Å. In NaCu₂O₂ befinden sich die Ionen mit dem gleichen Vorzeichen viel näher (jeweils zwei Ionen in Abständen 2,80 Å (Cu^{II}), 2,88 Å (Cu^{II}), 2,91 Å (Cu^I) und 3,11 Å (Cu^I)), was zur Abstoßung führt und die Madelung-Energie reduziert. In CuO erfährt O²⁻-Ion die tetraedrische Koordination mit den kurzen Cu-O-Abständen von etwa 1,97 Å. In NaCu₂O₂ haben die Sauerstoffionen nur drei Kupferionen (2x Cu^{II} und 1x Cu^I) in der nächsten Koordinationssphäre. Teilweise wird das durch das etwas weiter entfernten Na⁺-Ionen kompensiert. Der Energiegewinn ist aber im Vergleich zu CuO nicht ausreichend. Einen positiven Beitrag leistet das Natriumatom, das in Form einer tetragonalen Pyramide von fünf Sauerstoffatomen umgeben ist. Die fünffache Koordination ist energisch günstiger (im Vergleich zu der tetraedrischen Koordination in Na₂O) und kompensiert die gesamte Differenz zwischen den MAPLE-Werten bis zu dem Wert von nur -1,26 %.

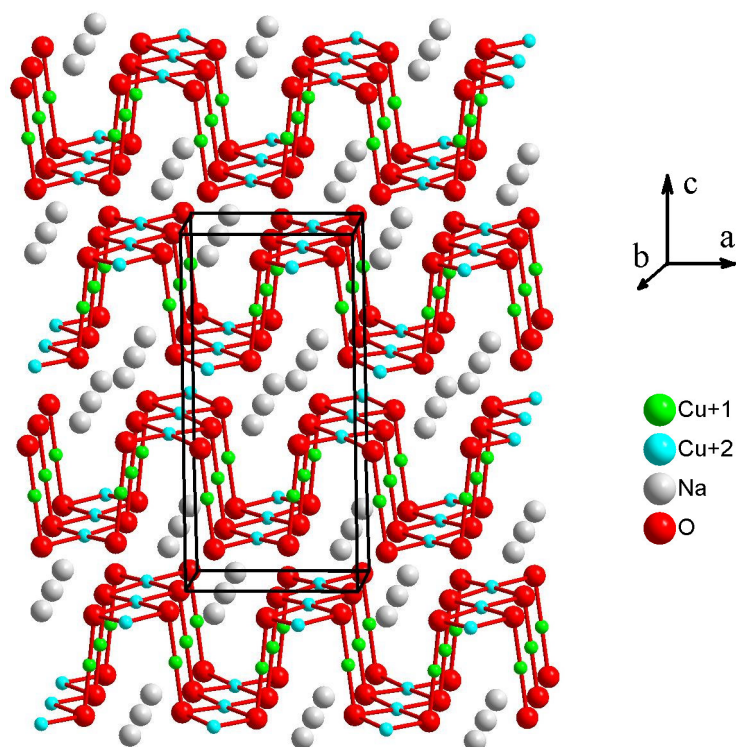


Abb. 32 Kristallstruktur von NaCu_2O_2 .

Tabelle 17 Interatomare Abstände [\AA], CN, ECoN und MEFIR [\AA] für NaCu_2O_2 .

Atom	O1	O2	CN	ECoN	MEFIR
Cu1	1,833	1,866	2	2,0	0,44
Cu2	1,977	1,994	4	4,0	0,58
Na	1,977	1,994	5	5,0	0,91
	2,299	2,353			
	2,299	2,376			
		2,376			
CN	5	6			
ECoN	5,0	6,0			
MEFIR	1,40	1,43			

Tabelle 18 Der Madelunganteil der Gitterenergie (MAPLE) [kcal/mol] für NaCu_2O_2 .

	binär	ternär	$\Sigma\Delta^a$
Cu1	147,0 ^{b)}	115,9	-31,1
Cu2	556,4 ^{c)}	547,9	-8,5
Na	121,7 ^{d)}	155,3	33,6
O1	549,0 ^{e)}	512,4	-36,6
O2	477,9 ^{e)}	497,1	19,2
Σ	1852,0	1828,6	$\Delta = -23,4 (-1,26 \%)$

^{a)} ternär-binär: $\text{MAPLE}(\text{NaCu}_2\text{O}_2) - 0,5 \text{MAPLE}(\text{Na}_2\text{O}) - 0,5 \text{MAPLE}(\text{Cu}_2\text{O}) - \text{MAPLE}(\text{CuO})$;

^{b)} aus Cu_2O ;

^{c)} aus CuO ;

^{d)} aus Na_2O ;

^{e)} = $0,5 \text{MAPLE}(\text{O in Na}_2\text{O}) + 0,5 \text{MAPLE}(\text{O in Cu}_2\text{O})$.

2.5.3 Hochtemperaturleitfähigkeit

Die elektrische Leitfähigkeit von NaCu_2O_2 wurde im Temperaturbereich 50-500 °C gemessen. Sie beruht ausschließlich auf einem Ladungstransport durch Elektronen, da die mit ionenblockierenden Elektroden vermessen Gleich- und Wechselstrommessungen identische Kurven liefern. Die Leitfähigkeit zeigt keine Hysterese; die Meßwerte der Aufheiz- und Abkühlkurven sind im Rahmen der Meßgenauigkeit gleich. Der Kurvenverlauf zeigt zwei Bereiche (50-200° C und 300-500° C). Im unteren Bereich wird das Verhalten durch eine Aktivierungsenergie von 33,3(3) kJ/mol charakterisiert. Bei höheren Temperaturen steigt sie auf bis zu 81,9(4) kJ/mol an. Wie DSC-Untersuchungen zeigen, findet in diesem Temperaturbereich keine Phasenumwandlungen statt.

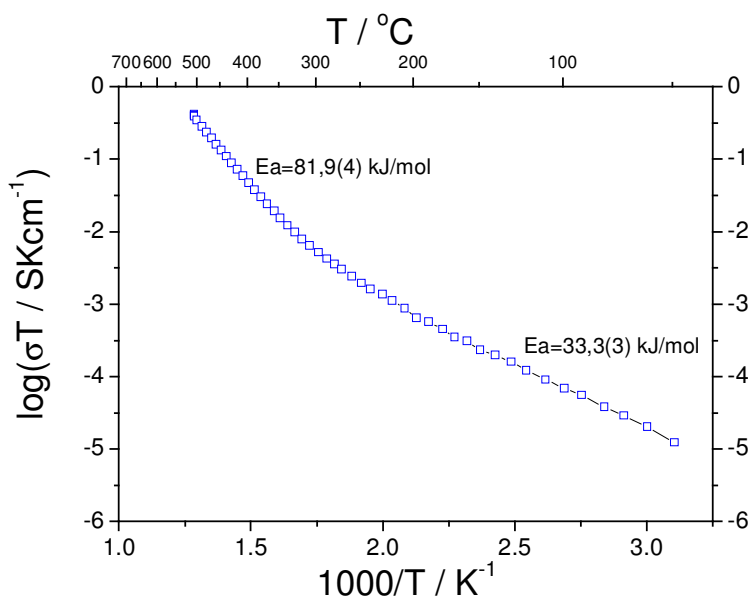


Abb. 33 Arrhenius-Darstellung der elektrischen Leitfähigkeit von NaCu_2O_2 (DC-Daten, Abkühlen).

2.5.4 Magnetische Eigenschaften

Die magnetische Suszeptibilität von NaCu_2O_2 wurde im Temperaturbereich 5-330 K bei verschiedenen Feldstärken gemessen (Abb. 34). Die gemessene Suszeptibilität erwies sich (bis 5 T) feldstärkeunabhängig. Das Verhalten ist für ein eindimensionales System mit antiferromagnetisch gekoppelten Spins typisch. Das effektive magnetische Moment beträgt bei 300 K $1,74 \mu_B$ und ist praktisch gleich zu dem „spin-only“-Wert ($1,73 \mu_B$ für freie ($S = 1/2$)-Zentren). Hier werden die SL-Kopplungsbeiträge durch die antiferromagnetische Wechselwirkung der Spins kompensiert. Vernachlässigt man die „interchain“-Wechselwirkung, kann das System

als eindimensional charakterisiert werden. Im Fall der isotropen Wechselwirkung (Heisenberg-Modell) gibt es keinen geschlossenen Ausdruck für die Suszeptibilität. Das Problem kann umgegangen werden, wenn man verschiedene Annäherungen annimmt. Eine der am häufigsten verwendete und allgemein angenommene Methode wurde von Bonner und Fischer vorgeschlagen [59] (s.a. Kap. III 2.1.4). Die Suszeptibilität eines eindimensionalen Systems kann durch die Gl. 11 (die die erhaltene Beziehung für $J < 0$ simuliert) angepaßt werden. Die gemessene Suszeptibilität wurde als eine Summe der Suszeptibilitäten von den gekoppelten und ungekoppelten (d.h. Verunreinigungen bzw. Ende der Ketten) mit einem Anteil ρ an magnetischen Zentren vorgestellt:

$$\text{Gl. 15} \quad \chi_{\text{Exp}} = (1 - \rho)\chi_{\text{Mol}} + \rho\chi_{\text{Ver}}$$

Für die monomeren Verunreinigungen wurde die van-Vleck-Gleichung in Form $\chi_{\text{Ver}} = N_A \mu_B^2 g^2 / 4k_B T$ angesetzt. Die Anpassung der magnetischen Daten im Bereich 30-330 K durch die Gl. 15 (Abb. 34) ergab folgende Werte für die freigegebenen Parameter: $2J = -60 \text{ cm}^{-1}$, $g = 2,14$ und $\rho = 0,03$. Der große absolute Wert der $2J$ -Konstante spricht für die relativ starke antiferromagnetische Kopplung der Zentren in den Ketten. Der angepasste Landé-Faktor stimmt gut mit den in anderen Verbindungen mit Cu^{II} gefundenen Werten überein. Der Knickpunkt auf der Suszeptibilitätskurve bei 13 K ist die Folge der kooperativen Effekte, welche die Substanz zu der antiferromagnetischen Ordnung bringen. Der Wiederanstieg der Suszeptibilität unter 9 K wird möglichen Spuren paramagnetischer Verunreinigungen zugeschrieben.

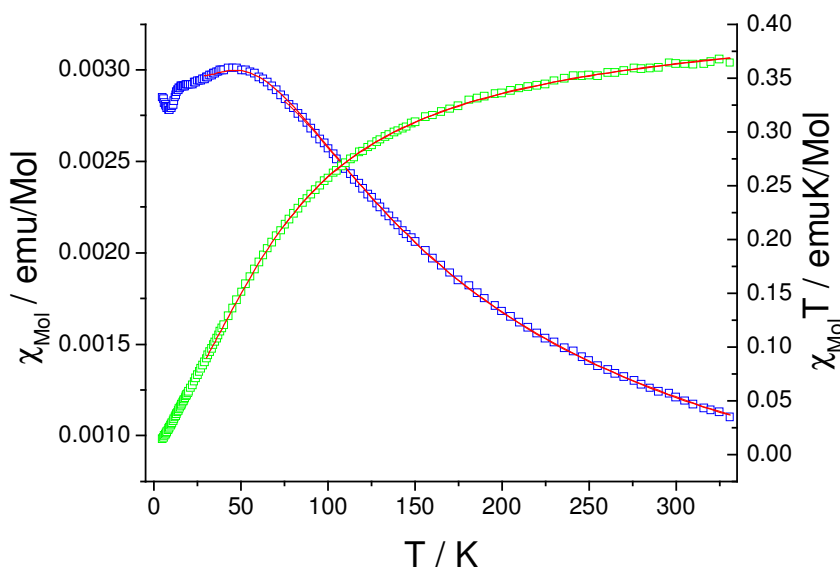


Abb. 34 Magnetische Suszeptibilität χ (in blau), $\chi \cdot T$ (in grün) und Anpassung durch die Gl. 15 für NaCu_2O_2 ($B_0 = 1 \text{ T}$).

2.5.5 Spezifische Wärme

Die Wärmekapazität von NaCu_2O_2 wurde im Bereich 2-300 K gemessen (Abb. 35). Bei 13 K ist deutlich eine Phasenumwandlung zu erkennen. Wenn man diesen Befund mit den magnetischen Daten vergleicht, kann der Übergang als eine antiferromagnetische Ausordnung identifiziert werden.

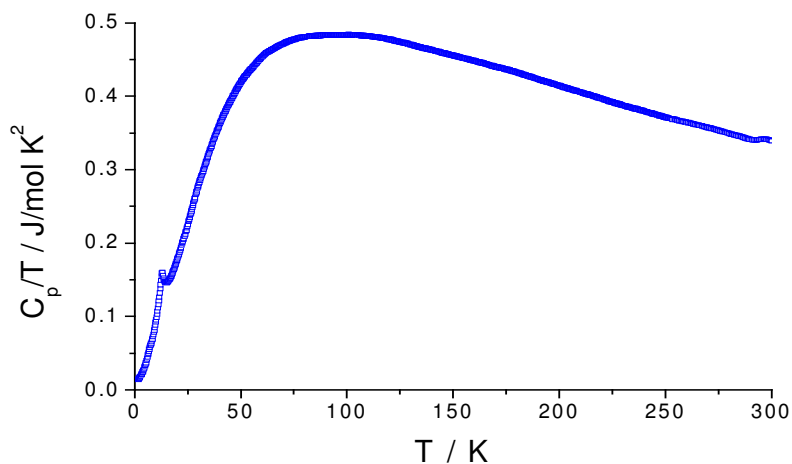


Abb. 35 Spezifische Wärme von NaCu_2O_2 .

2.6 $\text{Na}_7\text{Cu}_3\text{O}_8$

Es ist seit langem bekannt, dass Cu^{III} in Cupraten eine quadratisch planare Umgebung bevorzugt. Allerdings ist es noch nicht gelungen, ein Alkalioxocuprat darzustellen, in dem isolierte CuO_4 -Einheiten vorliegen. Entweder bilden sie endlose CuO_2 -Ketten in den Verbindungen mit der Summenformel ACuO_2 oder sie sind paarweise zu Cu_2O_6 -Einheiten verknüpft, wie in den Verbindungen mit der reduzierten Summenformel A_3CuO_3 . Mit $\text{Na}_7\text{Cu}_3\text{O}_8$ konnte erstmals ein Cuprat(III) dargestellt werden, in dem $\text{Cu}_3\text{O}_8^{7-}$ -Einheiten vorliegen, d.h. drei Quadrate über Kanten verknüpft sind, was einen strukturellen Übergangsfall zwischen den bekannten darstellt.

2.6.1 Darstellung, thermisches Verhalten und Röntgenpulveruntersuchung

$\text{Na}_7\text{Cu}_3\text{O}_8$ wurde über eine zweistufige Synthese erhalten:



Die erste Synthesestufe wurde wie in Kap. III 2.4.1 beschrieben durchgeführt. Für die zweite Reaktion wurde das Produkt unter Sauerstoffstrom bis 450 °C aufgeheizt und anschließend bei

dieser Temperatur 10 h getempert. Man erhält ein schwarzes, mikrokristallines, sehr luftempfindliches Pulver. Als Nebenphase bei der zweiten Reaktion bildet sich immer Natriumperoxid. Trotz intensiver Bemühungen ist es nicht gelungen, die Substanz in reiner Form darzustellen.

Zur Kristallzucht wurde das Produkt gepresst und in geschlossenen Silbertiegeln, ihrerseits in Glasampullen unter Sauerstoff eingeschmolzen, 2000 h bei 450 °C getempert.

Die DTA/TG zeigen, dass das Produktgemenge ($\text{Na}_7\text{Cu}_3\text{O}_8 + \text{Na}_2\text{O}_2$) bei 500 °C unter O_2 -Abspalten zu $\text{Na}_6\text{Cu}_2\text{O}_6$ reagiert.

Die Gitterparameter von $\text{Na}_7\text{Cu}_3\text{O}_8$ wurden mittels Pulverdiffraktometrie (Cu- $K_{\alpha 1}$ -Strahlung, $10\text{-}80^\circ 2\Theta$) bestimmt und verfeinert. Abb. 36 zeigt das gemessene (mit Na_2O_2 verunreinigte) und das aus Einkristalldaten berechnete Pulverdiffraktogramm von $\text{Na}_7\text{Cu}_3\text{O}_8$.

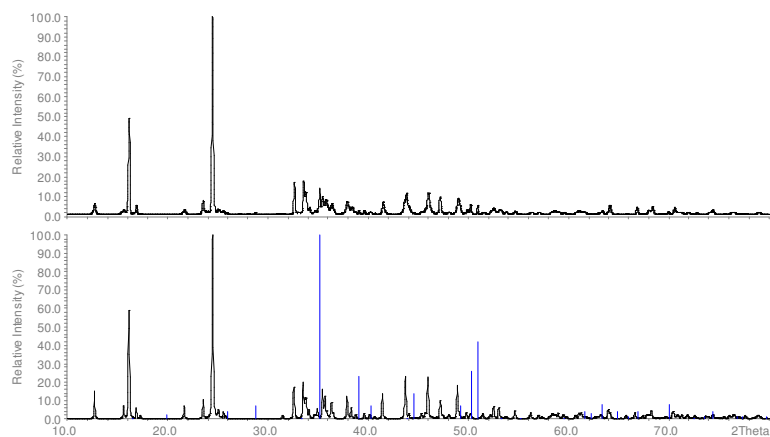


Abb. 36 Gemessenes (oben) und aus Einkristalldaten berechnetes Pulverdiffraktogramm (unten) von $\text{Na}_7\text{Cu}_3\text{O}_8$ (Reflexe von Na_2O_2 [69] sind als blaue Striche gekennzeichnet).

2.6.2 Einkristallstrukturanalyse und Strukturbeschreibung

Die Kristallstruktur von $\text{Na}_7\text{Cu}_3\text{O}_8$ wurde aus Einkristalldaten aufgeklärt. Kristallographische Daten, Einzelheiten zur Strukturbestimmung und Parameter der Datensammlung (293 K) sind in Tabelle 19 zusammengefasst. Atomkoordinaten und Temperaturfaktoren sind in Tabelle 20 bzw. Tabelle 21 angegeben. Es zeigte sich, dass Na1 sehr hohe Temperaturfaktoren aufweist. Dem wurde Rechnung getragen, indem eine Splitlage eingeführt wurde (Tabelle 22).

Die Kristallstruktur von $\text{Na}_7\text{Cu}_3\text{O}_8$ weist zwei kristallographisch unabhängige Cu^{III} auf, die je eine 1-zählige (Cu1) und eine 2-zählige (Cu2) Position besetzen. Jedes Kupferatom ist quadratisch planar von Sauerstoffatomen koordiniert und über Kanten linear zu einem $\text{Cu}_3\text{O}_8^{7-}$ -Anion verknüpft (Abb. 37a). Dieses Anion ist deutlich (Torsionswinkel $\text{Cu}2\text{-O}2/\text{O}3\text{-Cu}1$ $159,2^\circ$) gewellt (Abb. 38). Dabei sind die Cu-O-Abstände (Tabelle 23) für die verbrückenden

Sauerstoffatome erwartungsgemäß etwas länger (1,829-1,900 Å) als für die terminalen (1,817-1,829 Å).

Tabelle 19 Kristallographische Daten und Einzelheiten zur Strukturbestimmung für Na₇Cu₃O₈.

<i>Kristalldaten</i>	
Kristallsystem	triklin
Raumgruppe	$P\bar{1}$ (Nr. 2)
Gitterparameter (aus Pulverdaten) Å und °	a = 5,5891(2) b = 6,0945(2) c = 7,8890(3) α = 110,059(2) β = 108,669(2) γ = 90,237(2)
Molares Volumen, cm ³ /mol	120,4
Molmasse, g/mol	479,55
Röntgenographische Dichte, g/cm ³	3,35
Kristallform, -farbe	unregelmäßig, schwarz
Kristallgröße, mm ³	0,1 x 0,05 x 0,05
<i>Strukturaufklärung</i>	
Strukturlösung, -verfeinerung	Direkte Methoden, Full-matrix least-squares über F ²
Anzahl der freien Parameter	86
R1 (F _o > 4sigF _o ² / alle Daten)	0,0663 / 0,0958
wR2	0,1794
Wichtungsfaktor	w = 1/($\sigma^2(F_o^2) + (0,0621 \cdot P)^2$), P = (max(F _o ² , 0) + 2·F _c ²)/3
$\Delta\rho_{\min}, \rho_{\max}$ (e ⁻ /Å ³)	-1,47 / 3,58
<i>Datensammlung</i>	
Diffraktometer	Stoe IPDS II
Monochromator	Graphit
Röntgenstrahlung λ , Å	Mo-K α , 0,71073
Messbereich	2 θ < 64,37 -8 < h < 8, -9 < k < 9, -11 < l < 11
Absorptionskorrektur	Gauss [68]
Anzahl der gemessenen Reflexe	2357
Anzahl der symmetrieunabhängigen Reflexe	1304
Absorptionskoeffizient μ , mm ⁻¹	6,98
F(000)	228

Die Koordinationspolyeder von Na⁺ können teils als verzerrte trigonale Bipyramiden (Na2, Na3), teils als Quadrate (Na1) beschrieben werden. Das Polyeder um Na4 leitet sich von einem trigonalen Prisma ab. Außer Na1-O3 (2,136 Å) liegen alle Na-O-Abstände in Na₇Cu₃O₈ im gewöhnlichen Bereich. Einführung der Splitlage für Na1 ergibt für diesen Abstand zwei Werte: 2,05 Å und 2,25 Å. Zwei weitere Abstände von Na1 zu Sauerstoff bleiben dabei praktisch unverändert.

Tabelle 20 Atomkoordinaten und isotrope Temperaturfaktoren [\AA] für $\text{Na}_7\text{Cu}_3\text{O}_8$.

Atom	Lage	x	y	z	U_{eq}
Cu1	<i>1a</i>	0	0	0	0,0165(4)
Cu2	<i>2i</i>	0,7466(2)	0,2484(2)	0,2385(1)	0,0165(3)
Na1	<i>1b</i>	0	0	$\frac{1}{2}$	0,1066(58)
Na2	<i>2i</i>	0,7494(7)	0,6299(6)	0,0587(6)	0,0248(8)
Na3	<i>2i</i>	0,6249(7)	0,1627(6)	0,7091(6)	0,0250(8)
Na4	<i>2i</i>	0,7154(7)	0,6103(6)	0,6149(6)	0,0253(8)
O1	<i>2i</i>	0,3481(12)	0,8080(11)	0,5772(9)	0,0201(11)
O2	<i>2i</i>	0,1280(13)	0,7172(11)	0,9494(10)	0,0230(12)
O3	<i>2i</i>	0,0348(11)	0,9898(10)	0,7747(8)	0,0175(10)
O4	<i>2i</i>	0,5730(13)	0,5016(12)	0,2504(10)	0,0239(13)

Tabelle 21 Anisotrope Temperaturfaktoren [\AA] für $\text{Na}_7\text{Cu}_3\text{O}_8$.

Atom	U_{11}	U_{22}	U_{33}	U_{23}	U_{13}	U_{12}
Cu1	0,0232(6)	0,0133(6)	0,0156(7)	0,0052(5)	0,0100(5)	0,0067(5)
Cu2	0,0190(5)	0,0171(5)	0,0163(5)	0,0070(4)	0,0087(4)	0,0057(3)
Na1	0,1128(85)	0,2239(152)	0,0646(60)	0,1053(86)	0,0766(65)	0,1368(103)
Na2	0,0250(16)	0,0201(16)	0,0293(19)	0,0089(14)	0,0093(14)	0,0035(13)
Na3	0,0300(18)	0,0190(16)	0,0232(18)	0,0054(13)	0,0078(14)	0,0046(13)
Na4	0,0228(16)	0,0204(16)	0,0305(19)	0,0058(14)	0,0099(14)	0,0024(12)
O1	0,0263(27)	0,0225(28)	0,0175(26)	0,0099(22)	0,0126(22)	0,0055(22)
O2	0,0371(32)	0,0188(26)	0,0274(31)	0,0137(23)	0,0237(27)	0,0168(24)
O3	0,0271(27)	0,0153(23)	0,0174(25)	0,0063(20)	0,0166(23)	0,0118(20)
O4	0,0344(31)	0,0205(27)	0,0244(31)	0,0123(23)	0,0152(27)	0,0170(24)

Tabelle 22 Atomkoordinaten und isotrope Temperaturfaktoren [\AA] für $\text{Na}_7\text{Cu}_3\text{O}_8$ mit Splitlage für Na1.

Atom	Lage	x	y	z	U_{eq}
Cu1	<i>1a</i>	0	0	0	0,0164(4)
Cu2	<i>2i</i>	0,7465(2)	0,2484(2)	0,2382(1)	0,0165(4)
Na1(a)		0,0195(65)	0,0320(54)	$\frac{1}{2}$	0,0237(62)
Na1(b)		0,9551(82)	0,9337(69)	$\frac{1}{2}$	0,0553(134)
Na2	<i>2i</i>	0,7494(8)	0,6298(7)	0,0587(6)	0,0242(8)
Na3	<i>2i</i>	0,6240(8)	0,1619(7)	0,7093(6)	0,0251(9)
Na4	<i>2i</i>	0,7149(8)	0,6106(7)	0,6105(7)	0,0253(8)
O1	<i>2i</i>	0,3485(13)	0,8073(12)	0,5771(10)	0,0194(12)
O2	<i>2i</i>	0,1283(15)	0,7178(12)	0,9500(11)	0,0237(14)
O3	<i>2i</i>	0,0351(13)	0,9897(11)	0,7754(9)	0,0172(11)
O4	<i>2i</i>	0,5735(15)	0,5019(13)	0,2504(11)	0,0237(14)

Die Cu_3O_8 -Anionen sind parallel zu der Raumdiagonale der Zelle so gestapelt (Abb. 37b), dass sie als endlose CuO_2 -Ketten betrachtet werden können, aus denen jedes vierte Kupferatom entfernt wurde (Abb. 37a). Die trigonalen Prismen um Na4 sind paarweise über eine gemeinsame Seite verknüpft, die als verbrückendes Element die Cu_3O_8 -Anionen zu endlosen Ketten verbindet (Abb. 38). Die Koordinationspolyeder von Na1, Na2 und Na3 bilden Schichten, die parallel zu $(0\bar{1}1)$ gestapelt sind. Diese Schichten sind über Cu und Na4 verbrückt.

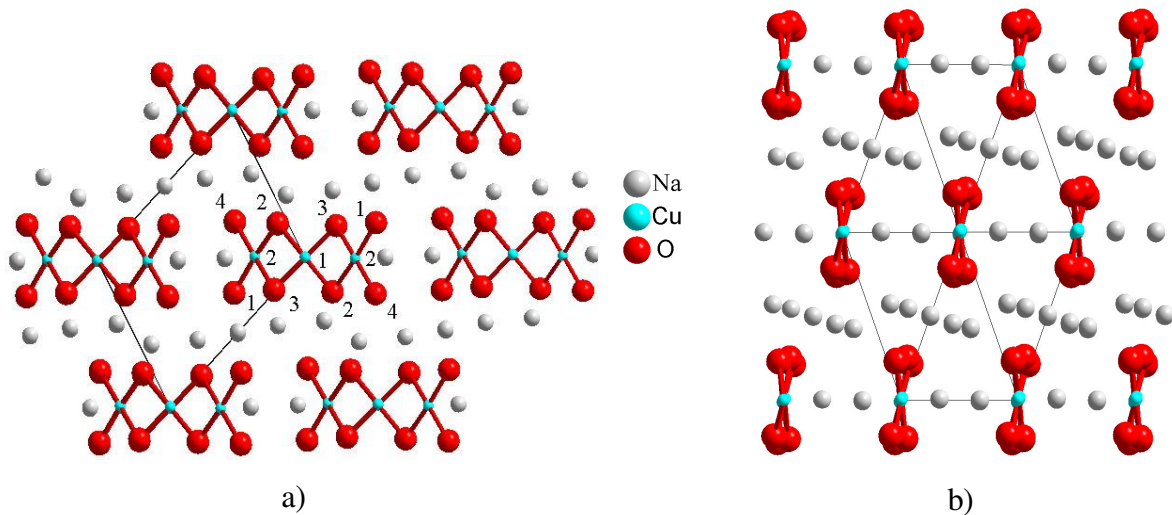


Abb. 37 Struktur (a) und Stapelung (a und b) der $\text{Cu}_3\text{O}_8^{7-}$ -Anionen in $\text{Na}_7\text{Cu}_3\text{O}_8$ (Blickrichtungen [100] (a) und [111] (b)).

Tabelle 23 Interatomare Abstände [Å], CN, ECoN und MEFIR [Å] für $\text{Na}_7\text{Cu}_3\text{O}_8$.

Atom	O1	O2	O3	O4	CN	ECoN	MEFIR
Cu1		1,834	1,829		4	4,0	0,43
Cu2	1,829	1,834	1,829	1,817	4	3,9	0,43
Na1	2,297		2,136		4	3,8	0,76
Na2	2,297	2,212	2,329	2,373	5	4,5	0,86
Na3	2,355	2,641	2,502	2,381	5	4,9	0,94
Na4	2,377	2,441	2,502	2,304	5	4,9	0,94
Na4	2,373	2,760	2,579	2,404	6	5,5	1,01
Na4	2,433		2,562				
CN	6	6	6	5			
ECoN	5,9	5,1	5,8	5,8			
MEFIR	1,43	1,46	1,45	1,45			

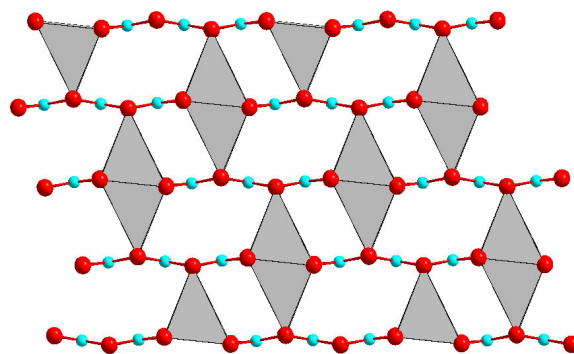


Abb. 38 Verbrückung der Cu_3O_8 -Anionen durch paarweise verknüpfte trigonale Prismen um Na4.

2.7 CsCu₃O₂

Die Alkalioxocuprate(I) bilden drei Familien von Verbindungen: A₃Cu₅O₄, ACuO und A₃CuO₂. Innerhalb jeder Familie ist die Struktur des Cupratanions durch das Cu/O-Verhältnis festgelegt. Das Bauelement in jedem Anion ist die lineare CuO₂-Einheit. In der Familie A₃CuO₂ findet man isolierte CuO₂³⁻-Anionen. In ACuO werden die Einheiten zu planaren Tetrameren [Cu₄O₄]⁴⁻ kondensiert. Eine Ausnahme in dieser Familie bildet CsCuO, in dem die linearen CuO₂-Einheiten zu endlosen Zick-Zack-Ketten verknüpft sind. In A₃Cu₅O₄ werden sie zu komplex aufgebauten Schichten verbunden. In dieser Arbeit ist es gelungen, eine Verbindung darzustellen, die eine auch in topologischer Sicht neue Familie von Cupraten(I) gründet.

2.7.1 Darstellung, thermisches Verhalten und Röntgenpulveruntersuchung

Die Darstellung von CsCu₃O₂ erfolgte aus Cu₂O (99,9 %, Aldrich), CsN₃ und aktivem CuO über die Azid/Nitrat-Route nach dieser Reaktionsgleichung:



Das folgende Temperaturprofil wurde ausgewählt: 25→260 °C (100 K/h); 260→380 °C (5 K/h), 380→450 °C (10 K/h). Dann wurde 50 h bei 450 °C getempert. Man erhält ein farbloses, mikrokristallines, sehr luftempfindliches Pulver.

Einkristalle wurden durch Nachtempern des gepressten Reaktionsproduktes (450 °C, 2000 h) gewonnen. Die DTA/TG zeigen, dass sich die Substanz bei 620 °C zersetzt. Als Rückstand konnte nur Kupferoxid Cu₂O nachgewiesen werden.

Die Gitterkonstanten von CsCu₃O₂ wurden mittels Pulverdiffraktometrie (Cu-K_{α1}-Strahlung, 10-90° 2Θ) bestimmt und verfeinert. Abb. 39 zeigt das gemessene und das aus Einkristalldaten berechnete Pulverdiffraktogramm von CsCu₃O₂.

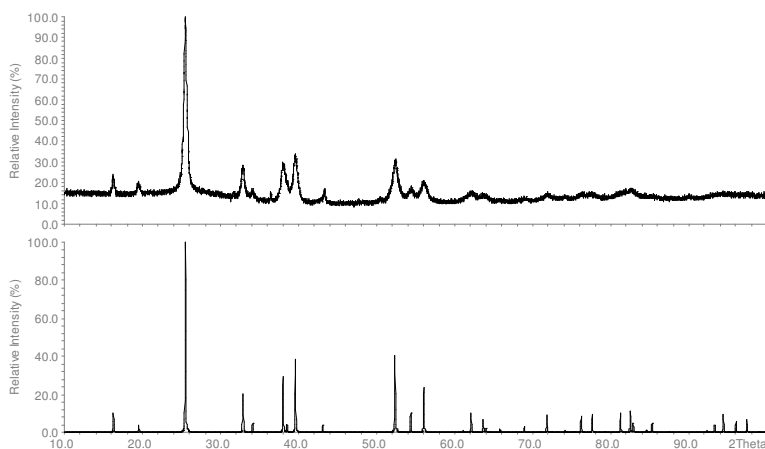


Abb. 39 Gemessenes (oben) und aus Einkristalldaten berechnetes Pulverdiffraktogramm (unten) von CsCu₃O₂.

2.7.2 Einkristallstrukturanalyse und Strukturbeschreibung

Die Kristallstruktur von CsCu_3O_2 wurde aus Einkristalldaten aufgeklärt. Kristallographische Daten, Einzelheiten zur Strukturaufklärung und Parameter der Datensammlung (293 K) sind in Tabelle 24 zusammengestellt. Atomkoordinaten und Temperaturfaktoren befinden sich in Tabelle 25 bzw. Tabelle 26.

Tabelle 24 Kristallographische Daten und Einzelheiten zur Strukturbestimmung für CsCu_3O_2 .

<i>Kristallographische Daten</i>	
Kristallsystem	trigonal
Raumgruppe, Z	$P\bar{3}m1$ (Nr. 164), 1
Gitterkonstanten (aus Pulverdaten), Å und °	a = 5,250(1) c = 5,442(1) $\gamma = 120$
Molmasse, g/mol	355,54
Molares Volumen, cm^3/mol	78,39
Röntgenographische Dichte, g/cm^3	4,54
Kristallform, -farbe	unregelmäßig, farblos
Kristallgröße, mm^3	0,2 x 0,15 x 0,15
<i>Strukturaufklärung</i>	
Strukturlösung, -verfeinerung	Direkte Methoden, Full-matrix least-squares über F^2
Anzahl der freien Parameter	11
R1 ($F_o > 4\text{sig}F_o^2$ / all)	0,0830 / 0,0921
wR2	0,2040
Wichtungsfaktor w	$w = 1/(\sigma^2(F_o^2) + (0,1542 \cdot P)^2)$, $P = (\max(F_o^2, 0) + 2 \cdot F_c^2)/3$
$\Delta\rho_{\min} / \rho_{\max}$, $e^-/\text{Å}^3$	-1,44 / 4,02
<i>Datensammlung</i>	
Diffraktometer	Stoe IPDS II
Monochromator	Graphit
Röntgenstrahlung λ , Å	Mo- $K\alpha$, 0,71073
Meßbereich	$2\Theta < 59,04$ $-6 < h < 7, -7 < k < 7, -19 < l < 19$
Absorptionskorrektur	Gauss [68]
Anzahl der gemessenen Reflexe	1389
Anzahl der symmetrieeunabhängigen Reflexe	167
Absorptionskoeffizient μ , mm^{-1}	18,89
F(000)	158

Tabelle 25 Atomkoordinaten für CsCu_3O_2 .

Atom	Lage	x	y	Z
Cs	1b	0	0	$\frac{1}{2}$
Cu	3e	$\frac{1}{2}$	0	0
O	2d	$\frac{2}{3}$	$\frac{1}{3}$	0,1906(26)

Tabelle 26 Anisotrope Temperaturfaktoren [\AA^2] für CsCu_3O_2 .

Atom	U_{11}	U_{22}	U_{33}	U_{23}	U_{13}	U_{12}
Cs	0,0661(13)	U_{11}	0,0589(15)	0	0	$\frac{1}{2} U_{11}$
Cu	0,0396(11)	U_{11}	0,0648(16)	0,0012(4)	$-U_{23}$	0,0206(9)
O	0,0424(46)	U_{11}	0,0603(70)	0	0	$\frac{1}{2} U_{11}$

Wie in allen bekannten Alkalioxocupraten(I) ist Kupfer auch in CsCu_3O_2 linear von Sauerstoff koordiniert. Der Cu-O-Abstand beträgt $1,838 \text{ \AA}$, ein typischer Wert für alle linearen, in einem Netz verbundenen CuO_2 -Einheiten. Diese linearen CuO_2 -Einheiten sind zu einer gewellten Cu_3O_2 -Schicht verknüpft (Abb. 40a). Die Schichten sind entlang $[001]$ gestapelt und durch die exakt planaren Schichten aus Cäsiumatomen voneinander getrennt (Abb. 40b,c).

Das Koordinationspolyeder um Cs^+ ist ein Oktaeder mit Cs-O-Abständen von $3,462 \text{ \AA}$. Diese Oktaeder sind über gemeinsame Kanten zu planaren Schichten verknüpft, die parallel zu (001) vorliegen. Zwischen diesen Schichten befinden sich die Kupferatome.

Bemerkenswert ist es in der Struktur von CsCu_3O_2 , dass Cu-Cu-Abstände ($2,63 \text{ \AA}$) lediglich 3 % länger als im Metall ($2,56 \text{ \AA}$) sind. Das trifft man jedoch in allen Cupraten(I) an, in denen CuO_2 -Einheiten kondensiert sind (z.B. $2,54 \text{ \AA}$ in CsCuO [108], $2,61 \text{ \AA}$ in KCuO [108], $2,58 \text{ \AA}$ in $\text{Rb}_3\text{Cu}_5\text{O}_4$ [70]).

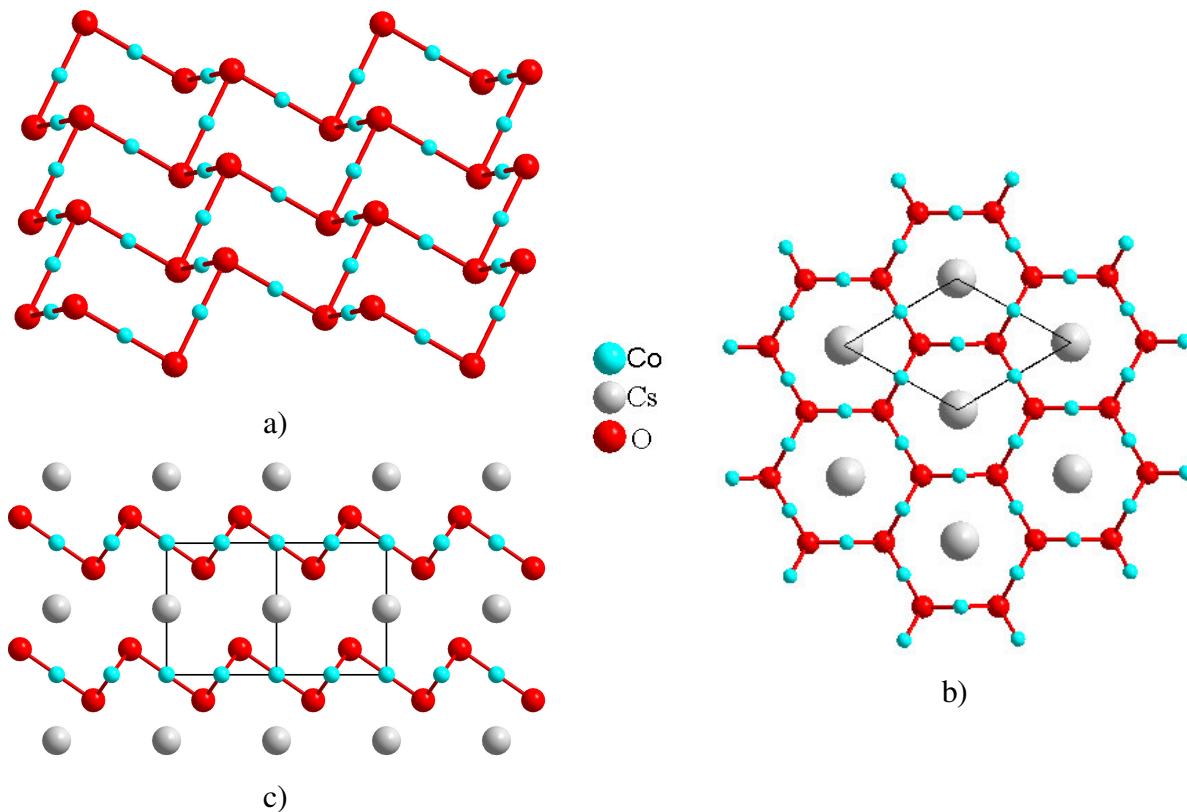


Abb. 40 a) Struktur der Cu_3O_2 -Schicht; b) und c) Projektionen der Kristallstruktur von CsCu_3O_2 auf (001) bzw. (110) .

CsCu_3O_2 ist isotyp zu CsCu_3S_2 [71], CsAu_3S_2 , CsAu_3Se_2 und RbAu_3Se_2 [72].

Ein Vergleich des MAPLE-Wertes von CsCu_3O_2 mit der Summe von MAPLE der binären Oxide ist in Tabelle 27 dargestellt. Die große Differenz (-1,7 %) wird vor allen durch das Cäsiumion produziert. Dies hängt damit zusammen, dass Cs^+ in Cs_2O [73, 74] und in CsCu_3O_2 durch ganz verschiedene Koordinationen und Bindungslängen charakterisiert ist. In der schichtartigen Struktur von Cs_2O wird Cs^+ einseitig von nur drei Sauerstoffatomen koordiniert. Dabei beträgt der Cs-O-Abstand nur 2,86 Å. In dieser Hinsicht ist Cäsiumoxid nur selten als Vergleichssubstanz für Cäsiumoxometallate geeignet.

Tabelle 27 Der Madelunganteil der Gitterenergie (MAPLE) [kcal/mol] für CsCu_3O_2 .

		binär	ternär	$\Sigma\Delta^{\text{a)}}$
Cs	1x	103,7 ^{b)}	83,5	-20,2
Cu	3x	147,0 ^{c)}	147,6	+0,6
O	2x	458,7 ^{d)}	455,5	-3,2
Σ		1462,1	1437,3	$\Delta = -24,8$ (-1,70 %)

^{a)} ternär-binär: $\text{MAPLE}(\text{CsCu}_3\text{O}_2) - 0,5 \text{MAPLE}(\text{Cs}_2\text{O}) - 1,5 \text{MAPLE}(\text{Cu}_2\text{O})$;

^{b)} aus Cs_2O ;

^{c)} aus CuO ;

^{d)} = 0,25 $\text{MAPLE}(\text{O in Cs}_2\text{O}) + 0,75 \text{MAPLE}(\text{O in Cu}_2\text{O})$.

3 Alkalioxocobaltate

Alkalioxocobaltate wurden in den letzten drei Jahrzehnten intensiv erforscht. Ihre Chemie zeichnet sich zunächst einmal durch eine bemerkenswerte Varianz in den möglichen Oxidationszahlen für Cobalt aus, die zwischen den minimalen bzw. maximalen Stufen +I und +IV lückenlos realisiert sind. Wegen ihrer elektronischen Eigenschaften sind die gemischtvalenten Vertreter ($\text{Rb}_5\text{Co}_2\text{O}_4$ [75], KCo_2O_4 [76, 77], RbCo_2O_4 und CsCo_2O_4 [76]) besonders interessant. Die Fülle des Bekannten erlaubt bereits erste verallgemeinerbare Schlüsse. So gibt es offenbar für jeden Valenzzustand von Cobalt eine bevorzugte Koordination durch Sauerstoff. Diese wird durch die Zusammensetzung und die Größe des Alkalimetalles moduliert. Typisch für Co^{I} ist, wie durch die Beispiele Na_3CoO_2 , K_3CoO_2 [78] und K_2CsCoO_2 [79] belegt wird, eine lineare Zweierkoordination, während Co^{II} nahezu durchgängig carbonatanaloge, trigonal planare CoO_3 -Einheiten ausbildet (Na_4CoO_3 [80, 81, 82], $\text{Na}_{10}\text{Co}_4\text{O}_9$ [82, 83], $\text{K}_{10}\text{Co}_4\text{O}_9$ [84], $\text{Na}_4\text{K}_2\text{Co}_2\text{O}_5$, $\text{Na}_4\text{Rb}_2\text{Co}_2\text{O}_5$ [85], $\text{K}_4\text{Rb}_2\text{Co}_2\text{O}_5$ [86], $\text{Na}_7\text{RbCo}_2\text{O}_6$ [87], K_2CoO_2 [88]). Dreiwertiges Cobalt bevorzugt, wie aus der Koordinationschemie vertraut, eine oktaedrische Umgebung (LiCoO_2 [89], NaCoO_2 [90, 91]), lässt aber auch tetraedrische ($\text{Li}_3\text{Na}_2\text{CoO}_4$ [92], Na_5CoO_4 [93], KCoO_2 [77], RbCO_2 [9]) und quadratisch pyramidale Koordinationen (KCoO_2 [9]) zu. Vierwertiges Cobalt

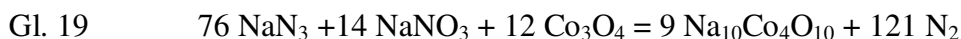
entwickelt im wesentlichen eine silicatanaloge Strukturchemie (Li_8CoO_6 [94], Na_4CoO_4 [2, 95], $\text{K}_6\text{Co}_2\text{O}_7$ [96, 97], K_2CoO_3 , Rb_2CoO_3 , Cs_2CoO_3 [98]).

Obwohl das binäre Cobaltoxid Co_3O_4 mit Cobalt in den Oxidationsstufen +2 und +3 das stabilste und daher am meisten verwendete Cobaltoxid ist, konnte bisher kein gemischtvalentes Alkalioxocobaltat mit Cobalt in diesen Oxidationsstufen synthetisiert werden. Über die Azid/Nitrat-Route ist es nun gelungen neue Natriumcobaltate ($\text{Na}_{10}\text{Co}_4\text{O}_{10}$, $\text{Na}_7\text{Co}_2\text{O}_6$ und $\text{Na}_9\text{Co}_2\text{O}_7$) darzustellen, in denen die formale Oxidationszahl von Cobalt +2,5 ist.

3.1 $\text{Na}_{10}\text{Co}_4\text{O}_{10}$

3.1.1 Darstellung, thermisches Verhalten und Röntgenpulveruntersuchung

Das Natriumoxocobaltat $\text{Na}_{10}\text{Co}_4\text{O}_{10}$ wurde aus NaN_3 (99,5 %, Sigma-Aldrich), NaNO_3 (99 %, Aldrich) und aktivem Co_3O_4 entsprechend der Gl. 19 erhalten.



Zur Darstellung wurde folgende Temperaturführung verwendet: 25→260 °C (100 K/h); 260→380 °C (5 K/h), 380→500 °C (10 K/h). Anschließend wurde 50 h bei 500 °C getempert. Man erhält ein schwarzes, mikrokristallines, sehr luftempfindliches Pulver. Einkristalle wurden durch Nachtempern des gepressten Pulvers (500 °C, 2000 h) gewonnen.

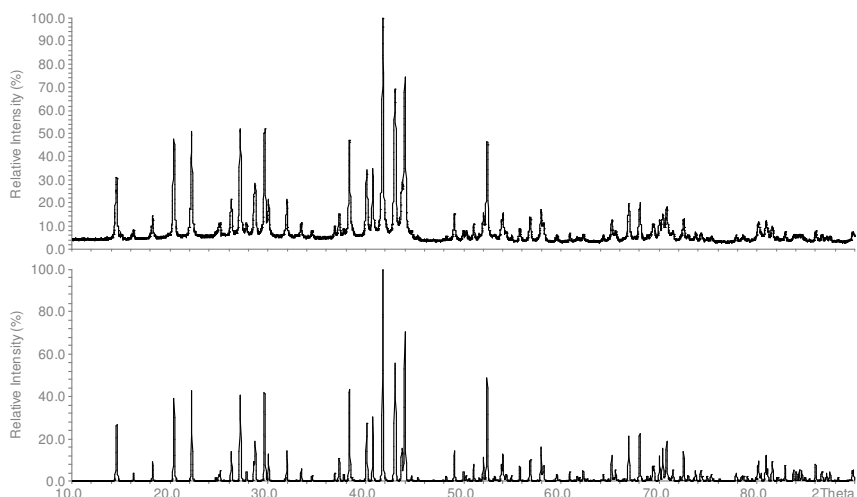


Abb. 41 Gemessenes (oben) und aus Einkristalldaten berechnetes Pulverdiffraktogramm (unten) von $\text{Na}_{10}\text{Co}_4\text{O}_{10}$.

Die DTA/TG zeigen, dass die Substanz bei 605 °C unter Zersetzung zu schmelzen beginnt. Als Rückstände konnten nur NaCoO_2 und CoO nachgewiesen werden.

Die Gitterparameter wurden mittels Pulverdiffraktometrie (Co- $K_{\alpha 1}$ -Strahlung, 10-90° 2 Θ) bestimmt und verfeinert (Tabelle 28). Abb. 41 zeigt das gemessene und das aus Einkristalldaten berechnete Pulverdiffraktogramm von Na₁₀Co₄O₁₀.

3.1.2 Einkristallstrukturanalyse und Strukturbeschreibung

Die Struktur des neuen Natriumoxocobaltates Na₁₀Co₄O₁₀ wurde aus Einkristalldaten aufgeklärt. Kristallographische Daten, Einzelheiten zur Strukturlösung und Parameter der Datensammlung (293 K) sind Tabelle 28 aufgelistet. Die enthaltenen Atomkoordinaten und die Temperaturfaktoren sind in Tabelle 29 bzw. Tabelle 30 zusammengefasst.

Tabelle 28 Kristallographische Daten und Einzelheiten zur Strukturbestimmung von Na₁₀Co₄O₁₀.

<i>Kristallographische Daten</i>	
Kristallsystem	monoklin
Raumgruppe, Z	C2/c (Nr. 15), 4
Gitterparameter (aus Pulverdaten), Å und °	a = 14,9061(4) b = 8,1008(2) c = 11,4233(3) β = 104,6102(9)
Molmasse, g/mol	625,62
Molares Volumen, cm ³ /mol	200,5
Röntgenographische Dichte, g/cm ³	3,11
Kristallform, -farbe	unregelmäßig, schwarz
Kristallgröße, mm ³	0,2 x 0,1 x 0,1
<i>Strukturaufklärung</i>	
Strukturlösung, -verfeinerung	Direkte Methoden, Full-matrix least-squares über F ²
Anzahl der freien Parameter	109
R1 (F _o > 4sigF _o ² / all)	0,0215 / 0,0294
wR2	0,0689
Wichtungsfaktor w	w = 1/(($\sigma^2(F_o^2) + (0,0244 \cdot P)^2$), P = (max(F _o ² , 0) + 2·F _c ²)/3
$\Delta\rho_{\min} / \rho_{\max}$, e ⁻ /Å ³	-0,71 / 0,58
<i>Datensammlung</i>	
Diffraktometer	Bruker AXS, APEX SMART-CCD
Monochromator	Graphit
Röntgenstrahlung λ , Å	Mo- K_{α} , 0,71073
Meßbereich	2 Θ < 75,11 -25 < h < 25, -13 < k < 13, -19 < l < 19
Absorptionskorrektur	SADABS [57]
Anzahl der gemessenen Reflexe	13458
Anzahl der symmetrieunabhängigen Reflexe	3510
Absorptionskoeffizient μ , mm ⁻¹	5,26
F(000)	1192

Das Hauptmerkmal der Kristallstruktur ist das bisher unbekannte, relativ komplex aufgebaute $\text{Co}_4\text{O}_{10}^{10-}$ -Anion (Abb. 42). In ihm ist Co einmal (Co2) in Form eines Tetraeders und das andere Mal (Co1) trigonal planar von Sauerstoff koordiniert. Diese Koordinationen alleine berechtigen schon zur Vermutung, das Co1 die Oxidationszahl +2 hat und Co2 +3 (s. Kap. III 3). Dasselbe folgt auch aus den nach dem „bond-length-bond-strength“-Konzept berechneten Valenzsummen (Tabelle 31). Zwei Tetraeder um Co2 sind über eine gemeinsame Kante zu einer Co_2O_6 -Einheit verknüpft (genauso wie in $\text{Na}_6\text{Co}_2\text{O}_6$, s. Kap. III 3.4.2). Die Dreiecke um Co1 sind über eine gemeinsame Ecke mit zwei der vier freien Sauerstoffatome der Co_2O_6 -Einheit verknüpft. Das gebildete Anion mit der Formel $\text{Co}_4\text{O}_{10}^{10-}$ enthält insgesamt zwei dreiwertige (tetraedrisch koordinierte) und zwei zweiwertige (trigonal-planar koordinierte) Cobaltatome (Abb. 42). Beobachtete Co-O-Bindungslängen stimmen mit den publizierten Daten für Cobalt in entsprechenden Oxidationsstufen und Umgebungen überein. Einzeln betrachtet zeigen die Bindungslängen relativ starke Abweichungen von dem mittleren Wert, was aus den beträchtlichen Verzerrungen der Koordinationspolyeder von den idealen Formen folgt. Allerdings können alle Abweichungen aufgrund der verschiedenen Funktionalitäten der Sauerstoffatome verstanden werden. In der Regel ist die verbrückende Kante zweier Polyeder etwas komprimiert, weil die Zentralatome sich gegenseitig abstoßen. Weiterhin sind die Abstände zu verbrückenden Atomen stets länger als zu terminalen. Unter diesem Blickwinkel scheinen die längeren Co^{3+} -O1- und Co^{2+} -O3-Abstände (zu verbrückenden Sauerstoffatomen) und die kürzeren Co^{3+} -O5-, Co^{2+} -O2- und Co^{2+} -O4-Abstände (zu terminalen Sauerstoffatomen) vernünftig. Die zwischen $88,4^\circ$ und $118,8^\circ$ variierenden Winkel stehen damit in Einklang.

Tabelle 29 Atomkoordinaten für $\text{Na}_{10}\text{Co}_4\text{O}_{10}$.

Atom	Lage	x	y	z
Co1	8f	0,26541(1)	0,87862(2)	0,23180(1)
Co2	8f	0,04968(1)	0,86464(2)	0,05710(1)
Na1	8f	0,98771(4)	0,60950(6)	0,87572(5)
Na2	8f	0,10607(4)	0,67189(6)	0,28883(5)
Na3	8f	0,10612(3)	0,90646(7)	0,80892(5)
Na4	8f	0,16337(4)	0,16598(7)	0,03809(5)
Na5	8f	0,19811(4)	0,59404(7)	0,01676(5)
O1	8f	0,01989(6)	0,08066(11)	0,10704(7)
O2	8f	0,37445(6)	0,88835(10)	0,19173(8)
O3	8f	0,17468(6)	0,86630(12)	0,07480(8)
O4	8f	0,22305(6)	0,87164(11)	0,36620(8)
O5	8f	0,99641(7)	0,67995(11)	0,08970(9)

Tabelle 30 Anisotrope Temperaturfaktoren [\AA^2] für $\text{Na}_{10}\text{Co}_4\text{O}_{10}$.

atom	U_{11}	U_{22}	U_{33}	U_{23}	U_{13}	U_{12}
Co1	0,0109(1)	0,0128(1)	0,0124(1)	0,0003(1)	0,0041(1)	0,0000(1)
Co2	0,0092(1)	0,0108(1)	0,0108(1)	0,0006(1)	0,0013(1)	-0,0003(1)
Na1	0,0148(2)	0,0169(2)	0,0144(2)	-0,0018(2)	0,0029(2)	-0,0006(2)
Na2	0,0170(2)	0,0152(2)	0,0179(2)	-0,0006(2)	0,0027(2)	-0,0014(2)
Na3	0,0151(2)	0,0168(2)	0,0182(2)	-0,0005(2)	0,0048(2)	-0,0020(2)
Na4	0,0187(2)	0,0192(3)	0,0199(3)	0,0028(2)	0,0073(2)	-0,0032(2)
Na5	0,0201(3)	0,0192(2)	0,0160(2)	0,0022(2)	0,0026(2)	0,0035(2)
O1	0,0160(4)	0,0143(4)	0,0106(3)	-0,0013(3)	0,0009(3)	0,0031(3)
O2	0,0096(3)	0,0156(4)	0,0153(3)	0,0004(3)	0,0031(3)	-0,0001(3)
O3	0,0096(3)	0,0229(4)	0,0186(4)	-0,0029(3)	0,0009(3)	0,0011(3)
O4	0,0150(4)	0,0166(4)	0,0132(3)	-0,0004(3)	0,0051(3)	-0,0012(3)
O5	0,0251(5)	0,0145(4)	0,0188(4)	0,0015(3)	0,0074(4)	-0,0051(3)

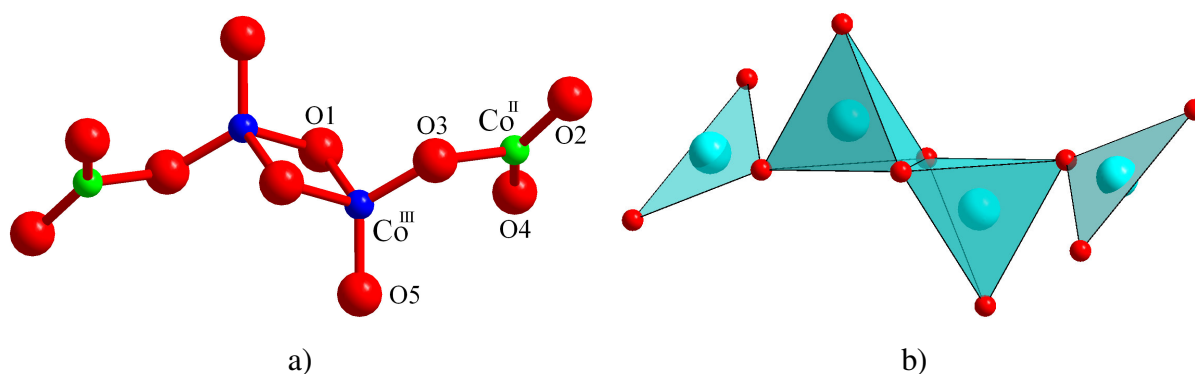


Abb. 42 Struktur des $\text{Co}_4\text{O}_{10}^{10-}$ -Anions: a) als „balls-and-sticks“-Modell, b) als Polyeder um Cobaltatome.

Tabelle 31 Valenzsummen in $\text{Na}_{10}\text{Co}_4\text{O}_{10}$ nach dem „bond-length-bond-strength“-Konzept.

	O1	O2	O3	O4	O5	Valenz (Kation)
Co1		0,751	0,487	0,743		1,981
Co2	0,541		0,717		0,812	2,577
Na1	0,142	0,232			0,209	0,957
		0,215			0,159	
Na2		0,246		0,209	0,253	0,883
					0,175	
Na3	0,247	0,194	0,043	0,162		0,876
	0,231					
Na4	0,130		0,167	0,214	0,075	0,768
				0,182		
Na5		0,221	0,224	0,214		0,852
			0,194			
Valenz (Anion)	1,798	1,859	1,832	1,724	1,683	

Tabelle 32 Interatomare Abstände [Å], CN, ECoN und MEFIR [Å] für Na₁₀Co₄O₁₀.

Atom	O1	O2	O3	O4	O5	CN	ECoN	MEFIR
Co1		1,798	1,958	1,802		3	2,8	0,406
Co2	1,927		1,823		1,777	4	3,8	0,393
Na1	1,951 2,522	2,340			2,380	5	4,9	0,967
Na2		2,369		2,379	2,481	4	3,9	0,928
Na3		2,319		2,379	2,309	4	3,9	0,928
Na4	2,318	2,406	2,968	2,474		5	4,1	0,944
Na5	2,342			2,430		5	4,6	1,012
Na5	2,554		2,462	2,371	2,758	5	4,6	1,012
Na5		2,359	2,354	2,371		4	4,0	0,961
Na5			2,407					
CN	6	6	6	6	6			
ECoN	5,7	6,0	5,1	5,9	5,5			
MEFIR	1,469	1,412	1,448	1,427	1,445			

Die Co₄O₁₀-Anionen sind so zu Schichten gestapelt, dass die senkrecht zur b-Achse liegenden Co1O₃-Dreiecke Stränge bilden, die parallel zu dieser Richtung verlaufen (Abb. 43). Dabei beträgt der Co1-Co1-Abstand im Strang 4,109 Å. Der kürzeste Abstand zwischen zwei Cobaltatomen (Co2-Co2) aus den benachbarten Schichten ist 4,988 Å. Die Schichten verlaufen parallel zu (10 $\bar{1}$). Tabelle 32 zeigt interatomare Abstände, Koordinationszahlen (CN), effektive Koordinationszahlen (ECoN) und mittlere fiktive Ionenradien (MEFIR) für Na₁₀Co₄O₁₀.

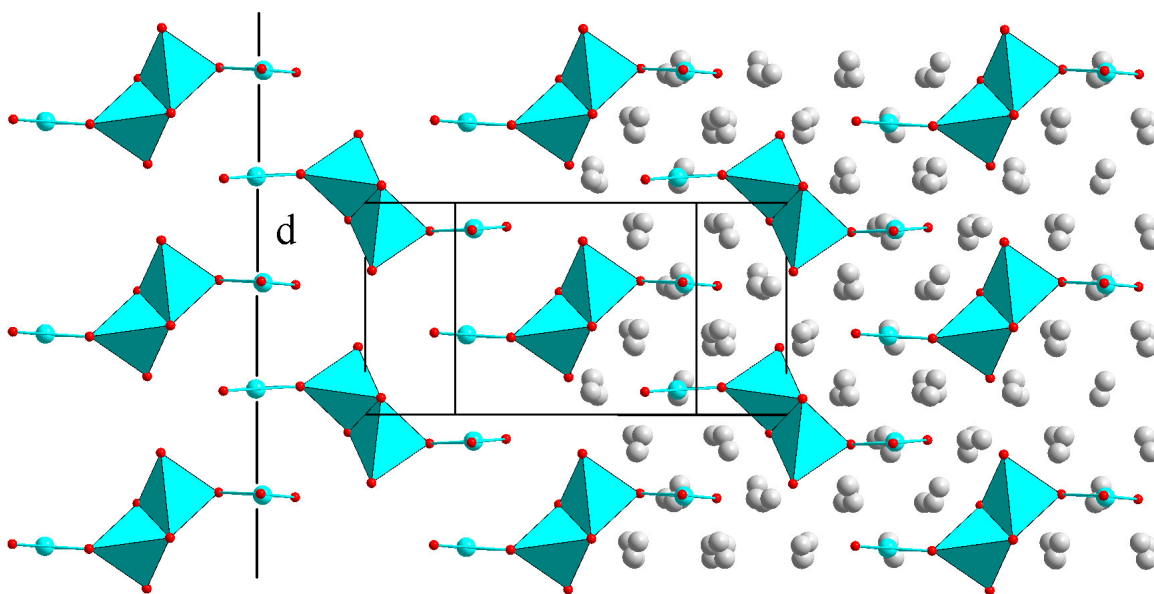


Abb. 43 Packung der Co₄O₁₀¹⁰⁻-Anionen. Blickrichtung entlang [10 $\bar{4}$]. Natriumatome sind nur auf der rechten Seite aufgezeichnet. Gebrochene Linie zeigt einen möglichen Wechselwirkungsweg mit einem Co^{II}-Co^{II}-Abstand d = 4,1 Å (Kap. 3 3.1.3).

Die Natriumatome sind tetraedrisch (Na2, Na3 und Na5), in Form einer trigonalen Bipyramide (Na1) und in Form einer tetragonalen Pyramide (Na4) von Sauerstoff umgeben. Jedes Polyeder um Na⁺ ist mit seinesgleichen über eine gemeinsame Kante verknüpft. Jedes Paar der Na1O₅-Bipyramiden ist über zwei gemeinsame Kanten mit den Paaren von den kantenverknüpften Na2O₄- und Na3O₄-Tetraedern verbunden (Abb. 44a). Die erhaltenen Einheiten bilden Stränge, die parallel zu [010] liegen. Die paarweise kantenverknüpften Polyeder um Na4 und Na5 sind miteinander über eine gemeinsame Kante verknüpft und bilden alternierend „Zick-Zack“-Ketten (Abb. 44b), die ebenfalls parallel zur b-Achse verlaufen. Die Stränge aus den Polyedern um Na1, Na2 und Na3 (Abb. 44a) sind zu Schichten verknüpft. Dabei ist jeder Strang mit zwei um etwa 90° gedrehten Strängen benachbart. Die gebildeten Schichten liegen parallel zu (001) vor und sind durch die Polyederstränge um Na4 und Na5 (Abb. 44b) verbrückt.

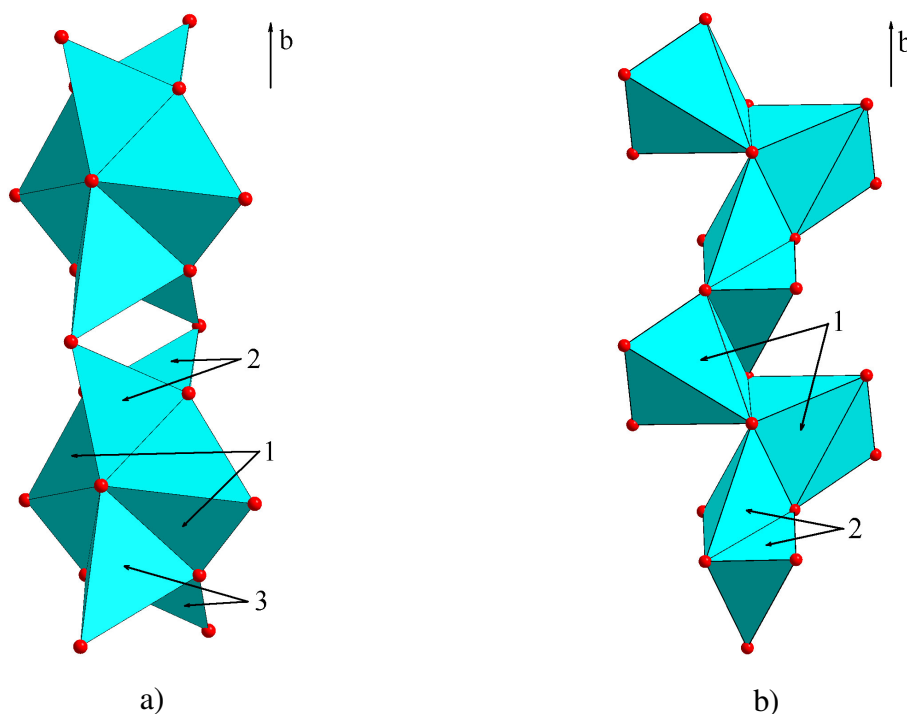


Abb. 44 Teilstrukturen von Na₁₀Co₄O₁₀:

- a) Stränge aus Polyedern um Na1, Na2 und Na3 (1 - kantenverknüpfte trigonale Bipyramiden um Na1; 2 - kantenverknüpfte Tetraeder um Na2; 3 - kantenverknüpfte Tetraeder um Na3);
 b) „Zick-Zack“-Ketten aus Polyedern um Na4 und Na5 (1 - kantenverknüpfte tetragonale Pyramiden um Na 4; - kantenverknüpfte Tetraeder um Na5).

3.1.3 Magnetische Eigenschaften

Die magnetische Suszeptibilität von Na₁₀Co₄O₁₀ (Probenmasse: 48,7 mg) wurde im Temperaturbereich 5-330 K bei verschiedenen Magnetfeldern gemessen. Die erhaltenen Kurven erscheinen oberhalb 35 K feldstärkenunabhängig. Unter 35 K wird die Suszeptibilität

feldstärkeabhängig und für jede Feldstärke spalten sich die zfc- und fc-Daten, was einen ferromagnetisch geordneten Zustand anzeigt. Abb. 45 zeigt die Abhängigkeit χ und $\chi \cdot T$ von der Temperatur bei 1 T. Das magnetische Verhalten von $\text{Na}_{10}\text{Co}_4\text{O}_{10}$ ist äußerst ungewöhnlich. Der $\chi \cdot T$ -Wert ist bei 330 K sehr niedrig (5,4 emu·K/Mol), wird mit fallender Temperatur noch kleiner und steigt scharf bei 40 K an. Man kann die Kurven in zwei verschiedene Temperaturbereiche aufteilen, die den verschiedenen Größenordnungen der Wechselwirkungen entsprechen. Die flach verlaufende $\chi(T)$ -Kurve zwischen 50 und 330 K wird durch die dominante antiferromagnetische Wechselwirkung innerhalb des Clusters bestimmt. Die steile Anstieg und die Spaltung der Suszeptibilitätskurven zeigt eine ferromagnetische Wechselwirkung der nicht verschwundenen magnetischen Momente an. Die Spaltung der zfc- und fc-Kurven bei 38 K ist die Folge der kooperativen Effekte zwischen den Clusters. Das effektive magnetische Moment mit $3,09 \mu_B$ pro Co (300 K) ist sogar niedriger als der „spin-only-Wert“ mit $3,12 \mu_B$, während man für d^6 und d^7 Verbindungen einen stark erhöhten Wert (wegen der Spin-Bahn-Kopplung) erwartet. Der starke antiferromagnetische Austausch zwischen den Spins ist dafür verantwortlich.

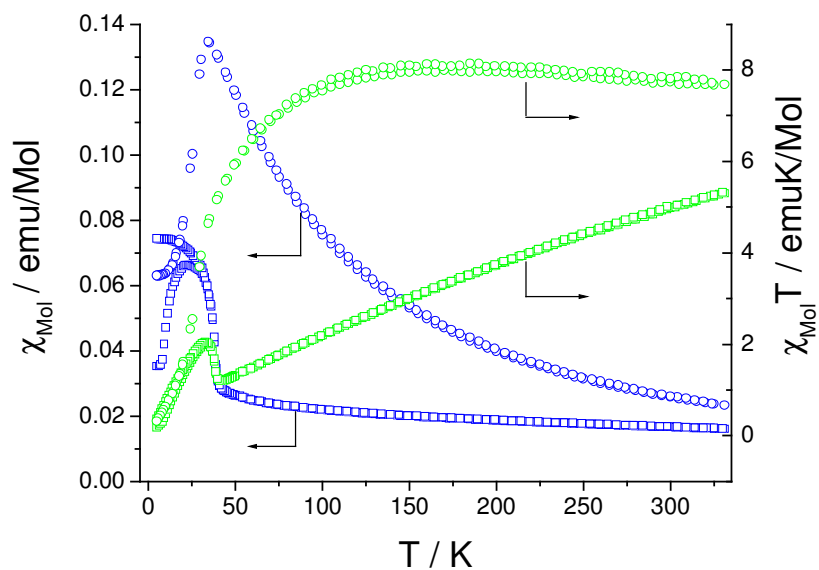


Abb. 45 Vergleich der χ - (in blau) und $\chi \cdot T$ (in grün) für $\text{Na}_{10}\text{Co}_4\text{O}_{10}$ (Quadrat) und $\text{Na}_6\text{Co}_2\text{O}_6$ (Kreise).

Die dominante Kopplung innerhalb des Co_4O_{10} -Clusters (Abb. 42) kann durch den Vergleich der magnetischen Daten mit denen von anderen Verbindungen, die Teile des Clusters als isolierte Ionen enthalten, identifiziert und abgeschätzt werden. Der $\chi \cdot T$ -Wert für Na_4CoO_3 , das Co^{2+} in einer trigonal planaren Umgebung enthält, beträgt etwa $2 \text{ emu} \cdot \text{K} / \text{Mol}$ und ist zwischen 100 und 300 K praktisch temperaturunabhängig [82]. Abb. 45 zeigt ein Vergleich der $\chi \cdot T$ -Werte

von $\text{Na}_{10}\text{Co}_4\text{O}_{10}$ und $\text{Na}_6\text{Co}_2\text{O}_6$ (s. Kap. III 3.4.3). $\text{Na}_6\text{Co}_2\text{O}_6$ enthält in der Struktur Co_2O_6 -Dimere aus zwei kantenverknüpften Co^{3+}O_4 -Tetraedern, die genau dem inneren Teil der Co_4O_{10} -Tetramere entsprechen. Die $\chi \cdot T$ -Werte für $\text{Na}_{10}\text{Co}_4\text{O}_{10}$ und $\text{Na}_6\text{Co}_2\text{O}_6$ sind in der Abb. 45 pro Tetramer bzw. Dimer gegeben. Wie man sieht, haben diese Verbindungen ganz unterschiedliche magnetische Eigenschaften. Der $\chi \cdot T$ -Wert für das Co_2O_6 -Dimer ist signifikant höher und im Bereich von 100-300 K fast temperaturunabhängig. Daraus kann man schließen, dass im Co_4O_{10} -Cluster die Wechselwirkung zwischen den terminalen Co^{2+} -Ionen und den nächsten Co^{3+} -Ionen antiferromagnetisch und dominant ist. Sie reduziert signifikant den $\chi \cdot T$ -Wert von etwa 12 emu·K bis zu 5,4 emu·K pro Tetramer und führt zu dem beobachteten Abfall bis unter 50 K.

Um die Stärke dieser Wechselwirkung abzuschätzen, wurde ein einfaches Modell verwendet. Die magnetische Momente von Co^{2+} und Co^{3+} wurden isotrop mit den Werten $S = 3/2$ bzw. $S = 2$ angenommen. Vernachlässigt man die Co^{3+} - Co^{3+} -Wechselwirkung, so lautet der Heisenberg-Operator:

$$\text{Gl. 20} \quad \hat{H}_{\text{ex}} = -2J(\hat{S}_1 \cdot \hat{S}_2 + \hat{S}_3 \cdot \hat{S}_4)$$

wobei $S_1 = S_4 = 3/2$ und $S_2 = S_3 = 2$. Die Anwendung des Heisenberg-Operators führt wegen $S' = 2 \pm 3/2$ zu den vier Zuständen $S' = 7/2, 5/2, 3/2$ und $1/2$ mit den Energien $E(7/2) = -6J$, $E(5/2) = J$, $E(3/2) = 6J$, $E(1/2) = 9J$, die man mit der Gl. 21 ausrechnen kann.

$$\text{Gl. 21} \quad E(S') = -J[S'(S' + 1) - 2S_1(S_1 + 1) - S_2(S_2 + 1)]$$

Zu Ermittlung der van-Vleck-Gleichung lässt man auf die Zustände $S' = 7/2 \dots 1/2$ den Operator $\hat{H}_{Mz} = -\gamma_e(g_{\text{Co(II)}}\hat{S}_{z(\text{Co(II)})} + g_{\text{Co(III)}}\hat{S}_{z(\text{Co(III)})})$ einwirken. Für jeden Zustand ist der g -Parameter eine lineare Kombination von $g_{\text{Co(II)}}$ und $g_{\text{Co(III)}}$: $g_{S'} = c_1 g_{\text{Co(II)}} + c_2 g_{\text{Co(III)}}$, wobei $c_1 = (1 + c)/2$ und $c_2 = (1 - c)/2$. Diese Koeffizienten können mit der Gl. 22 errechnet werden [99].

$$\text{Gl. 22} \quad c = [S_A(S_A + 1) - S_B(S_B + 1)]/S'(S' + 1), \quad \text{wobei } S_A = 2 \text{ und } S_B = 3/2.$$

Mit $g_{7/2} = (4g_A + 3g_B)/7$, $g_{5/2} = (22g_A + 13g_B)/35$, $g_{3/2} = (4g_A + g_B)/5$ und $g_{1/2} = 2g_A - g_B$, wo $g_A = g_{\text{Co(III)}}$ und $g_B = g_{\text{Co(II)}}$, ergibt sich

$$\text{Gl. 23} \quad \chi_{\text{Mol}} = \frac{N_A \mu_B^2}{2k_B T} \frac{g_{1/2}^2 + 10g_{3/2}^2 e^{3x} + 35g_{5/2}^2 e^{8x} + 84g_{7/2}^2 e^{15x}}{1 + 2e^{3x} + 3e^{8x} + 4e^{15x}}, \quad \text{wobei } x = J/k_B$$

Die Anpassung der $\chi \cdot T$ -Daten mit der Methode der kleinsten Fehlquadrate im Bereich von 100-330 K mit Hilfe von der Gl. 23 ergibt $2J = -71 \text{ cm}^{-1}$, wenn man $g = 2,0$ für alle Ionen annimmt (schwarze Linien in der Abb. 46). Die rote Linien in dieser Abbildung erhält man bei der Freigabe der g -Faktoren als zusätzliche Parameter: $g_1 = g_4 = 1,68$, $g_2 = g_3 = 2,18$ und $2J = -79 \text{ cm}^{-1}$. Die Güte der Anpassung ist bemerkenswert, wenn man die Einfachheit des Modells im Auge behält. Die Anisotropie der magnetischen Momente, die man sowohl für Co^{2+} als auch für Co^{3+} in verzerrter trigonal planarer bzw. tetraedrischer Umgebung erwartet, wirkt nicht signifikant auf die magnetischen Eigenschaften oberhalb 100 K.

Für die dominante Co^{3+} - Co^{2+} -Wechselwirkung ist der Superaustausch über die Sauerstoffionen verantwortlich. Das Co^{3+} -Ion liegt praktisch in der Ebene des Co^{2+}O_3 -Dreieckes (Abb. 42). Dabei beträgt der Co^{3+} -O- Co^{2+} -Winkel 124° . Das Vorzeichen und die Stärke des Austausches ist eine Funktion des Winkels bei dem verbrückenden Sauerstoff. Für 124° ist der Austausch stark antiferromagnetisch. Die Wechselwirkung zwischen den zentralen Co^{3+} -Ionen ist viel schwächer, was dem kleineren Winkel von 92° zugeschrieben werden kann. Dies führt zu der gegenseitigen Kompensation von ferro- und antiferromagnetischen Beiträgen zu J , eine Annahme, die durch die Analyse der magnetischen Eigenschaften von $\text{Na}_6\text{Co}_2\text{O}_6$ bestätigt wird (s. Kap. III 3.4.3).

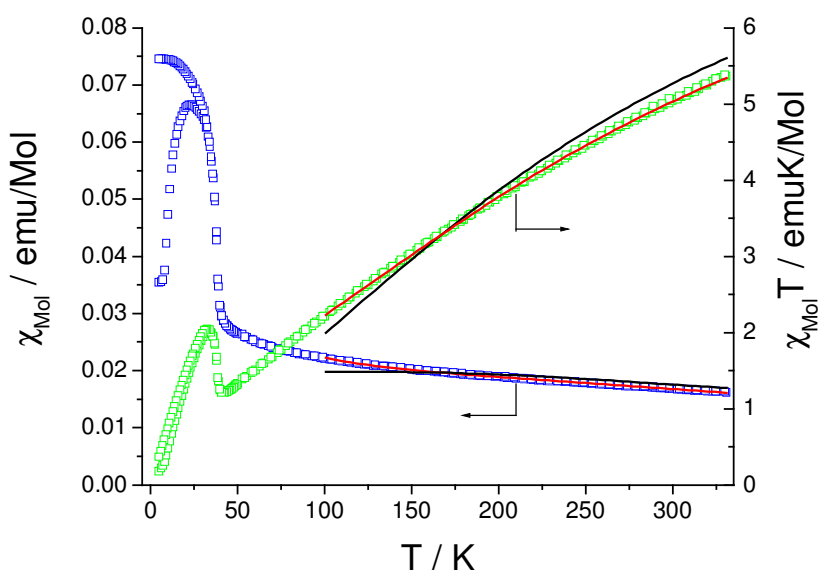


Abb. 46 Magnetische Suszeptibilität von $\text{Na}_{10}\text{Co}_4\text{O}_{10}$ als $\chi(T)$ (in blau) und $\chi \cdot T(T)$ (in grün) bei $B_0 = 1$ T. Die schwarze und rote Linien entsprechen den Anpassungen durch Gl. 23.

Bei 50 K gibt es in $\text{Na}_{10}\text{Co}_4\text{O}_{10}$ zwei stark gekoppelte Co^{3+} - Co^{2+} -Dimere, jedes mit dem Grundzustand $S = 1/2$. Die Kopplung zwischen ihnen ist schwach und kann aus den magnetischen Daten von $\text{Na}_{10}\text{Co}_4\text{O}_{10}$ wegen der bei 38 K stattfindenden ferromagnetischen Ordnung nicht zuverlässig eingeschätzt werden. Dieser kooperative Effekt ist die Folge der Wechselwirkung zwischen den Clustern. Die Analyse der Packung der Co_4O_{10} -Anionen in der Kristallstruktur von $\text{Na}_{10}\text{Co}_4\text{O}_{10}$ (Abb. 43) zeigt ungewöhnlich kurze Co^{2+} - Co^{2+} -Abstände von $4,1 \text{ \AA}$ entlang der b-Achse, die einen möglichen Wechselwirkungsweg aufzeigen könnten. Der Phasenübergang bei 38 K wird auch durch die Messung der Wärmekapazität bestätigt (s. Kap. III 3.1.4).

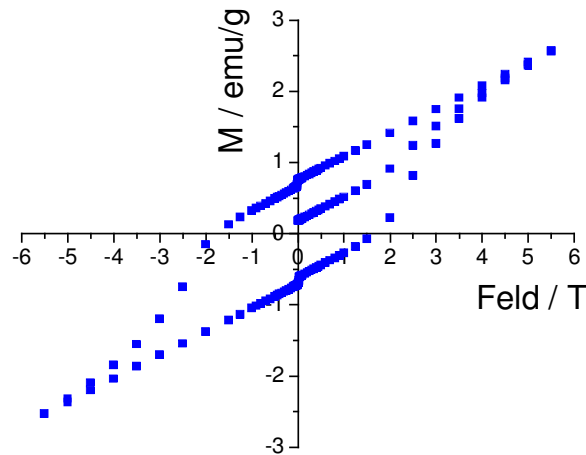


Abb. 47 Magnetisierung (M) von $\text{Na}_{10}\text{Co}_4\text{O}_{10}$ ($T = 4,5 \text{ K}$).

Für die ferromagnetisch geordnete Phase wurde bei 4,5 K die Hysterese aufgenommen (Abb. 47). Bei dieser Temperatur wird die Substanz erst bei 5,5 T magnetisch gesättigt. Bei einem äußeren Magnetfeld von $H = 0$ besitzt die Phase ein magnetisches Moment von 0,5 emu pro Gramm.

3.1.4 Wärmekapazität

Die Wärmekapazität von $\text{Na}_{10}\text{Co}_4\text{O}_{10}$ wurde im Bereich 2-300 K gemessen. Die C_p/T -Kurve (Abb. 48) zeigt ein scharfes Maximum bei 38 K, was einem Phasenübergang entspricht. Wie die magnetischen Daten zeigen, entspricht dieser Übergang einer ferromagnetischen Ausordnung.

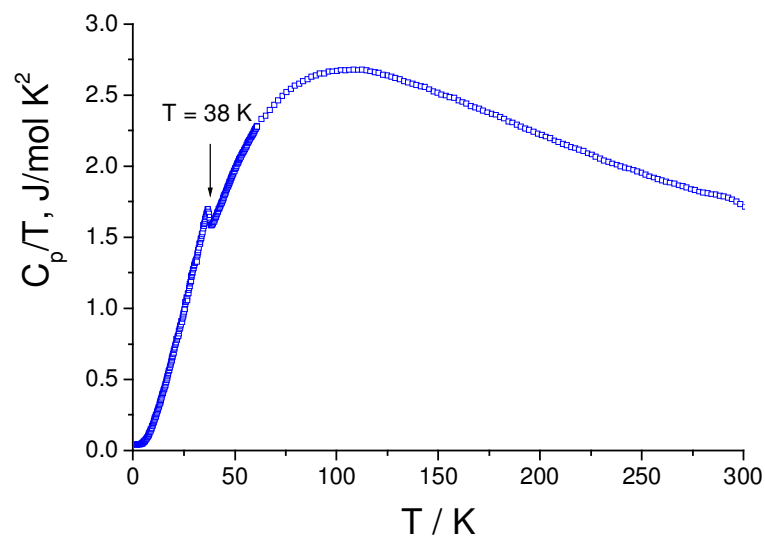
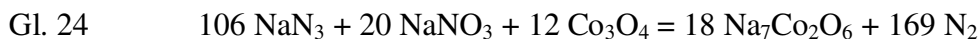


Abb. 48 Spezifische Wärme von $\text{Na}_{10}\text{Co}_4\text{O}_{10}$.

3.2 Na₇Co₂O₆

3.2.1 Darstellung, thermisches Verhalten und Röntgenpulveruntersuchung

Das zweite von den neuen gemischtvalenten Natriumoxocobaltaten wurde über die Azid/Nitrat-Route entsprechend der Gl. 24 erhalten.



Als Ausgangsverbindungen wurden NaN₃ (99,5 %, Sigma-Aldrich), NaNO₃ (99 %, Aldrich) und aktives Co₃O₄ eingesetzt. Das Temperaturprofil war wie folgt: 25→260 °C (100 K/h); 260→380 °C (5 K/h), 380→450 °C (20 K/h). Danach wurde 100 h bei 450 °C getempert. Das erhaltene schwarze, in sehr dünnen Schichten dunkelrote, mikrokristalline Pulver ist luftempfindlich. Einkristalle wurde durch nachfolgendes Tempern des Reaktionsprodukts gewonnen.

Die DTA/TG zeigen, dass die Substanz sich bei 700 °C zersetzt. Als Rückstand konnten nur CoO und NaCoO₂ nachgewiesen werden.

Die Gitterparameter wurden mittels Pulverdiffraktometrie (Mo-K_{α1}-Strahlung) bestimmt und verfeinert (Tabelle 33). Abb. 49 zeigt das gemessene Pulverdiffraktogramm und das aus Einkristalldaten berechnete.

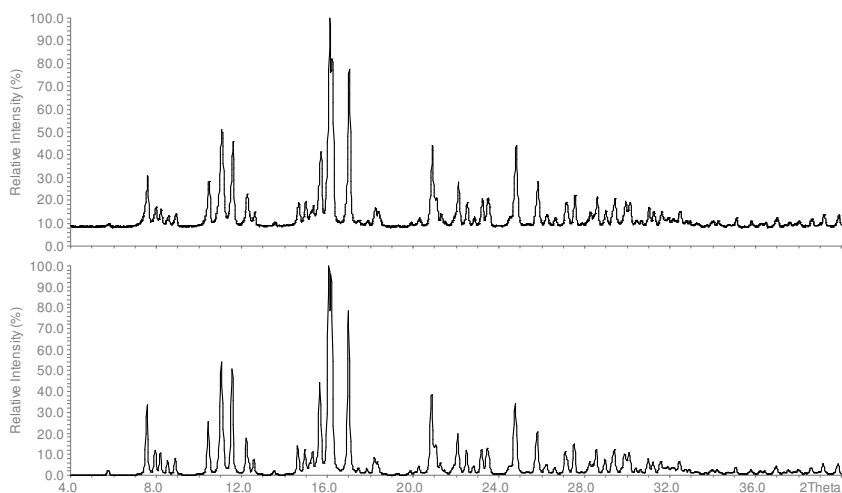


Abb. 49 Gemessenes (oben) und aus Einkristalldaten berechnetes Pulverdiffraktogramm (unten) von Na₇Co₂O₆.

3.2.2 Einkristallstrukturanalyse und Strukturbeschreibung

Die Struktur von Na₇Co₂O₆ wurde aus Einkristalldaten aufgeklärt. Kristallographische Daten, Parameter der Datensammlung (293 K) und Einzelheiten zur Strukturbestimmung sind in Tabelle 33 zusammengestellt. Die Atomkoordinaten und Temperaturfaktoren sind in Tabelle 34 bzw. Tabelle 35 angegeben.

Tabelle 33 Kristallographische Daten und Einzelheiten zur Strukturbestimmung von Na₇Co₂O₆.

<i>Kristallographische Daten</i>	
Kristallsystem	monoklin
Raumgruppe, Z	C2/c (Nr. 15), 4
Gitterparameter (aus Pulverdaten), Å und °	a = 14,5923(5) b = 5,8109(2) c = 10,5803(4) β = 104,979(1)
Molmasse, g/mol	374,8
Molares Volumen, cm ³ /mol	130,43
Röntgenographische Dichte, g/cm ³	2,87
Kristallform, -farbe	unregelmäßig, tiefdunkelrot-schwarz
Kristallgröße, mm ³	0,2 x 0,1 x 0,1
<i>Strukturaufklärung</i>	
Strukturlösung, -verfeinerung	Direkte Methoden, Full-matrix least-squares über F ²
Anzahl der freien Parameter	69
R1 (F _o > 4sigF _o ² /alle Daten)	0,0301 / 0,0351
wR2	0,0718
Wichtungsfaktor	w = 1/(σ ² (F _o ²) + (0,0315·P) ²), P = (max(F _o ² , 0) + 2·F _c ²)/3
Δρ _{min} / ρ _{max} , e ⁻ /Å ³	-0,49 / 0,82
<i>Datensammlung</i>	
Diffraktometer	Bruker AXS, APEX SMART-CCD
Monochromator	Graphit
Röntgenstrahlung λ, Å	Mo-K _α , 0,71073
Messbereich	2Θ < 70,29 -22 < h < 22, -9 < k < 9, -16 < l < 16
Absorptionskorrektur	SADABS [57]
Anzahl der gemessenen Reflexe	6970
Anzahl der symmetrieunabhängigen Reflexe	1841
Absorptionskoeffizient μ, mm ⁻¹	4,16
F(000)	716

Tabelle 34 Atomkoordinaten für Na₇Co₂O₆.

Atom	Lage	x	y	z
Co	8f	0,6238(1)	0,3841(1)	0,0390(1)
Na1	4e	½	0,4282(1)	¼
Na2	8f	0,7239(1)	0,5335(1)	0,3060(1)
Na3	8f	0,4397(1)	0,8633(1)	0,3493(1)
Na4	8f	0,6670(1)	0,9055(1)	0,9053(1)
O1	8f	0,5958(1)	0,2677(2)	0,8764(1)
O2	8f	0,6205(1)	0,2258(2)	0,1872(1)
O3	8f	0,6733(1)	0,6697(2)	0,0803(1)

Tabelle 35 Anisotrope Temperaturfaktoren [\AA^2] für $\text{Na}_7\text{Co}_2\text{O}_6$.

Atom	U_{11}	U_{22}	U_{33}	U_{23}	U_{13}	U_{12}
Co	0,0148(1)	0,0152(1)	0,0112(1)	-0,0006(1)	0,0026(1)	0,0013(1)
Na1	0,0203(5)	0,0188(4)	0,0270(5)	0	0,0060(4)	0
Na2	0,0248(4)	0,0274(4)	0,0197(4)	-0,0032(3)	0,0067(3)	-0,0048(3)
Na3	0,0185(3)	0,0193(3)	0,0217(3)	0,0017(3)	0,0075(3)	0,0014(2)
Na4	0,0211(3)	0,0192(3)	0,0152(3)	0,0009(2)	0,0046(3)	0,0031(2)
O1	0,0190(5)	0,0189(5)	0,0140(5)	-0,0017(4)	0,0033(4)	0,0019(4)
O2	0,0257(6)	0,0152(5)	0,0152(5)	0,0021(4)	0,0075(4)	-0,0007(4)
O3	0,0215(6)	0,0174(5)	0,0222(6)	0,0036(4)	0,0097(5)	0,0007(4)

Tabelle 36 Interatomare Abstände [\AA], CN, ECoN und MEFIR [\AA] für $\text{Na}_7\text{Co}_2\text{O}_6$.

Atom	O1	O2	O3	CN	ECoN	MEFIR
Co	1,793	1,828	1,816	3	3,0	0,40
Na1	2 x 2,427	2 x 2,348		4	4,0	0,96
Na2	2,469	2,463	2,440	5	4,8	1,06
		2,513	2,687			
Na3	2,347	2,275	2,273	4	3,9	0,89
	2,429					
Na4	2,330	2,356	2,284	4	4,0	0,90
			2,336			
CN	6	6	6			
ECoN	5,9	6,0	5,8			
MEFIR	1,44	1,42	1,42			

Nach der Einkristallstrukturanalyse ist die Struktur von $\text{Na}_7\text{Co}_2\text{O}_6$ aus Natriumionen und voneinander isolierten CoO_3 -Anionen aufgebaut. Die Oxidationszahlen für Co in $\text{Na}_7\text{Co}_2\text{O}_6$ lassen sich nicht so leicht zuordnen wie im Fall von $\text{Na}_{10}\text{Co}_4\text{O}_{10}$ (s. Kap. III 3.2.2) oder $\text{Na}_9\text{Co}_2\text{O}_7$ (s. Kap. III 3.3.2). Die Zusammensetzung $\text{Na}_7\text{Co}_2\text{O}_6$ fordert für Co die mittlere Oxidationsstufe +2,5. Die beobachteten isolierten CoO_3 -Dreiecke lassen allerdings eher auf Co in der Oxidationsstufe +2 schließen (s. Kap. III 3). Die völlig normalen Temperaturfaktoren von Sauerstoff (Tabelle 35) weisen darauf hin, dass die Co-O-Abstände nicht signifikant streuen, etwa als Folge Ladungsunordnung $\text{Co}^{2+}/\text{Co}^{3+}$ auf derselben kristallographischen Lage. An dem Beispiel von $\text{Rb}_3\text{Cu}_{0,5}\text{Ag}_{0,5}\text{O}_2$ (s. Kap. III 5.2) wurde allerdings gezeigt, dass sogar ein ziemlich großer Unterschied in Abständen (0,2 \AA) für die statistisch verteilten Münzmetall nicht unbedingt die erhöhten Temperaturfaktoren hervorruft. Die niedrigen R-Werte (Tabelle 33) und die gute Übereinstimmung von berechnetem und gemessenem Pulverdiffraktogramm (Abb. 49) bestätigen die Richtigkeit der Strukturlösung. Interatomare Abstände, Koordinationszahlen (CN), effektive Koordinationszahlen (ECoN) und mittlere fiktive Ionenradien (MEFIR) für $\text{Na}_7\text{Co}_2\text{O}_6$ sind in Tabelle 36 zusammengestellt. Ein Vergleich der Co-O-Abstände mit denen bekannter Alkalioxocobaltate mit zweiwertigem, trigonal-planar koordiniertem Cobalt ist in Tabelle 37 angegeben. Der mittlere Co-O-Abstand in $\text{Na}_7\text{Co}_2\text{O}_6$ ist lediglich etwas kürzer als in allen anderen

Alkalioxocobaltaten. Ein Vergleich mit dreiwertigem Cobalt kann nicht vorgenommen werden, weil keine Verbindung mit trigonal-planar koordiniertem, dreiwertigem Cobalt bekannt ist. Die nach dem „bond-length-bond-strength“-Konzept berechneten Valenzsummen betragen ca. 2,2 für Co (Tabelle 38). Deutlich weniger, als die Oxidationsstufe +2,5 erfordert. Wie die Messungen der elektrischen Leitfähigkeit zeigen (s. Kap. III 3.2.4), sind die Elektronen in der Verbindung lokalisiert.

Aufgrund der durchgeführten physikalischen Untersuchungen kann nur ein nicht widersprüchliches Modell für die Ladungsverteilung für Cobaltionen in $\text{Na}_7\text{Co}_2\text{O}_6$ vorgeschlagen werden. Co^{II} - und Co^{III} -Ionen sind statistisch auf einer Lage von Co in der Struktur verteilt. Die geringen Unterschiede zwischen den Co^{II} -O- und Co^{III} -O-Bindungslängen verschwinden in den erhaltenen Temperaturfaktoren von Sauerstoff.

Tabelle 37 Vergleich der mittleren Co-O-Abstände in Alkalioxocobaltaten mit zweiwertigem trigonal-planar koordiniertem Cobalt.

$\text{Na}_7\text{Co}_2\text{O}_6$	Na_4CoO_3 K_4CoO_3 $\text{Na}_7\text{RbCo}_2\text{O}_6$	$\text{Na}_4\text{K}_2\text{Co}_2\text{O}_5$ $\text{Na}_4\text{Rb}_2\text{Co}_2\text{O}_5$ $\text{K}_4\text{Rb}_2\text{Co}_2\text{O}_5$ $\text{K}_6\text{Co}_2\text{O}_5$	$\text{Na}_{10}\text{Co}_4\text{O}_9$ $\text{K}_{10}\text{Co}_4\text{O}_9$	K_2CoO_2
Isolierte Dreiecke	Isolierte Dreiecke	Zwei eckenverknüpfte Dreiecke	Vier eckenverknüpfte Dreiecke	Zwei kantenverknüpfte Dreiecke
1,813	1,867 1,830 1,830	1,820 1,837 1,850 1,839	1,863 1,852	1,858

Tabelle 38 Valenzsummen in $\text{Na}_7\text{Co}_2\text{O}_6$ nach dem „bond-length-bond-strength“-Konzept.

	Co(II)				Co(III)			
	O1	O2	O3	Valenz ¹⁾ (Kation)	O1	O2	O3	Valenz ²⁾ (Kation)
Co	0,7582	0,6905	0,7127	2,1614	0,7748	0,7056	0,7283	2,2087
Na1	0,1830	0,2267		0,8194	0,1830	0,2267		0,8194
	0,1830	0,2267			0,1830	0,2267		
Na2	0,1635	0,1662	0,1766	0,7417	0,1635	0,1662	0,1766	0,7417
		0,1450	0,0904			0,1450	0,0904	
Na3	0,2278	0,2761	0,2775	0,9631	0,2278	0,2761	0,2775	0,9631
	0,1817				0,1817			
Na4	0,2376	0,2218	0,2690	0,9630	0,2376	0,2218	0,2690	0,9630
			0,2346				0,2346	
Valenz (Anion)	1,7518	1,7263	1,7608		1,7684	1,7414	1,7764	

¹⁾ Oxidationsstufe +II für Cobalt angenommen;

²⁾ Oxidationsstufe +III für Cobalt angenommen.

Na1, Na3 und Na4 sind tetraedrisch von Sauerstoff koordiniert. Na2 ist von fünf Sauerstoffatomen in Form einer verzerrten tetragonalen Pyramide umgeben. Die Koordinationspolyeder um Na⁺ und die CoO₃-Dreiecke bilden Ketten, die parallel zu [102] verlaufen. Es ist folgende Reihenfolge realisiert: Na3-Na4-Na2-Co-Na1. Dabei wiederholt sich dieses Motiv in umgekehrter Reihenfolge, wobei das Polyeder um Na1 als verknüpft Element dient. Die erhaltenen Ketten sind zu Schichten verknüpft (Abb. 50). Jede Kette ist mit zwei ihresgleichen, welche um Vektor ($\bar{1}/2, 0, 1$) verschoben sind, verknüpft. Die gebildeten Schichten sind parallel zu (201) gestapelt.

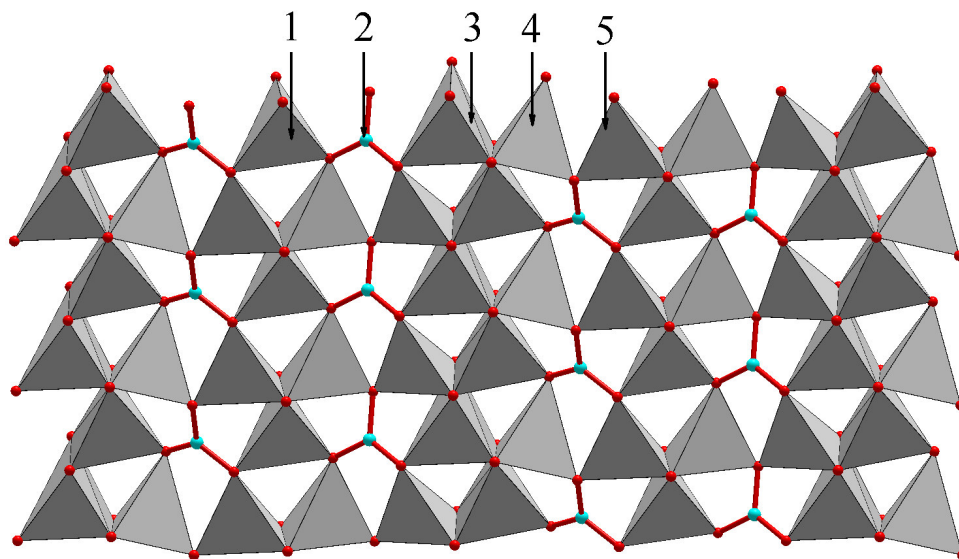


Abb. 50 Struktur der Schicht in Na₇Co₂O₆: 1 - Na1O₄-Tetraeder, 2 - CoO₃-Dreieck, 3 - tetragonale Na2O₅-Pyramide, 4 - Na4O₄-Tetraeder, 5 - Na3O₄-Tetraeder (Blickrichtung [201]).

3.2.3 Magnetische Eigenschaften

Die magnetische Suszeptibilität von Na₇Co₂O₆ (Probenmasse: 39,2 mg) wurde im Temperaturbereich 5-330 K bei verschiedenen Magnetfeldern gemessen (Abb. 51). Bis 75 K entspricht die Kurve gut dem Curie-Weiss-Gesetz. Die Anpassung wurde mit einer van-Vleck-Gleichung (modifiziert für zwei verschiedene unabhängige magnetische Zentren) durchgeführt:

$$\text{Gl. 25} \quad \chi_{proCo} = \frac{N_A \mu_B^2 g^2}{6k_B (T - \Theta)} (S_1(S_1 + 1) + S_2(S_2 + 1))$$

mit $S_1 = 2$ (Co³⁺) und $S_2 = 3/2$ (Co²⁺). Beim Fitten wurden g und Θ freigegeben. In diesem Fall kann man nur einen für beide magnetische Zentren gemeinsamen g -Faktor verfeinern, weil zwei unabhängige g -Faktoren miteinander korreliert wären. Das scheint allerdings hier auch vernünftig zu sein, weil nur ein Typ der magnetischen Zentren (im Sinne der Kristallstruktur) vorhanden ist. Die Anpassung der Daten im Bereich 75-330 K (Abb. 51) ergibt folgende Werte: $g = 2,09$

(entspricht $\mu = 3,26 \mu_B$ pro Co, $\mu_{\text{spin only}} = 3,12 \mu_B$), $\Theta = -42$ K. Das erfolgreiche Beschreiben der magnetische Daten in diesem Modell spricht auch dafür, dass es in der Verbindung Co^{2+} - und Co^{3+} -Ionen im Verhältnis 1:1 gibt, oder mit anderen Worten, dass sieben ungepaarte Elektronen pro Mol vorhanden sind. Der erhaltene g-Faktor (2,09) stimmt gut mit dem in $\text{Na}_9\text{Co}_2\text{O}_7$ (2,07), das auch Co^{3+} - und Co^{2+} -Ionen als unabhängige Zentren in gleichen Mengen enthält und deren magnetische Daten sich durch dieselbe Gleichung anpassen ließen (s. Kap. III 3.3.3). Die negative paramagnetische Curie-Temperatur Θ zeigt die vorhandene langreichweitige dreidimensionale Wechselwirkung zwischen den Cobaltionen an. Mit fallender Temperatur wird sie immer stärker und bei 25 K findet eine antiferromagnetische Ausordnung statt.

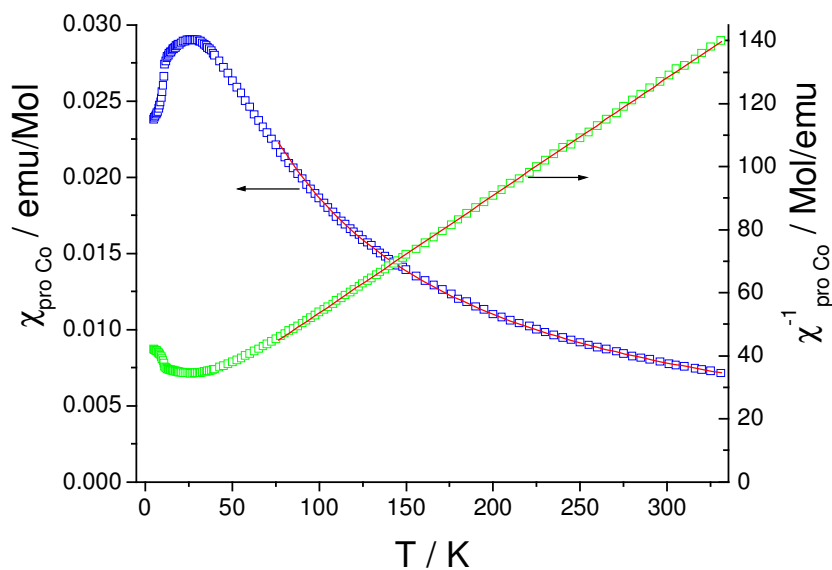


Abb. 51 Magnetische Suszeptibilität (in blau), inverse magnetische Suszeptibilität (in grün) und Anpassung mit der Gl. 25 von $\text{Na}_7\text{Co}_2\text{O}_6$.

3.2.4 Elektrische Eigenschaften

Die Frage nach der Lokalisierung der Elektronen (s. Kap. III 3.2.2) kann mit der Messung der Leitfähigkeit geklärt werden. Würde Cobalt in der Oxidationsstufe III vorliegen also gemäß $\text{Na}_7\text{Co}_2^{\text{III}}\text{O}_6$, so müßte die Verbindung metallische Leitfähigkeit aufweisen. Wie die Messungen der Leitfähigkeit von $\text{Na}_7\text{Co}_2\text{O}_6$ gezeigt haben (Abb. 52), kann diese Verbindung als Halbleiter mit $E_a = 47,7$ kJ/mol (0,495 eV) eingestuft werden. Daraus folgt, dass die Elektronen in der Struktur lokalisiert sind. Wie die Inpedanz-Messungen zeigen, ist der ionische Anteil an der gesamten Leitfähigkeit vernachlässigbar.

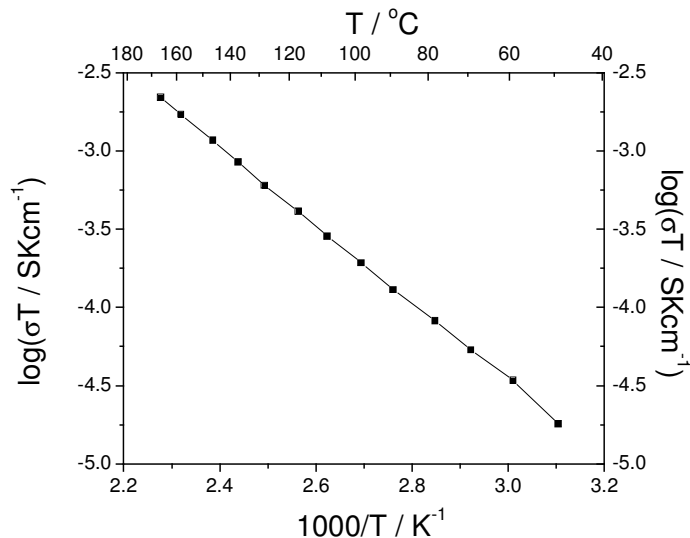
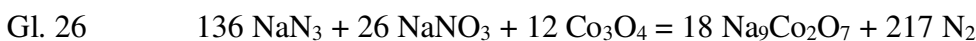


Abb. 52 Arrhenius-Darstellung der elektrischen Leitfähigkeit von $\text{Na}_7\text{Co}_2\text{O}_6$.

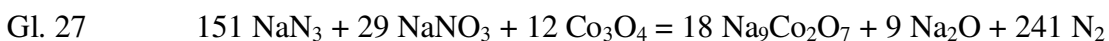
3.3 $\text{Na}_9\text{Co}_2\text{O}_7$

3.3.1 Darstellung, thermisches Verhalten und Röntgenpulveruntersuchung

Das neue Natriumoxocobaltat $\text{Na}_9\text{Co}_2\text{O}_7$ wurde über die Azid/Nitrat-Route aus NaN_3 (99,5 %, Sigma-Aldrich), NaNO_3 (99 %, Aldrich) und aktivem Co_3O_4 nach der Gl. 26 dargestellt.



Das folgende Temperaturprofil wurde ausgewählt: 25→260 °C (100 K/h); 260→380 °C (5 K/h), 380→450 °C (20 K/h). Dann wurde 100 h bei 450 °C getempert. Man erhält ein orange-rotes, mikrokristallines, sehr luftempfindliches Pulver. Da das Tempern des Reaktionsproduktes über einen längeren Zeitraum zum Verlust der Alkalimetallkomponente und damit zu beträchtlichen Änderungen in der Phasenzusammensetzung der Proben führte, wurde zum Kristallwachstum (500 °C, 2000 h) ein $\text{Na}_2\text{O}/\text{Na}_9\text{Co}_2\text{O}_7$ -Gemenge (im Molverhältnis 1:2) eingesetzt. Dieses wurde nach der Gl. 27 dargestellt.



Die DTA/TG zeigen, dass die Substanz bei etwa 620 °C zerfällt. Als Rückstand bleibt hauptsächlich $\text{Na}_7\text{Co}_2\text{O}_6$ zurück. Weitere, in kleinen Mengen anwesende Zersetzungsprodukte konnten nicht identifiziert werden.

Das Pulverdiffraktogramm von $\text{Na}_9\text{Co}_2\text{O}_7$ wurde auf einem Diffraktometer mit $\text{Mo-}K_{\alpha 1}$ -Strahlung im 2θ Bereich von 2-40° aufgenommen. Die erhaltenen Reflexe konnten

orthorhombisch mit Gitterkonstanten $a = 9,5477(6) \text{ \AA}$, $b = 9,9040(6) \text{ \AA}$, $c = 10,1919(7) \text{ \AA}$ indiziert werden. In Abb. 53 ist das gemessene und aus Einkristalldaten berechnete Pulverdiffraktogramm von $\text{Na}_9\text{Co}_2\text{O}_7$ dargestellt.

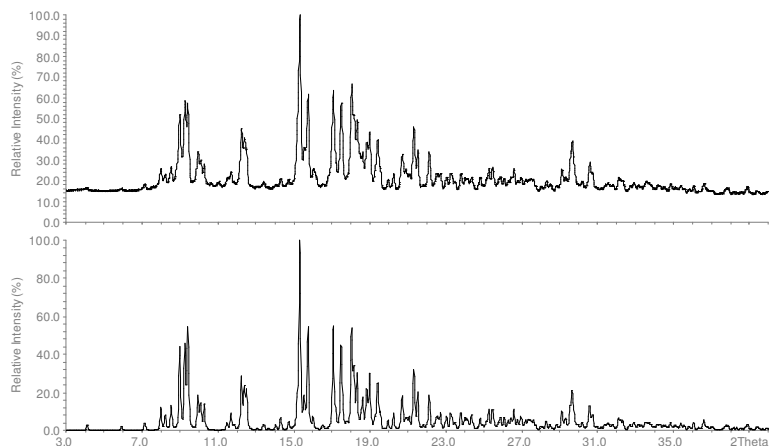


Abb. 53 Gemessenes (oben) und aus Einkristalldaten berechnetes Pulverdiffraktogramm (unten) von $\text{Na}_9\text{Co}_2\text{O}_7$.

3.3.2 Einkristallstrukturanalyse und Strukturbeschreibung

Die Kristallstruktur von $\text{Na}_9\text{Co}_2\text{O}_7$ wurde aus Einkristalldaten aufgeklärt. Die kristallographischen Daten, Einzelheiten zur Strukturbestimmung und Parameter der Datensammlung (293 K) sind in Tabelle 39 zusammengefasst. Atomkoordinaten und Temperaturfaktoren sind in Tabelle 40 bzw. Tabelle 41 angegeben.

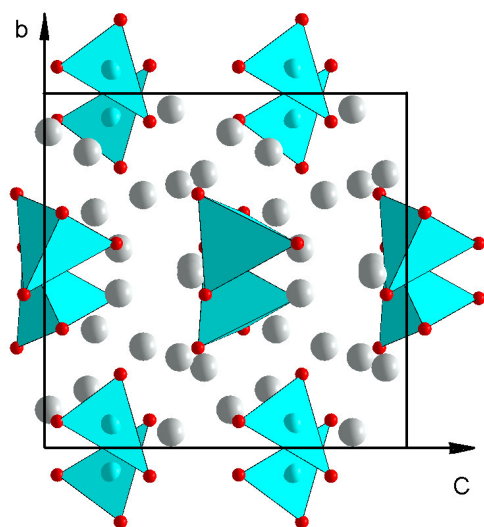


Abb. 54 Projektion der Kristallstruktur von $\text{Na}_9\text{Co}_2\text{O}_7$ auf (100).

Tabelle 39 Kristallographische Daten und Einzelheiten zur Strukturbestimmung von Na₉Co₂O₇.

<i>Kristallographische Daten</i>	
Kristallsystem	orthorhombisch
Raumgruppe, Z	<i>Pca</i> 2 ₁ (Nr. 29), 4
Gitterkonstanten (aus Pulverdaten), Å und °	a = 9,5477(6) b = 9,9040(6) c = 10,1919(7)
Molmasse, g/mol	436,77
Röntgenographische Dichte, g/cm ³	2,99
Kristallform, -farbe	unregelmäßig, orange-rot
Kristallgröße, mm ³	0,2 x 0,15 x 0,05
<i>Strukturaufklärung</i>	
Strukturlösung, -verfeinerung	Direkte Methoden, Full-matrix least-squares über F ²
Anzahl der freien Parameter	164
R1 (F _o > 4σ(F _o ²) / all)	0,0462 / 0,0523
wR2	0,1232
Wichtungsfaktor w	w = 1/(σ ² (F _o ²) + (0,0726·P) ² + 0,92·P), P = (max(F _o ² , 0) + 2·F _c ²)/3
Δρ _{min} / ρ _{max} , e ⁻ /Å ³	-0,92 / 2,36
<i>Datensammlung</i>	
Diffraktometer	Bruker AXS, APEX SMART-CCD
Monochromator	Graphit
Röntgenstrahlung λ, Å	Mo-K _α , 0,71073
Meßbereich	2θ < 70,61 -15 < h < 15, -15 < k < 16, -16 < l < 16
Absorptionskorrektur	SADABS [57]
Anzahl der gemessenen Reflexe	15595
Anzahl der symmetrieunabhängigen Reflexe	4103
Absorptionskoeffizient μ, mm ⁻¹	3,83
F(000)	836

Nach der Einkristallstrukturanalyse gibt es in Na₉Co₂O₇ zwei kristallographisch verschiedene Cobaltatome. Co2 ist trigonal planar und Co1 tetraedrisch von Sauerstoff umgeben. Aufgrund dieser charakteristischen Umgebungen kann man Co2 die Oxidationsstufe +2 zuschreiben und Co1 +3. Für die entsprechenden Oxidationsstufen charakteristische Co-O-Abstände (Tabelle 42) bestätigen diese Ladungsverteilung. Die Co2O₃-Dreiecke und Co1O₄-Tetraeder, die in gleichen Mächtigkeiten vorhanden sind, liegen isoliert vor. Abb. 54 zeigt eine Projektion der Kristallstruktur von Na₉Co₂O₇. Neun kristallographisch unterschiedliche Natriumkationen komplettieren die Struktur. Die Koordinationszahlen von Na⁺ variieren zwischen 3 und 6 (Tabelle 42). Man findet typische interatomare Na-O-Abstände von 2,29-2,81 Å. Darunter fällt ein etwas kürzerer Na9-O4-Abstand (2,243 Å) auf. Ähnlich kurze Abstände trifft man jedoch

auch in einigen anderen Natriumcobaltaten (z.B. in Na_4CoO_3 [80-82], $\text{Na}_{10}\text{Co}_4\text{O}_9$ [83], Na_5CoO_4 [93], Na_4CoO_4 [2]). $\text{Na}_9\text{Co}_2\text{O}_7$ kristallisiert isotyp zu $\text{Na}_9\text{Fe}_2\text{O}_7$ [100].

Tabelle 40 Atomkoordinaten für $\text{Na}_9\text{Co}_2\text{O}_7$.

Atom	Lage	x	y	z
Co1	4a	0,15829(4)	0,40080(4)	0,97313(5)
Co2	4a	0,18646(5)	0,93142(5)	0,81448(6)
Na1	4a	0,0865(2)	0,5102(2)	0,5946(2)
Na2	4a	0,2709(2)	0,2864(2)	0,7271(2)
Na3	4a	0,0606(2)	0,6649(2)	0,8603(2)
Na4	4a	0,0177(2)	0,1647(2)	0,8807(2)
Na5	4a	0,1545(2)	0,5633(2)	0,2941(2)
Na6	4a	0,2131(2)	0,7726(2)	0,5588(2)
Na7	4a	0,9869(2)	0,2562(2)	0,6274(2)
Na8	4a	0,1635(3)	0,1084(2)	0,4870(3)
Na9	4a	0,0752(2)	0,0450(2)	0,1503(2)
O1	4a	0,0426(3)	0,2828(3)	0,0763(3)
O2	4a	0,3400(3)	0,3363(3)	0,9510(3)
O3	4a	0,3008(4)	0,7918(4)	0,7900(4)
O4	4a	0,0797(5)	0,9244(5)	0,9641(5)
O5	4a	0,1627(4)	0,0791(3)	0,7095(4)
O6	4a	0,1692(3)	0,5667(3)	0,0565(3)
O7	4a	0,0888(3)	0,4227(3)	0,8021(3)

Tabelle 41 Anisotrope Temperaturfaktoren [\AA^2] für $\text{Na}_9\text{Co}_2\text{O}_7$.

Atom	U_{11}	U_{22}	U_{33}	U_{12}	U_{13}	U_{23}
Co1	0,0146(2)	0,0154(2)	0,0161(2)	0,0000(1)	0,0002(2)	0,0003(2)
Co2	0,0211(2)	0,0157(2)	0,0250(2)	-0,0012(2)	-0,0054(2)	-0,0006(2)
Na1	0,0212(7)	0,0346(9)	0,0189(7)	0,0076(6)	-0,0004(6)	0,0026(6)
Na2	0,0241(8)	0,0285(7)	0,0241(7)	0,0003(6)	0,0025(6)	-0,0019(7)
Na3	0,0246(7)	0,0232(8)	0,0352(9)	-0,0002(6)	0,0056(6)	0,0021(6)
Na4	0,0286(9)	0,0339(10)	0,0416(11)	-0,0018(7)	-0,0023(8)	-0,0104(8)
Na5	0,0253(8)	0,0263(8)	0,0331(11)	-0,0003(6)	-0,0003(6)	0,0022(7)
Na6	0,0443(12)	0,0308(9)	0,0359(9)	0,0096(8)	0,0034(9)	-0,0004(8)
Na7	0,0350(10)	0,0378(11)	0,0415(12)	0,0013(8)	0,0000(9)	0,0017(8)
Na8	0,0622(14)	0,0296(10)	0,0371(13)	-0,0056(9)	-0,0018(11)	-0,0020(9)
Na9	0,0339(10)	0,0399(11)	0,0416(11)	-0,0049(8)	0,0045(9)	-0,0029(9)
O1	0,0217(12)	0,0169(11)	0,0267(13)	-0,0030(9)	0,0002(10)	0,0052(9)
O2	0,0140(10)	0,0247(12)	0,0348(18)	0,0024(9)	-0,0017(9)	-0,0063(11)
O3	0,0345(17)	0,0320(16)	0,0450(20)	0,0148(13)	-0,0091(14)	-0,0086(14)
O4	0,0570(30)	0,0570(20)	0,0350(20)	0,0163(18)	0,0190(20)	0,0072(19)
O5	0,0470(20)	0,0195(13)	0,0337(17)	0,0007(12)	0,0108(15)	0,0078(12)
O6	0,0201(12)	0,0179(12)	0,0285(13)	0,0007(8)	-0,0017(10)	-0,0049(10)
O7	0,0236(12)	0,0282(12)	0,0175(12)	0,0057(9)	-0,0041(10)	-0,0006(10)

Tabelle 42 Interatomare Abstände [\AA], CN, ECoN und MEFIR [\AA] für $\text{Na}_9\text{Co}_2\text{O}_7$.

Atom	O1	O2	O3	O4	O5	O6	O7	CN	ECoN	MEFIR
Co1	1,922	1,862				1,853	1,878	4	4,0	0,46
Co2			1,780	1,836	1,826			3	3,0	0,39
Na1	2,400	2,366				2,430	2,286	5	4,7	0,93
						2,587				
Na2	2,353	2,427			2,305		2,330	4	4,0	0,92
Na3		2,300	2,712	2,785		2,454	2,485	5	4,3	0,97
Na4	2,323		2,309	2,596	2,384		2,762	5	4,2	0,94
Na5		2,758	2,303			2,426	2,328	5	3,9	0,94
							2,820			
Na6	2,509		2,508	2,665		2,329		5	4,5	1,00
			2,749							
Na7		2,568	2,476	2,525	2,568	2,412	2,614	6	5,9	1,06
Na8		2,287		2,356	2,287			3	3,0	0,90
Na9	2,492			2,243	2,596			4	3,5	0,92
					2,652					
CN	6	7	7	7	7	7	8			
ECoN	5,9	6,4	5,9	6,2	6,1	6,6	6,7			
MEFIR	1,46	1,44	1,45	1,48	1,45	1,45	1,45			

3.3.3 Magnetische Eigenschaften

Die magnetische Suszeptibilität von $\text{Na}_9\text{Co}_2\text{O}_7$ wurde im Temperaturbereich 5-330 K bei verschiedenen Feldstärken gemessen. Bis 30 K zeigt die Substanz ein Curie-Weiss-Verhalten (Abb. 55). Die Anpassung der Daten mit der Gl. 25 (s. 74) im Bereich 30-330 K ergibt folgende Werte für die freigegebenen Parameter: $g = 2,07$ (entspricht $\mu = 3,23 \mu_B$ pro Co, $\mu_{\text{spin only}}: 3,12 \mu_B$), $\Theta = -6$ K. Der für beide Cobaltionen gleichgesetzte g -Faktor stimmt gut mit dem vergleichbarer Vertreter (z.B. $g = 2,09$ in $\text{Na}_7\text{Co}_2\text{O}_6$ (s. Kap. III 3.2.3)) überein. Die negative paramagnetische Curie-Temperatur Θ spricht für die schwache antiferromagnetische Wechselwirkung. Bei 20 K findet eine ferromagnetische Ordnung statt. Auf den ersten Blick ist dies widersprüchlich. Allerdings kann man es leicht verstehen, wenn man bemerkt, dass die Verbindung zwei unabhängige magnetische Gitter (Co^{II} - und Co^{III} -Zentren) in sich enthält. Die Zentren können mit einander antiferromagnetisch wechselwirken (negative Θ), aber im geordneten Zustand können sich diese zwei Gitter gegenseitig nicht kompensieren (ferromagnetischer Zustand), weil die Spinnomente unterschiedlich sind. Alles das deutet auf einen Ferrimagnetismus als geordneten Zustand hin. Prinzipiell ist die Situation gleich mit der in $\text{Na}_{10}\text{Co}_4\text{O}_{10}$ (starke antiferromagnetische Wechselwirkung bei hohen Temperaturen, ferromagnetische Ordnung bei niedrigen Temperaturen).

Der Spaltung der Suszeptibilitätskurven für zfc- und zf-Daten im ferromagnetischen Zustand (unter 20 K) wird nur bei Feldstärken unter 0,1 T beobachtet (Abb. 56). Das bedeutet, dass sich die ferromagnetische Phase als weichmagnetisch beschreiben lässt.

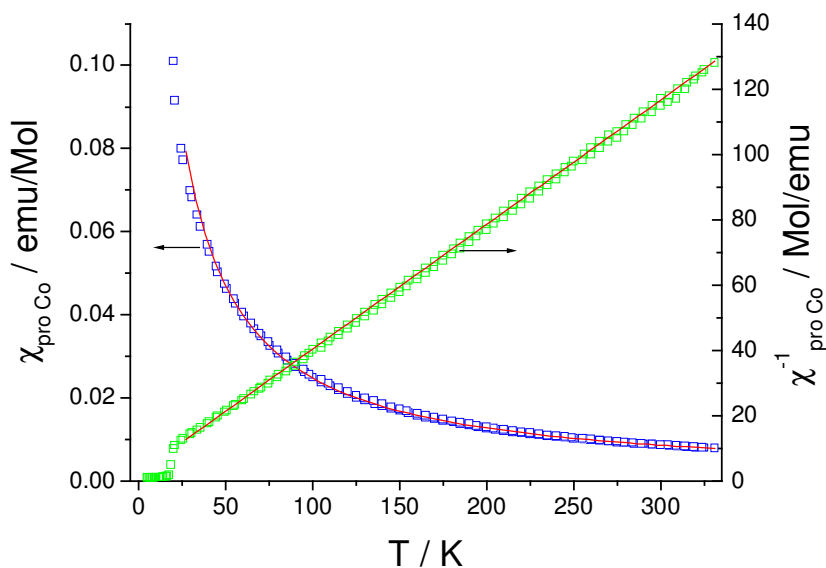


Abb. 55 Magnetische Suszeptibilität (in blau), inverse magnetische Suszeptibilität (in grün) und Anpassung nach Gl. 25 von $\text{Na}_9\text{Co}_2\text{O}_7$ ($B_0 = 0,1 \text{ T}$).

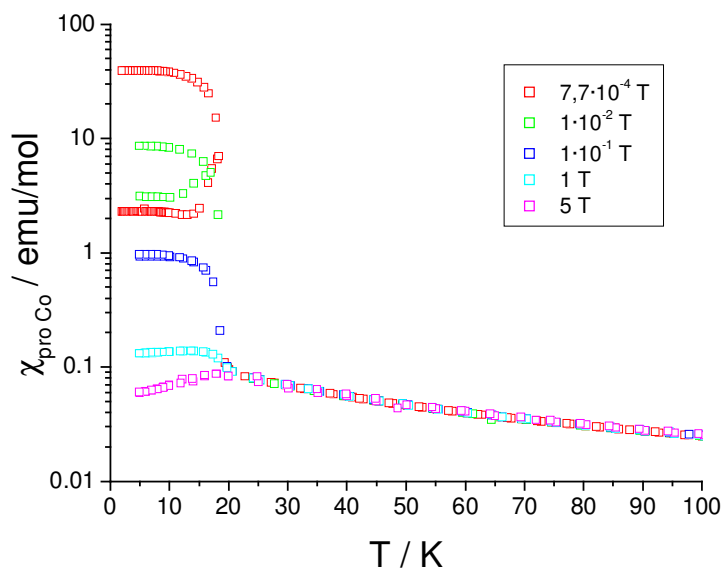


Abb. 56 Magnetische Suszeptibilität von $\text{Na}_9\text{Co}_2\text{O}_7$ im Tieftemperaturbereich bei verschiedenen Feldstärken. Die unteren Zweige der Suszeptibilitäten bei $7,7 \cdot 10^{-4} \text{ T}$ und $1 \cdot 10^{-2}$ entsprechen den zfc-Daten, bei höheren Feldstärken sind die zfc und fc-Daten identisch.

3.4 Na₆Co₂O₆

Die Strukturchemie der Alkalioxocobaltate mit dreiwertigem Cobalt ist nicht sehr reich an verschiedenen Verknüpfungstypen. Beim ersten Typ sind Oktaeder über Flächen zu Schichten verknüpft. Der zweite Typ besteht aus Tetraedern, welche isoliert vorliegen oder über Ecken zu einer Netzstruktur verknüpft sind. Eine Ausnahme bildet hierbei KCoO₂ [9], das Cobalt quadratisch pyramidal durch Sauerstoff koordiniert erhält. Mit der Synthese von Na₆Co₂O₆ wurde eine Verbindung mit einem neuen Verknüpfungstyp dargestellt.

3.4.1 Darstellung, thermisches Verhalten und Röntgenpulveruntersuchung

Die Darstellung von Na₆Co₂O₆ erfolgte aus NaN₃ (99,5 %, Sigma-Aldrich), NaNO₃ (99 %, Aldrich) und aktives Co₃O₄ nach der Gl. 28.



Die folgende Temperaturführung wurde angewendet: 25→260 °C (100 K/h); 260→380 °C (5 K/h), 380→500 °C (20 K/h). Dann wurde 50 h bei 500 °C getempert. Das erhaltene tiefdunkelrote, mikrokristalline Pulver ist sehr luftempfindlich. Einkristalle wurden durch nachfolgendes Tempern des gepressten Pulvers bei 500 °C für 500 h gewonnen.

Die DTA/TG zeigen, daß die Substanz bei etwa 670 °C unter Zersetzung zu schmelzen beginnt. Als Rückstand bleibt NaCoO₂.

Die Gitterparameter wurden mittels Pulverdiffraktometrie bestimmt und verfeinert (Tabelle 43). In Abb. 57 ist ein Vergleich des gemessenen und des aus Einkristalldaten berechneten Pulverdiffraktogramms von Na₆Co₂O₆ dargestellt.

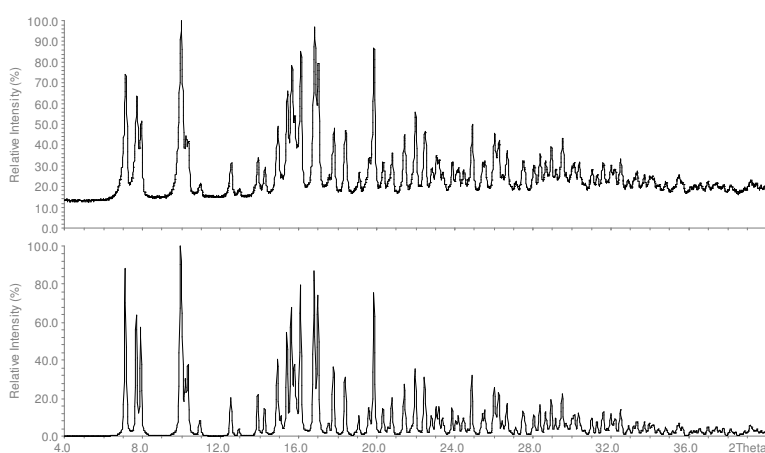


Abb. 57 Gemessenes (oben) und aus Einkristalldaten berechnetes Pulverdiffraktogramm (unten) von Na₆Co₂O₆.

3.4.2 Einkristallstrukturanalyse und Strukturbeschreibung

Die Struktur von dem neuen Natriumoxocobaltat wurde aus Einkristalldaten aufgeklärt. Messparameter der Datensammlung (293 K), Einzelheiten zur Strukturaufklärung und kristallographische Daten sind in Tabelle 43 angegeben. Atomkoordinaten und Temperaturfaktoren sind in Tabelle 44 bzw. Tabelle 45 zu finden.

Tabelle 43 Kristallographische Daten und Messparameter der Datensammlung für $\text{Na}_6\text{Co}_2\text{O}_6$.

<i>Kristallographische Daten</i>	
Kristallsystem	triklin
Raumgruppe, Z	$P\bar{1}$ (Nr. 2), 1
Gitterparameter (aus Pulverdaten), Å und °	a = 5,7345(3) b = 5,8903(3) c = 6,3503(3) $\alpha = 64,538(2)$ $\beta = 89,279(2)$ $\gamma = 85,233(2)$
Molmasse, g/mol	351,8
Molares Volumen, cm^3/mol	58,03
Röntgenographische Dichte, g/cm^3	3,03
Kristallform, -farbe	unregelmäßig, tiefdunkelrot
Kristallgröße, mm^3	0,1 x 0,1 x 0,1
<i>Strukturaufklärung</i>	
Strukturlösung, -verfeinerung	Direkte Methoden, Full-matrix least-squares über F^2
Anzahl der freien Parameter	64
R1 ($F_o > 4\text{sig}F_o^2$ / alle Daten)	0,0473 / 0,0834
wR2	0,0689
Wichtungsfaktor w	$w = 1/(\sigma^2(F_o^2) + (0,0099 \cdot P)^2)$, $P = (\max(F_o^2, 0) + 2 \cdot F_c^2)/3$
$\Delta\rho_{\min} / \rho_{\max}$, $\text{e}^-/\text{Å}^3$	-0,98 / 0,78
<i>Datensammlung</i>	
Diffraktometer	Stoe CCD
Monochromator	Graphit
Röntgenstrahlung λ , Å	Mo- K_{α} , 0,71073
Meßbereich	$2\Theta < 73,38$ $-7 < h < 8$, $-7 < k < 9$, $-9 < l < 9$
Absorptionskorrektur	Gauss [68]
Anzahl der gemessenen Reflexe	1791
Anzahl der symmetrieunabhängigen Reflexe	1006
Absorptionskoeffizient μ , mm^{-1}	4,62
F(000)	168

Tabelle 44 Atomkoordinaten für Na₆Co₂O₆.

Atom	Lage	x	y	z
Co	2i	0,3590(1)	0,1907(1)	0,3115(1)
Na1	2i	0,0629(3)	0,7683(4)	0,4444(3)
Na2	2i	0,8556(3)	0,2345(4)	0,0237(3)
Na3	2i	0,4366(3)	0,2585(4)	0,7445(3)
O1	2i	0,2460(5)	0,1008(6)	0,0995(5)
O2	2i	0,3075(5)	0,9230(6)	0,6242(5)
O3	2i	0,2556(5)	0,4700(6)	0,3429(5)

Tabelle 45 Anisotrope Temperaturfaktoren [\AA^2] von Na₆Co₂O₆.

Atom	U ₁₁	U ₂₂	U ₃₃	U ₂₃	U ₁₃	U ₁₂
Co	0,0119(3)	0,0140(4)	0,0123(3)	-0,0065(3)	0,0012(2)	-0,0017(3)
Na1	0,0147(10)	0,0199(11)	0,0227(11)	-0,0122(9)	0,0044(8)	-0,0037(9)
Na2	0,0183(11)	0,0301(13)	0,0130(10)	-0,0062(9)	0,0018(8)	-0,0003(9)
Na3	0,0163(10)	0,0224(11)	0,0173(10)	-0,0090(9)	0,0035(8)	-0,0060(9)
O1	0,0122(17)	0,0202(19)	0,0131(16)	-0,0094(15)	0,0010(13)	-0,0038(14)
O2	0,0125(17)	0,0148(18)	0,0117(16)	-0,0018(14)	0,0026(13)	-0,0038(14)
O3	0,0127(17)	0,0131(17)	0,0176(18)	-0,0086(14)	0,0024(13)	-0,0020(14)

Tabelle 46 Interatomare Abstände [\AA], CN, ECoN und MEFIR [\AA] für Na₆Co₂O₆.

Atom	O1	O2	O3	CN	ECoN	MEFIR
Co	1,7896	1,9596	1,7922	4	3,7	0,40
Na1	2,5150	2,2902	2,3134	5	4,6	0,93
Na2	2,2948	2,2446	2,2847	4	3,7	0,87
Na3	2,3325	2,5667	2,3786	5	4,8	0,98
CN	6	6	6			
ECoN	5,6	5,5	5,9			
MEFIR	1,46	1,48	1,44			

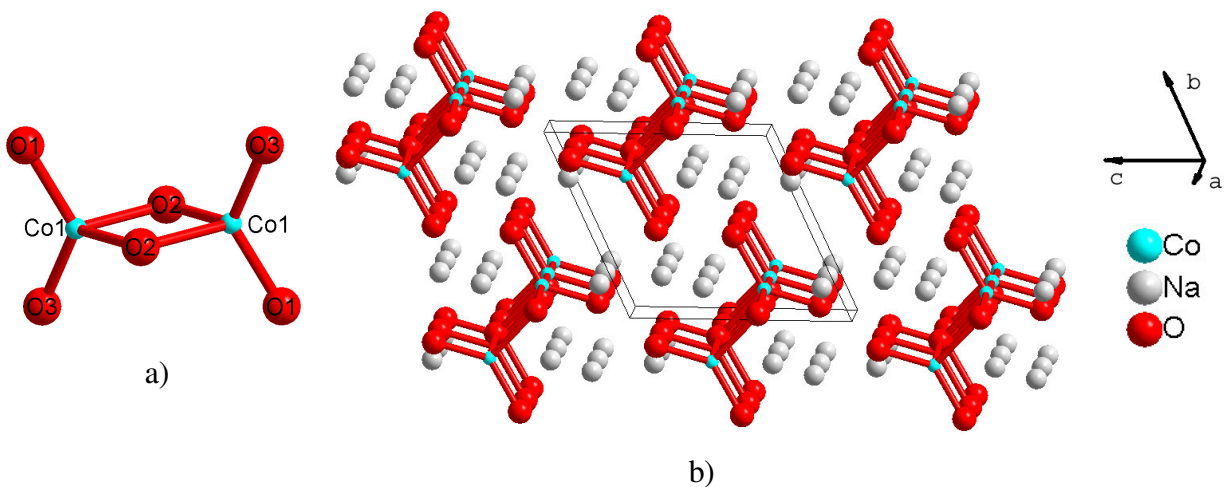


Abb. 58 a) Struktur des Co₂O₆⁶⁻-Anions; b) Perspektivische Darstellung der Kristallstruktur von Na₆Co₂O₆.

Nach der Röntgenstrukturanalyse ist Cobalt in Form eines Tetraeders von Sauerstoff umgeben (s. Tabelle 46). Das strukturbestimmende Merkmal sind zwei kantenverknüpfte CoO_4 -Tetraeder (Abb. 58a), wobei die Co-O-Bindungslängen für die verbrückenden Sauerstoffatome um $0,17 \text{ \AA}$ größer sind. Diese Phänomen wurde schon in Kap. III 3.1.2 diskutiert. Die Co_2O_6 -Einheiten sind parallel zur a-Achse gestapelt (Abb. 58b).

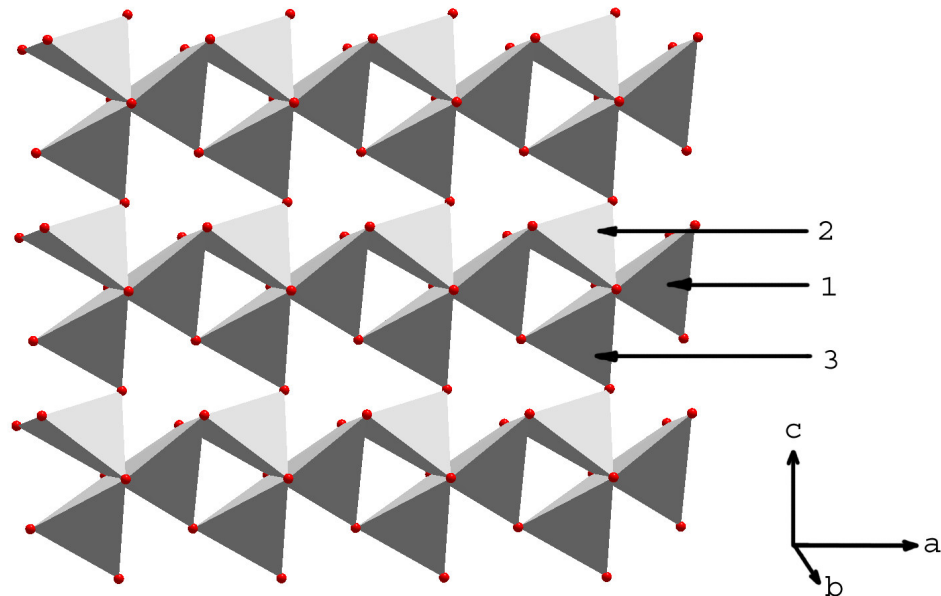


Abb. 59 Schichten der aus Strängen gebildeten Na-O-Teilstruktur. Jeder Strang besteht aus Na_3O_5 -Pyramiden (1), die durch Na_2O_4 -Tetraeder (3) und Na_1O_5 -Pyramiden (2) verbunden sind.

Die Natriumatome bilden Stränge, die parallel zu $[100]$ liegen (Abb. 58b). Na1 und Na3 sind von fünf Sauerstoffatomen in Form einer tetragonalen Pyramide umgeben. Na2 ist von Sauerstoff tetraedrisch koordiniert. Die Na_3O_5 -Pyramiden sind entlang $[100]$ angeordnet, aber nicht untereinander verbunden. Als Brückenelemente zwischen den Na_3O_5 -Pyramiden dienen Na_1O_5 -Pyramiden und Na_2O_4 -Tetraeder. Die Na_1O_5 -Pyramide verbindet zwei Polyeder um Na3 über die Kanten ihrer Basisfläche, wobei jede Na_1O_5 -Pyramide über zwei gemeinsame Kanten mit zwei Na_3O_5 -Pyramiden verbunden ist. Das Na_2O_4 -Tetraeder verbindet zwei Na_3O_5 -Pyramiden über die Kanten ihrer Fläche. Diese so gebildeten Stränge sind mit ihresgleichen über die Spitzen der Na_1O_5 -Pyramiden und noch freie Sauerstoffatome der Na_2O_4 -Tetraeder zur Schichten verknüpft (Abb. 59). Diese Schichten sind parallel zu (010) in Abstand $b/2$ gestapelt. Wie man in Abb. 59 sehen kann, gibt es tetraedrische Lücken zwischen den Strängen. Diese sind durch die komplexen Oxocobaltat(III)-Anionen besetzt.

3.4.3 Magnetische Eigenschaften

Die magnetische Suszeptibilität von $\text{Na}_6\text{Co}_2\text{O}_6$ wurde im Temperaturbereich von 5-330 K bei verschiedenen Magnetfeldstärken gemessen. Auf dem ersten Blick kann man in den abgebildeten Kurven (Abb. 60) zwei verschiedene Bereiche der Suszeptibilität erkennen: 1) mit fallender Temperatur (bis 35 K) steigt die Suszeptibilität gleichmäßig an, ganz leicht von dem Curie-Weiss-Gesetz abweichend. Das effektive magnetische Moment ist mit $5,56 \mu_B$ ist deutlich größer als der „spin-only“-Wert ($4,90 \mu_B$), was entweder auf die sehr starke SL-Kopplung oder eine ferromagnetische Wechselwirkung hinweisen kann. Die genauere Analyse der $\chi \cdot T(T)$ -Kurve zeigt, dass die Werte mit fallender Temperatur leicht ansteigen (was einer ferromagnetischen Wechselwirkung entspricht) und nach dem Erreichen des Maximums bei 175 K zuerst langsam aber dann immer steiler absteigen (was einer wachsenden antiferromagnetischen Wechselwirkung entsprechen würde). 2) nach dem Maximum bei 35 K fällt die Suszeptibilität relativ scharf ab und schon bei 5 K erreicht sie einen Sättigungswert $3,2 \cdot 10^{-2}$ emu pro Cobaltatom. Das Maximum auf der Suszeptibilitätskurve kann zwei Gründe haben: entweder tritt bei dieser Temperatur eine antiferromagnetische Ordnung ein oder es sind lokale Wechselwirkungen zwischen den Cobaltatomen in den Dimeren wirksam. Aufgrund der kurzen Co-Co-Abstände in einer Co_2O_6 -Einheit ($2,875 \text{ \AA}$) kann man hier durchaus eine lokale Wechselwirkung erwarten. Allerdings scheint der erste Fall realistischer zu sein, wie folgende Überlegungen nahelegen. Erstens ist der Abbruch der Suszeptibilitätskurve bei 35 K zu scharf für eine lokale Wechselwirkung und der Sättigungswert strebt bei $T \rightarrow 0$ nicht zu 0. Zweitens, wie später gezeigt wird, ist die lokale Wechselwirkung hier zu schwach, so dass das Maximum auf der Suszeptibilitätskurve bei einer deutlich tieferen Temperatur auftreten müsste (was allerdings nicht beobachtet wird, wegen der vorher eintretenden langreichweitigen dreidimensionalen Ordnung). Drittens hat die Messung der spezifischen Wärme (s. Kap III 3.4.4) gezeigt, dass bei 35 K die Wärmekapazität eine scharfe Spitze aufweist, was einem Phasenübergang entspricht. Um die Stärke der Wechselwirkung zwischen den Cobaltatomen im Dimer einzuschätzen, kann man das Heisenberg-Modell verwenden. Der Heisenberg-Operator lautet in diesem Fall:

Gl. 29
$$\hat{H}_{\text{ex}} = -2J\hat{S}_1 \cdot \hat{S}_2$$

In allgemeinen ist dieses Modell nicht zur Beschreibung dieses Systems geeignet, weil es bei Co^{+3} ($S = 2$) aufgrund der Bahnentartung mehr als einen Zustand mit maximaler Multiplizität gibt. Allerdings kann man das Vorzeichen und in gewisser Näherung die Größenordnung der Wechselwirkung aus den magnetischen Daten ermitteln. Bei der Kopplung zweier Zentren mit $S = 2$ bekommt man 5 Zustände mit $S' = 0, 1, \dots, 4$. Legt man den Nullpunkt in den Zustand mit $S' = 0$, folgen für die anderen Zustände entsprechend Gl. 30 (diese Gleichung folgt aus der Gl. 21 bei $S_1 = S_2 = S$): $E(S' = 1) = -2J$, $E(S' = 2) = -6J$, $E(S' = 3) = -12J$, $E(S' = 4) = -20J$.

Gl. 30
$$E(S') = -J[S'(S' + 1) - 2S(S + 1)]$$

Wie bei jedem dinuklearen Komplex kommen die Zustände nur einmal vor, d.h. die Häufigkeiten $\Omega(S') = 1$. Nach Einsetzen von S' , $\Omega(S')$ und $E(S')$ in die van-Vleck-Gleichung erhält man:

Gl. 31
$$\chi_{proCo} = \frac{N_A \mu_B^2 g^2}{k_B T} \frac{e^{2x} + 5e^{6x} + 14e^{12x} + 30e^{20x}}{1 + 3e^{2x} + 5e^{6x} + 7e^{12x} + 9e^{20x}}, \text{ mit } x = J/k_B T$$

Obwohl keine sichtbaren Effekte (mit Ausnahme des Phasenübergangs bei 35 K) in der Suszeptibilitätskurve gegeben sind, zeigt das Fitten deutlich, dass das magnetische Verhalten von $\text{Na}_6\text{Co}_2\text{O}_6$ ein typisches Beispiel für konkurrierende Wechselwirkungsarten ist. Eine vernünftige Beschreibung des Magnetismus von $\text{Na}_6\text{Co}_2\text{O}_6$ durch das oben vorgestellte Modell ist nur im Hochtemperaturbereich (200-330 K) möglich (rote Linien in der Abb. 60). Dabei erhält man folgende Werte für die freigegebenen Parameter: $2J = 7 \text{ cm}^{-1}$, $g = 2,19$. Der erhöhte g-Faktor spricht für eine Bahnentartung, die für Co^{3+} (d^6 , $S = 2$) typisch ist, und stimmt gut mit dem für Co^{3+} (in der sehr ähnlichen Umgebung) in $\text{Na}_{10}\text{Co}_4\text{O}_{10}$ gefundenen Wert (2,18) überein. Die positive Kopplungskonstante zeigt die schwache ferromagnetische Wechselwirkung zwischen den Cobaltatomen im Dimer an. Die Schwäche der Wechselwirkung verbindet man mit dem Co-O-Co-Winkel bei dem verbrückenden Sauerstoffatomen im Dimer. Bei den nahe 90° liegenden Winkeln erwartet man normalerweise einen schwachen Austausch, der aber sowohl ferromagnetisch als auch antiferromagnetisch sein kann. Der gefundene Wert legitimiert somit auch die angenommenen Voraussetzungen bei der Modellwahl für die Beschreibung der magnetischen Eigenschaften von $\text{Na}_{10}\text{Co}_4\text{O}_{10}$ (s. Kap. III 3.1.3). Der Grundstein dort war eine Aufteilung des Tetramers in zwei gleiche Dimere aufgrund der schwachen $\text{Co}^{3+}\text{-Co}^{3+}$ -Wechselwirkung im Vergleich zu $\text{Co}^{2+}\text{-Co}^{3+}$. Da die gefundenen Werte sich um mehr als eine Ordnung ($2J_{2,3} = 79 \text{ cm}^{-1}$, $2J_{3,3} = 7 \text{ cm}^{-1}$) unterscheiden, kann diese Vermutung als gesichert angenommen werden.

Versucht man die magnetischen Daten in einem breiteren Temperaturbereich zu beschreiben, beginnt dabei der angepasste g-Faktor zu steigen (bei tieferen Temperaturen zunehmend) und erreicht bei dem Fitten im Bereich von 35-330 K (bis zu der Temperatur des Phasenüberganges, schwarze Linien in der Abb. 60) einen schon ungewöhnlich hohen Wert von 2,38. Dabei wechselt der Kopplungsparameter sein Vorzeichen und erreicht den Wert $2J = -5 \text{ cm}^{-1}$. Obwohl die Verwendung des Heisenberg-Modells bei tiefen Temperaturen hier in Form der Gl. 31 nicht ganz berechtigt ist (wegen der anzunehmenden kooperativen Effekten, die nicht im Modell eingesetzt werden und deswegen zu schlechteren Anpassungskurven und zu dem hohen g-Faktor führen), kann man schon einige qualitative Aussagen machen. Die magnetischen Eigenschaften von $\text{Na}_6\text{Co}_2\text{O}_6$ werden bei hohen Temperaturen (200-330 K) durch die schwache lokale magnetische Wechselwirkung innerhalb der Dimeren charakterisiert. Mit fallender

Temperatur beginnt der langreichweitige dreidimensionale Austausch zwischen den Dimeren eine Rolle zu spielen. Die zwei Wechselwirkungen konkurrieren miteinander (100-200 K), was zu dem Wechsel des Vorzeichens bei dem Kopplungsparameter führt. Unter 100 K dominiert der antiferromagnetische Austausch, der beim weiteren Abkühlen (unter 35 K) die Substanz zu dem antiferromagnetisch geordneten Zustand führt.

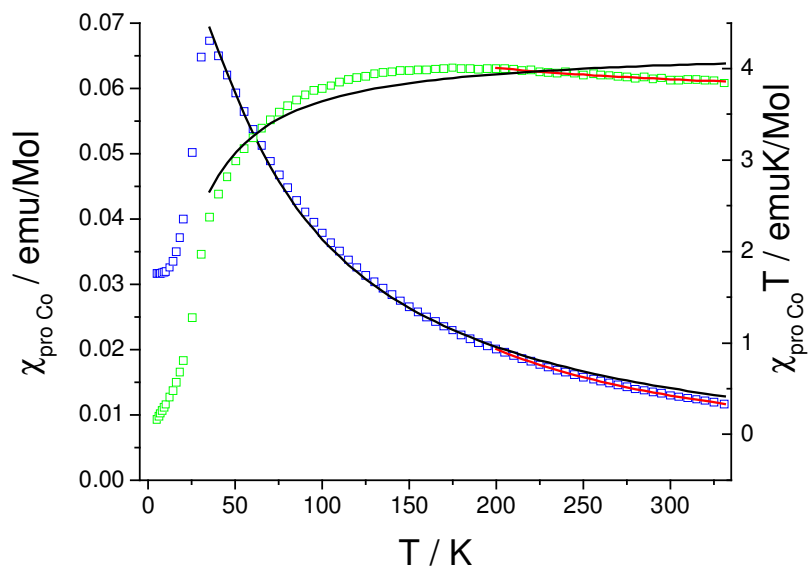


Abb. 60 Magnetische Suszeptibilität χ und $\chi \cdot T$ von $\text{Na}_6\text{Co}_2\text{O}_6$ und Anpassung mit Hilfe des Heisenberg-Modells.

3.4.4 Wärmekapazität

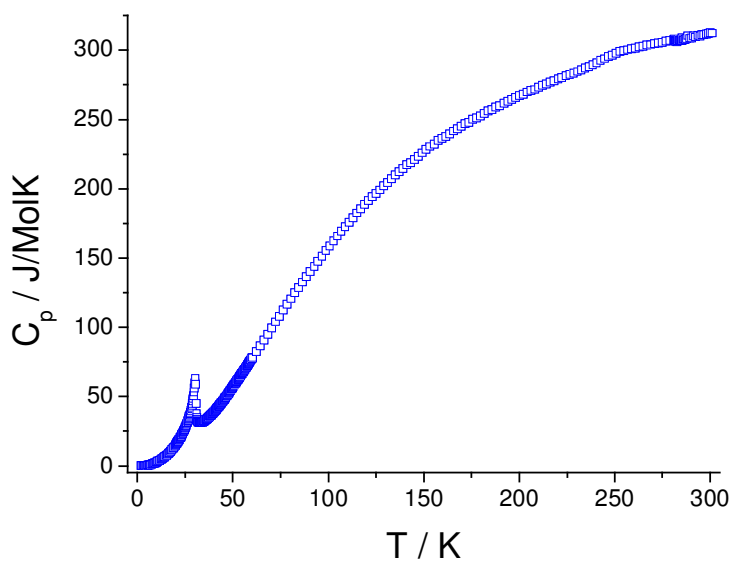


Abb. 61 Wärmekapazität von $\text{Na}_6\text{Co}_2\text{O}_6$.

Die spezifische Wärme von $\text{Na}_6\text{Co}_2\text{O}_6$ wurde im Bereich von 2-300 K gemessen. Bei 35 K findet man ein sehr scharfes Maximum (den sogenannten λ -Übergang), das einer Phasenumwandlung entspricht. Wie die Messung der magnetischen Suszeptibilität zeigt (s. Kap. III 3.4.3), ist dieser Übergang eine antiferromagnetische Ausordnung.

3.5 $\text{K}_6\text{Co}_2\text{O}_5$

Das System $\text{K}_2\text{O}/\text{CoO}_x$ ist bereits intensiv untersucht. Vorwiegend wurden hierbei Gemenge binärer Kalium- und Cobaltoxide im verschlossenen Metallzylinder in Festkörperreaktionen umgesetzt. Durch die Einwaage an Kaliumoxid kann der Sauerstoffgehalt und somit die angestrebte Oxidationsstufe von Cobalt kontrolliert werden. Im Falle niedriger Oxidationsstufen durch Reduktion mit entsprechend gewähltem Tiegelmaterial. Aus $\text{KO}_{-1,5}$ und Co_3O_4 entstehen in glatter Reaktion die beiden Cobaltate(IV) K_2CoO_3 [98] und $\text{K}_6\text{Co}_2\text{O}_7$ [96, 97]. Unter ähnlichen Bedingungen, aber unterschiedlichen Verhältnissen der Ausgangsoxide entstehen ebenfalls in einem Silbertiegel KCo_2O_4 [96, 76, 77] und KCoO_2 [9, 77], das bislang einzige Kaliumoxocobaltat(III). Die Kaliumcobaltate(II) K_2CoO_2 [88] und $\text{K}_{10}\text{Co}_4\text{O}_9$ [84] wurden aus Kaliumoxid, elementarem Cobalt (Tiegelwand) und Cadmiumoxid als Sauerstoffquelle gewonnen, während K_3CoO_2 [78] schließlich aus den Oxiden unter der reduzierenden Wirkung der Wand des Cobalttiegels erhalten wurde.

Durch Einsatz der Azid/Nitrat-Route gelang es einen weiteren Vertreter der Co^{II} -Verbindungen ($\text{K}_6\text{Co}_2\text{O}_5$) darzustellen.

3.5.1 Darstellung und Röntgenpulveruntersuchung

Für die Darstellung von $\text{K}_6\text{Co}_2\text{O}_5$ über die Azid/Nitrat-Route wurden KN_3 , KNO_3 (99,5 %, Riedel-de Haën) und aktives Co_3O_4 eingesetzt. Die Edukte wurden in Stoffmengen entsprechend der Gl. 32 umgesetzt.



Im Ar-Strom wurde die folgende Temperaturführung gewählt: 25→260 °C (100 K/h); 260→400 °C (5 K/h), 400→480 °C (100 K/h). Dann wurde 50 h bei 480 °C getempert.

Das leuchtend rote Reaktionsprodukt ist extrem empfindlich gegenüber Hydrolyse und Oxidation. Es färbt sich bei Kontakt mit Luft augenblicklich schwarz. Durch Tempern des erhaltenen Pulvers (500 h bei 450 °C) in Silbertiegeln wurden Einkristalle von guter Qualität erhalten, deren Größe für eine Röntgeneinkristallstrukturanalyse ausreichte.

Nach der Röntgenpulveruntersuchung enthielten die Proben von $\text{K}_6\text{Co}_2\text{O}_5$ immer kleine Mengen von $\text{K}_{10}\text{Co}_4\text{O}_9$ als Verunreinigung. Die Gitterkonstanten wurden mittels Pulverdiffraktometrie bestimmt und verfeinert. Abb. 62 zeigt das gemessene (mit $\text{K}_{10}\text{Co}_4\text{O}_9$ verunreinigte) und das aus Einkristalldaten berechnete Pulverdiffraktogramm von $\text{K}_6\text{Co}_2\text{O}_5$.

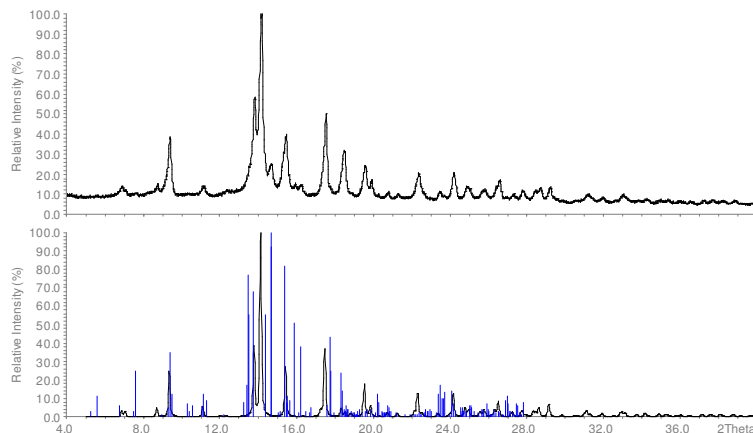


Abb. 62 Gemessenes (oben) und aus Einkristalldaten berechnetes Pulverdiffraktogramm (unten) von $\text{K}_6\text{Co}_2\text{O}_5$ (Reflexe von $\text{K}_{10}\text{Co}_4\text{O}_9$ [84] sind als blaue Striche gekennzeichnet).

3.5.2 Einkristallstrukturanalyse und Strukturbeschreibung

Die Struktur des neuen Kaliumoxocobaltates wurde aus Einkristalldaten aufgeklärt. Angaben zur Strukturbestimmung und kristallographische Daten sind in Tabelle 47 zu entnehmen. Atomkoordinaten und Temperaturfaktoren sind in Tabelle 48 bzw. Tabelle 49 zusammengestellt.

Nach der Einkristallstrukturanalyse ist $\text{K}_6\text{Co}_2\text{O}_5$ isotyp zu $\text{Na}_4\text{K}_2\text{Co}_2\text{O}_5$, $\text{Na}_4\text{Rb}_2\text{Co}_2\text{O}_5$ [85] und $\text{K}_4\text{Rb}_2\text{Co}_2\text{O}_5$ [86]. Das charakteristische Merkmal der Struktur ist das $\text{Co}_2\text{O}_5^{6-}$ -Anion. Cobalt ist trigonal-planar von Sauerstoff umgeben. Die CoO_3 -Dreiecke sind paarweise über eine gemeinsame Spitze zu einem sogenannten „Butterfly-Motiv“ verknüpft (Abb. 63). Die Co-O-Bindungsabstände (Tabelle 50) sind, wie erwartet, deutlich länger für das verbrückende Sauerstoffatom (1,906 Å gegenüber 1,806 Å). Interatomare Abstände, Koordinationszahlen (CN), effektive Koordinationszahlen (ECoN) und mittlere fiktive Ionenradien (MEFIR) sind in Tabelle 50 zusammengestellt. Tabelle 51 zeigt ein Vergleich der Summen der MAPLE-Werte vom neuen Kaliumoxocobaltat(II) mit denen der Summen der binären Oxide. Die exakt planaren Co_2O_5 -Einheiten zeigen alternierend in Richtung [100] und [010].

Tabelle 47 Kristallographische Daten und Angaben zur Strukturbestimmung für K₆Co₂O₅ (293 K).

<i>Kristallographische Daten</i>	
Kristallsystem	tetragonal
Raumgruppe, Z	<i>P</i> 4 ₂ /mnm (Nr. 136), 2
Gitterkonstanten (aus Pulverdaten), Å	a = 6,5967(8) c = 11,826(1)
Molares Volumen, cm ³ /mol	155,85
Molmasse, g/mol	432,45
Röntgenographische Dichte, g/cm ³	2,77
Kristallform, -farbe	Stäbchen, durchsichtig rot
Kristallgröße, mm ³	0,3 x 0,1 x 0,1
<i>Strukturaufklärung</i>	
Strukturlösung, -verfeinerung	Direkte Methoden, Full-matrix least-squares über F ²
Anzahl der freien Parameter	25
R1 (F _o > 4sig(F _o) / alle Daten)	0,0302 / 0,0408
wR2	0,0676
Wichtungsfaktor w	w = 1/(σ ² (F _o ²) + (0,0369·P) ²), P = (max(F _o ² , 0) + 2·F _c ²)/3
Δρ _{min} / ρ _{max} , e ⁻ /Å ³	-0,61 / 0,45
<i>Datensammlung</i>	
Diffraktometer	Stoe IPDS II
Monochromator	Graphit
Röntgenstrahlung λ	Mo-K _α , 0,71073 Å
Meßbereich	2Θ < 54,15 -5 < h < 5, 0 < k < 8, -15 < l < 15
Absorptionskorrektur	Gauss [68]
Anzahl der gemessenen Reflexe	1161
Anzahl der symmetrieunabhängigen Reflexe	336
Absorptionskoeffizient μ, mm ⁻¹	5,59
F(000)	416

Tabelle 48 Atomkoordinaten für K₆Co₂O₅.

Atom	Lage	x	y	z
Co	4g	0,7961(1)	0,2039(1)	0
K1	4e	0	0	0,2204(1)
K2	4d	½	0	¼
K3	4f	0,3213(2)	0,3213(2)	0
O1	8j	0,2136(5)	0,2136(5)	0,3621(3)
O2	2a	0	0	0

K3 ist von fünf Sauerstoffatomen in Form einer tetragonalen Pyramide umgeben, deren Basis deutlich orthorhombisch verzerrt ist. Das Koordinationspolyeder um K1 ist eine trigonale Bipyramide. Die apikalen Sauerstoffatome der Bipyramide sind wesentlich weiter entfernt und gleichsinnig aus den Positionen einer unverzerrten Bipyramide ausgelenkt. K2 ist tetraedrisch von

Sauerstoff umgeben. Die Koordinationspolyeder von K1 und K2 sind mit ihregleichen, alternierend entlang [100] und [010] so über Kanten verknüpft, dass sie für sich ein annähernd planares, leicht gewelltes quadratisches Netz parallel (001) bilden (Abb. 64). Derartige Schichten sind spiegelbildlich alternierend parallel (001) im Abstand $c/2$ gestapelt (Abb. 63). Die Pyramiden um K3 bilden Stränge parallel zur Flächendiagonale [110]. Die Pyramiden sind dabei über gemeinsame Spitzen sowie Basisflächen verknüpft (Abb. 63). Die Stränge der nächsten Schicht sind gegenüber der vorhergehenden um 90° gedreht.

Tabelle 49 Anisotrope Temperaturfaktoren [\AA^2] für $\text{K}_6\text{Co}_2\text{O}_5$.

Atom	U_{11}	U_{22}	U_{33}	U_{23}	U_{13}	U_{12}
Co	0,0249(4)	U_{11}	0,0304(5)	0	0	0,0033(5)
O	0,0294(5)	U_{11}	0,0291(8)	0	0	-0,0014(8)
K2	0,0313(6)	U_{11}	0,0499(9)	0	0	0
K3	0,0405(8)	U_{11}	0,0625(13)	0	0	0,0022(9)
O1	0,0384(14)	U_{11}	0,0394(20)	-0,0038(14)	U_{23}	-0,0070(20)
O2	0,0694(45)	U_{11}	0,0331(41)	0	0	0,0407(62)

Tabelle 50 Interatomare Abstände [\AA], CN, ECoN und MEFIR [\AA] für $\text{K}_6\text{Co}_2\text{O}_5$.

Atom	O1	O2	CN	ECoN	MEFIR
Co	2 x 1,803	1,902	3	2,93	0,41
K1	2 x 2,604 2 x 2,84	2,607	5	4,69	1,23
K2	4 x 2,704		4	4,00	1,30
K3	4 x 3,068	2,998	5	5,00	1,64
CN	7	6			
ECoN	6,8	5,9			
MEFIR	1,42	1,42			

Wie man aus der Tabelle 50 sieht, hat K3 ein wesentlich größeres MEFIR im Vergleich zu den anderen Kaliumatomen. Diese Position in der Struktur bietet wohl mehr Platz für Kationen, was offensichtlich symmetriebedingt ist. Das ist der Grund, warum bisher Alkalioxocobaltate dieses Strukturtyps nur mit zwei verschiedenen Kationentypen dargestellt und charakterisiert wurden. Dieser Strukturtyp ist offenbar kristallchemisch günstiger für Verbindungen mit zwei Kationensorten. Dabei ist der Anteil des größeren Kations ein Drittel. Bemerkenswert ist ein Vergleich von $\text{K}_6\text{Co}_2\text{O}_5$ mit dem Natriumoxoberyllat $\text{Na}_6\text{Be}_2\text{O}_5$ [101, 102]. Diese zwei Verbindungen sind zwar nicht isotyp, aber strukturell eng verwandt. In $\text{Na}_6\text{Be}_2\text{O}_5$ fällt eines der drei kristallographisch unabhängigen Natriumatome auch durch viel längere Na-O-Abstände auf. Dieses Natriumatom besetzt in der Struktur den gleichen Platz wie K3 in $\text{K}_6\text{Co}_2\text{O}_5$ (in der Mitte der tetragonalen Pyramiden).

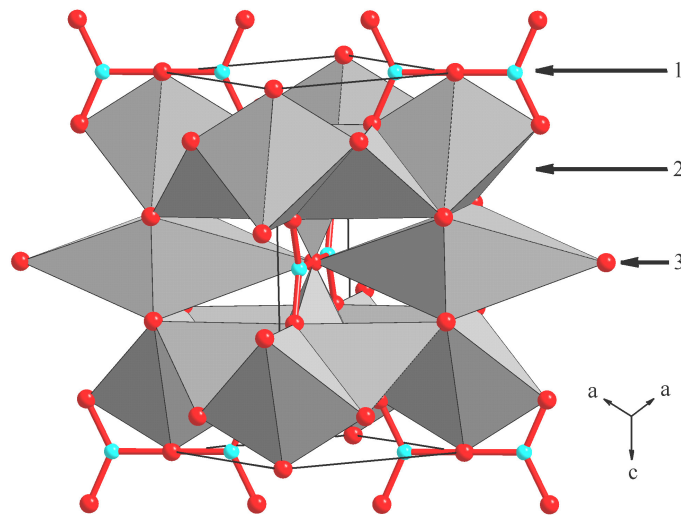


Abb. 63 Perspektivische Darstellung der Kristallstruktur von $K_6Co_2O_5$. 1) Die Co_2O_5 -Anionen; 2) Schichten aus kantenverknüpften trigonalen $K1O_5$ -Bipyramiden und $K2O_4$ -Tetraedern; 3) Stränge aus verknüpften tetragonalen $K3O_5$ -Pyramiden.

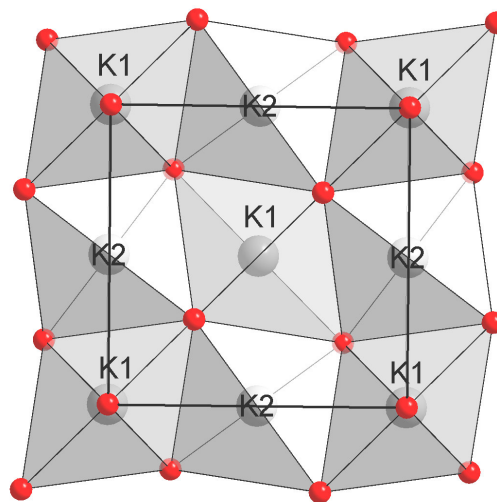


Abb. 64 Struktur der Schichten aus Koordinationspolyedern um K1 und K2 (Blickrichtung entlang [001]).

Tabelle 51 Der Madelunganteil der Gitterenergie (MAPLE) von $K_6Co_2O_5$ [kcal/mol].

		binär	ternär	$\Sigma\Delta^a$
Co	2x	543,6	575,0	31,4
K1	2x	104,9	125,5	20,6
K2	2x	104,9	113,9	9,0
K3	2x	104,9	84,3	-20,6
O1	4x	466,9 ^{b)}	447,4	-19,5
O2	1x	390,1 ^{c)}	489,7	-99,6
Σ		4127,8	4076,3	$\Delta = 51,5 (1,2 \%)$

^{a)} ternär-binär: $MAPLE(K_6Co_2O_5) - 3 MAPLE(K_2O) - 2 MAPLE(CoO)$;

^{b)} arithmetisches Mittel aus $MAPLE K_2O$ und $MAPLE CoO$;

^{c)} aus K_2O .

3.6 Rb₃CoO₂

Alle in Literatur beschriebenen Alkalioxocobaltate(I) (Na₃CoO₂, K₃CoO₂ [78] und CsK₂CoO₂ [79]) wurden von R. Hoppe und Mitarbeitern dargestellt und strukturell charakterisiert. In dieser Arbeit wurden Versuchen unternommen, diese noch sehr kleine Gruppe von Alkalioxocobaltaten(I) zu erweitern. Hier ist es gelungen eine neue Verbindung mit einwertigem Cobalt darzustellen und charakterisieren.

3.6.1 Darstellung und thermisches Verhalten von Rb₃CoO₂

Ausgangsverbindungen für die Synthese von Rb₃CoO₂ waren RbN₃, RbNO₃ (Johnson Matthey, 99 %) und reaktionsfähiges Co₃O₄. Die Synthese erfolgte nach den üblichen Verfahren der Azid/Nitrat-Route (s. Kap III 1.2) entsprechend der Gl. 33.



Das folgende Temperaturprofil wurde angewendet: 25→260 °C (100 K/h); 260→380 °C (5 K/h), 380→500 °C (50 K/h). Dann wurde 100 h bei 500 °C getempert. Das erhaltene rote Pulver ist sehr luftempfindlich. DTA/TG zeigen, daß die Substanz bei etwa 550 °C in Rb₂O, Co und CoO zerfällt.

3.6.2 Röntgenographische Untersuchung und Strukturaufklärung

Ein Pulverdiffraktogramm von Rb₃CoO₂ wurde auf einem Diffraktometer mit Co-K_{α1}-Strahlung aufgenommen. Die erhaltenen Reflexe können orthorhombisch indiziert werden. Als Startmodell für die Rietveld-Verfeinerung mit Hilfe des Programms FULLPROF [16] dienten die Atomparameter der Verbindung K₃CoO₂ [78]. Die Verfeinerung konvergierte unter Annahme isotroper Temperaturfaktoren gegen R_p = 6,14, R_{wp} = 7,79 und χ² = 3,05. Das beobachtete und berechnete Pulverdiffraktogramm sowie der Differenzplot nach der Rietveld-Verfeinerung sind in Abb. 65 zusammengefasst. Einzelheiten zur Strukturbestimmung enthält Tabelle 52. Die erhaltenen Atomkoordinaten und Temperaturfaktoren sind in Tabelle 53 angegeben.

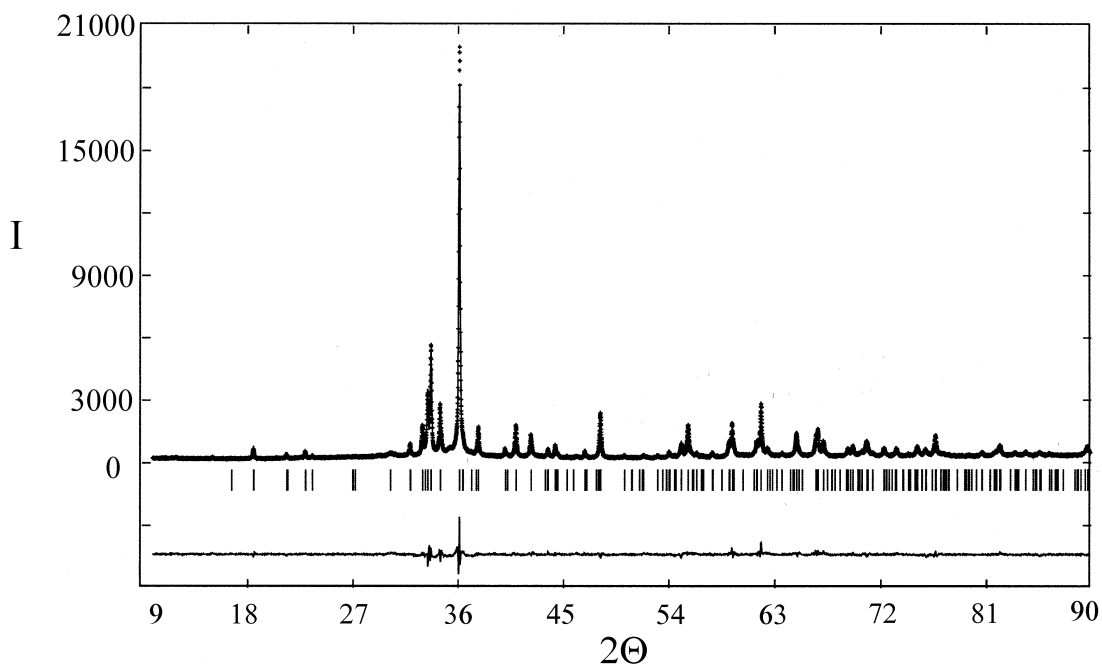


Abb. 65 Gemessenes (gepunktete Linie) und berechnetes (durchgezogene Linie) Röntgenpulverdiffraktogramm sowie der Differenzplot nach der Rietveld-Verfeinerung von Rb_3CoO_2 .

Tabelle 52 Kristallographische Daten und Einzelheiten zur Strukturbestimmung und Verfeinerung von Rb_3CoO_2 .

Temperatur, K	293
Molmasse, g/mol	347,34
Kristallsystem	orthorhombisch
Raumgruppe, Z	$Pnma$ (Nr. 62), 4
Gitterkonstanten, Å	$a = 12,3489(2)$ $b = 7,6648(1)$ $c = 6,2251(1)$
Zellvolumen, Å ³	589,2(1)
Berechnete Dichte, g/cm ³	3,915
Anzahl verfeinerter Parameter	28
Profil	Pseudo-Voigt
R_p , %	6,14
R_{wp} , %	7,79
R_{Bragg} , %	8,79
χ^2	3,05
DW	0,5984

Tabelle 53 Atomkoordinaten und isotrope Temperaturfaktoren [Å] für Rb_3CoO_2 .

Atom	Lage	x	y	z	U_{iso}
Rb1	$8d$	0,3618(1)	0,9982(4)	0,1813(2)	0,025(1)
Rb2	$4c$	0,6015(3)	$\frac{1}{4}$	0,2809(5)	0,029(1)
Co	$4c$	0,6195(3)	$\frac{3}{4}$	0,3095(4)	0,012(2)
O1	$4c$	0,7133(8)	$\frac{3}{4}$	0,522(2)	0,030(2)
O2	$4c$	0,538(1)	$\frac{3}{4}$	0,079(1)	0,032(2)

3.6.3 Strukturbeschreibung

Rb₃CoO₂ ist isotyp zu K₃CoO₂ [78]. Das charakteristische Merkmal der Struktur ist das lineare CoO₂³⁻-Anion. Der Co-O-Abstand beträgt 1,75 Å. Die Geometrie des Anions stimmt sehr gut mit der bekannter Alkalioxocobaltate(I) überein. Ausgewählte interatomare Abstände und Bindungswinkel von den isotypen Verbindungen Rb₃CoO₂ und K₃CoO₂ werden in Tabelle 54 verglichen. Rb1 ist von Sauerstoff tetraedrisch umgeben. Die Koordinationszahl von Rb2 ist 2. Der O1-Rb2-O2 Winkel beträgt dabei 92,4°. Anhand der Daten kann die doch erstaunlich niedrige Koordinationszahl von Rb2 als sicher angenommen werden. Interatomare Abstände, Koordinationszahlen (CN), effektive Koordinationszahlen (ECoN) und mittlere Ionenradien sind in Tabelle 55 angegeben.

Tabelle 54 Vergleich ausgewählter Strukturdaten für Rb₃CoO₂ und K₃CoO₂ [78].

Verbindung	Rb ₃ CoO ₂	K ₃ CoO ₂
Zellvolumen, Å ³	589,2(1)	523,3(2)
Co-O(1), Å	1,757(6)	1,759(4)
Co-O(2), Å	1,753(6)	1,751(4)
∠O(1)-Co-O(2), °	173,8(1)	176,4(2)
M ^I (2)-O(1), Å	2,800(5)	2,663(4)
M ^I (2)-O(2), Å	2,825(5)	2,689(4)
∠O(1)-M ^I (2)-O(2), °	92,3(1)	89,77(1)
M ^I (1)-O(1) ₁ , Å	2,808(5)	2,704(3)
M ^I (1)-O(1) ₂ , Å	2,929(5)	2,789(3)
M ^I (1)-O(2) ₁ , Å	2,892(4)	2,716(3)
M ^I (1)-O(2) ₂ , Å	2,958(4)	2,764(3)

Die Rb¹⁺-Kationen und Sauerstoffatome bilden eine Teilstruktur, die durch gegenüberliegende Kanten linear verbundene RbO₄-Tetraeder enthält (Abb. 66). Die erhaltenen Ketten, die entlang der Richtung [010] verlaufen, sind über linear umgebenes Cobalt(I) und stark gewinkelt zweifach koordiniertes Rb2 verbunden.

Tabelle 55 Interatomare Abstände [Å], CN, ECoN und MEFIR [Å] für Rb₃CoO₂.

Atom	O1	O2	CN	ECoN	MEFIR
Rb1	2,808	2,892	4	3,9	1,476
	2,929	2,958			
Rb2	2,800	2,825	2	2,0	1,412
Co	1,756	1,754	2	2,0	0,355
CN	6	6			
ECoN	5,9	5,9			
MEFIR	1,421	1,422			

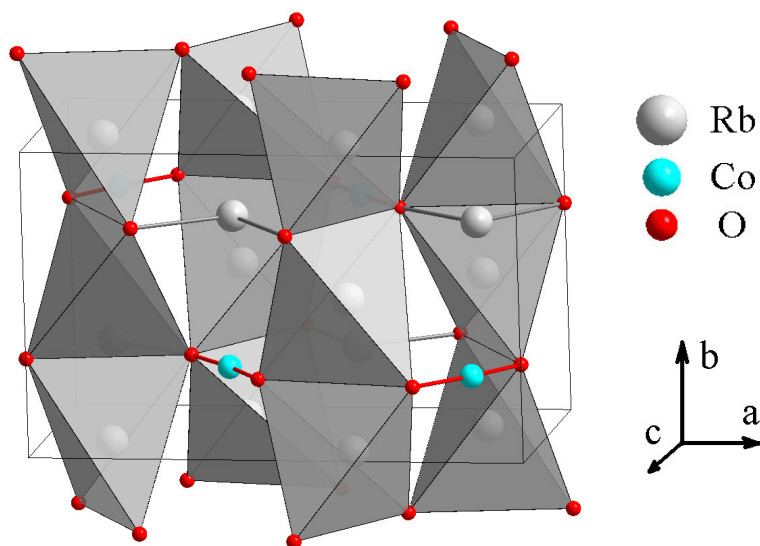


Abb. 66 Perspektivische Darstellung der Kristallstruktur von Rb₃CoO₂.

3.6.4 Magnetische Eigenschaften

Die Messungen an den Proben von Rb₃CoO₂ zeigten, dass die magnetische Suszeptibilität feldabhängig war. Obwohl keine Verunreinigungen in den Proben röntgenographisch nachgewiesen werden konnten, weist die Feldabhängigkeit der magnetischen Suszeptibilität auf die Anwesenheit von ferromagnetischen Verunreinigung hin. Die Beeinflussung der Messergebnisse lässt sich aber rechnerisch eliminieren (s. Kap. II 2.9). Die unter Helium in einer Ampulle aus hochreinem Quarz eingeschmolzen Probe (m = 100,6 mg) wurde im Temperaturbereich 5-300 K (Schrittweite 5 K) bei Feldstärken 1-5 T (Schrittweite 1 T) gemessen. Die ausgewertete magnetische Suszeptibilität des reinen Stoffes ist in Abb. 67 dargestellt. Bis unter 50 K wird die Suszeptibilität gut durch das Curie-Weiss-Gesetz beschrieben. Die Anpassung der Daten im Temperaturbereich 50-300 mit der Gl. 34 ($S = 1$ für Co⁺¹ in der high-spin-Konfiguration) ergibt folgende Werte für die freigegebenen Parameter: $g = 2,19$ (entspricht $\mu = 3,10 \mu_B$, $\mu_{\text{spin only}} = 2,83 \mu_B$), $\Theta = -21$ K.

Gl. 34

$$\chi_{Mol} = \frac{N_A \mu_B^2 g^2}{3k_B (T - \Theta)} S(S+1)$$

Die negative paramagnetische Curie-Temperatur Θ ist die Folge der schwachen antiferromagnetischen Wechselwirkungen, die zwischen den Co⁺-Ionen herrschen. Das erhöhte g-Faktor spricht für die Bahn-Beiträge zum Magnetismus des Cobalts. In der Literatur wurde der g-Faktor nur für ein einziges Cobaltat(I) publiziert (K₂CsCoO₂ [79], bestimmt durch eine EPR-Untersuchung). Dort gefundener Wert (2,16) stimmt gut mit dem für Rb₃CoO₂ erhaltenen g-Faktor überein. Gute Übereinstimmung findet man auch mit dem Magnetismus des einwertigen Cobalts in Na₅[CoO₂]CO₃ (s. Kap. IV 6.4). Für diese Verbindung beträgt der g-Faktor 2,17. Unterhalb von

50 K ist eine leichte Abweichung der Suszeptibilität von dem Curie-Weiss-Verhalten in die antiferromagnetische Richtung zu finden, was den kooperativen Effekten zu Folge sein kann. Ein weiter möglicher Grund ist die Sättigung der Suszeptibilität bei tiefen Temperaturen bei den großen angelegten Feldern, welche für die Ermittlung der Suszeptibilität einer ferromagnetisch verunreinigten Substanz erforderlich sind.

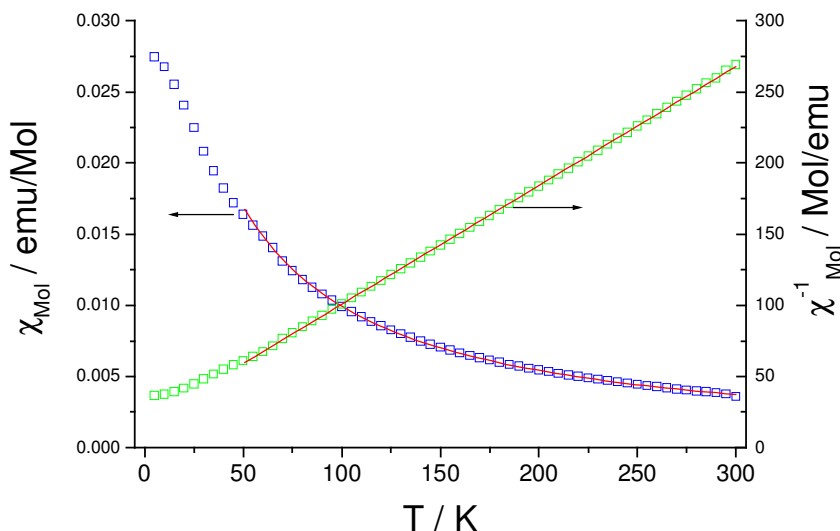


Abb. 67 Magnetische Suszeptibilität (in blau), inverse magnetische Suszeptibilität (in grün) und Fitten durch die Gl. 34 (in rot) von Rb_3CoO_2 .

3.7 $\text{Rb}_2\text{Co}_2\text{O}_3$

Mit Ausnahme von Li_6CoO_4 [103] erhalten alle bisher beschriebenen Alkalioxocobaltate (II) das Übergangsmetall in einer trigonal planaren, carbonatanalogen Umgebung. Die CoO_3 -Dreiecke liegen in Na_4CoO_3 [80, 81, 82] und $\text{Na}_7\text{RbCo}_2\text{O}_6$ [87] „isoliert“ vor. Hauptmerkmal der Strukturen von $\text{Na}_{10}\text{Co}_4\text{O}_9$ [82, 83] und $\text{K}_{10}\text{Co}_4\text{O}_9$ [84] ist die Baueinheit $\text{Co}_4\text{O}_9^{10-}$, die aus vier eckenverknüpften, trigonal planaren CoO_3 -Dreiecken besteht. Zwei kantenverknüpfte CoO_3 -Einheiten, die die Baueinheit $\text{Co}_2\text{O}_4^{4-}$ bilden, findet man in K_2CoO_2 [88] und $\text{Rb}_5\text{Co}_2\text{O}_4$ [75]. Das sogenannte „Butterfly-Motiv“ aus zwei eckenverknüpften Dreiecken ist in den Oxocobaltaten(II) $\text{Na}_4\text{K}_2\text{Co}_2\text{O}_5$, $\text{Na}_4\text{Rb}_2\text{Co}_2\text{O}_5$ [85], $\text{K}_4\text{Rb}_2\text{Co}_2\text{O}_5$ [86] und $\text{K}_6\text{Co}_2\text{O}_5$ (s. Kap. III 3.5.2) realisiert. Hier gelang es erstmals ein Oxocobaltat(II) darzustellen, in dem Co^{II} in der bislang unbekanntenen Verknüpfung zu $\infty^2\text{Co}_2\text{O}_3$ -Netzen vorliegt.

3.7.1 Darstellung, thermisches Verhalten und Röntgenpulveruntersuchung

Für die Darstellung von $\text{Rb}_2\text{Co}_2\text{O}_3$ wurden RbN_3 , RbNO_3 (Johnson Matthey, 99 %) und aktives Co_3O_4 eingesetzt. Die Edukte wurden in Stoffmengen entsprechend der Gl. 35 gemischt und nach den üblichen Verfahren der Azid/Nitrat-Route behandelt.



Im Ar-Strom wurde die folgende Temperaturführung gewählt: $25 \rightarrow 260$ °C (100 K/h); $260 \rightarrow 380$ °C (5 K/h), $380 \rightarrow 450$ °C (20 K/h). Dann wurde 50 h bei 450 °C getempert. Man erhält ein schwarzes, luft- und feuchtigkeitsempfindliches Pulver.

Zur Kristallzucht wurde das erhaltene Pulver gepreßt und in verschlossenen Silbertiegeln, ihrerseits in Glasampullen eingeschmolzen, bei 450 °C für 500 h getempert.

Der thermische Abbau von $\text{Rb}_2\text{Co}_2\text{O}_3$ in CoO und nicht näher charakterisierte Verbindungen tritt bei 600 °C ein.

Die pulverförmige Proben von $\text{Rb}_2\text{Co}_2\text{O}_3$ wurden auf einem Pulverdiffraktometer mit $\text{Co-K}\alpha_1$ -Strahlung röntgenographisch untersucht. Das erhaltene Pulverdiffraktogramm kann orthorhombisch mit Gitterkonstanten $a = 11,729(2)$, $b = 6,058(1)$, $c = 8,004(1)$ Å indiziert werden.

3.7.2 Einkristallstrukturanalyse und Strukturbeschreibung

Die Einkristalle wurden auf einem Vierkreisdiffraktometer (Bruker AXS) mit SMART-CCD (APEX) bei 293 K vermessen. Die Strukturlösung erfolgte mit direkten Methoden, die Verfeinerung wurde mit der Methode der kleinsten Fehlquadrate durchgeführt. Kristallographische Daten und Angaben zur Strukturbestimmung sind in den Tabelle 56 zusammengefaßt. Atomkoordinaten und Temperaturfaktoren finden sich in Tabelle 57 bzw. Tabelle 58.

Nach der Röntgenstrukturanalyse ist Cobalt trigonal planar von Sauerstoff umgeben. Die Bindungsabstände (Tabelle 59) liegen im Bereich von 1,82 bis 1,86 Å. Auffällig sind die jeweils etwas längeren Abstände von Co1 und Co2 zu O1. Wie aus den partiellen Madelunganteilen der Gitterenergie [104] und der „bond-length-bond-strength“-Analyse [105] hervorgeht, erfährt O1 eine Kompensation durch eine stärkere Koordination an Rubidium. Die CoO_3 -Einheiten sind über Ecken zu einem $\frac{2}{3}\text{Co}_2\text{O}_3$ -Netz verknüpft (Abb. 68). Betrachtet man die Anordnung der Cobaltatome allein, so wird eine enge topologische Verwandtschaft mit der Struktur des schwarzen Phosphors erkennbar.

Tabelle 56 Kristallographische Daten und Angaben zur Strukturbestimmung für Rb₂Co₂O₃.

<i>Kristalldaten</i>	
Raumgruppe, Z	<i>Pnma</i> (Nr. 62), 8
Gitterkonstanten (aus Pulverdaten), Å	a = 11,729(2) b = 6,058(1) c = 8,004(1)
Molmasse, g/mol	336,80
Molares Volumen, cm ³ /mol	42,82
Röntgenographische Dichte, g/cm ³	3,934
Kristallform, Kristallgröße, mm ³	Stäbchen, 0,3 x 0,1 x 0,05
<i>Datensammlung</i>	
Diffraktometer	Bruker AXS, APEX SMART-CCD
Monochromator	Graphit
Röntgenstrahlung λ, Å	Mo-K _α , 0,71073
Meßbereich	3,08 < Θ < 34,88 -18 < h < 18, -9 < k < 9, -12 < l < 12
Absorptionskorrektur	SADABS [57]
Anzahl der gemessenen Reflexe	2918
Anzahl der symmetrieunabhängigen Reflexe	1328
Anzahl der beobachteten Reflexe	2656
Absorptionskoeffizient μ, mm ⁻¹	22,73
F(000)	608,0
<i>Strukturaufklärung</i>	
Strukturlösung, -verfeinerung	Direkte Methoden, Full-matrix least-squares über F ²
Anzahl der freien Parameter	41
Gütefaktor R1 (F _o > 4sigF _o ² / all)	0,0658 / 0,1161
Gewichteter Gütefaktor wR2	0,1485 / 0,1793
Wichtungsfaktor w	w = 1/(σ ² (F _o ²) + (0,0621·P) ²), (P = (max(F _o ² , 0) + 2·F _c ²)/3)
Δρ _{min} / ρ _{max} , e ⁻ /Å ³	-2,69 / 2,48

Tabelle 57 Atomkoordinaten für Rb₂Co₂O₃.

Atom	Lage	x	y	z
Rb1	4c	0,3791(1)	¼	0,0072(2)
Rb2	4c	0,0633(1)	¼	0,8721(2)
Co1	4c	0,2743(1)	¼	0,5961(2)
Co2	4c	0,1498(2)	¼	0,2827(2)
O1	4c	0,1267(8)	¼	0,5100(10)
O2	8d	0,1504(7)	0,0013(12)	0,1550(10)

Tabelle 58 Anisotrope Temperaturfaktoren [\AA^2] von $\text{Rb}_2\text{Co}_2\text{O}_3$.

Atom	U_{11}	U_{22}	U_{33}	U_{23}	U_{13}	U_{12}
Rb1	0,0212(6)	0,0246(5)	0,0308(6)	0	0,0010(4)	0
Rb2	0,0221(6)	0,0571(9)	0,0233(5)	0	0,0000(4)	0
Co1	0,0188(7)	0,0247(8)	0,0212(7)	0	0,0015(5)	0
Co2	0,0179(7)	0,0224(8)	0,0221(7)	0	0,0025(5)	0
O1	0,0245(46)	0,0270(42)	0,0221(35)	0	-0,0023(32)	0
O2	0,0484(44)	0,0246(35)	0,0549(41)	-0,0158(31)	-0,0036(36)	0,0121(37)

Tabelle 59 Interatomare Abstände [\AA], CN, ECoN und MEFIR [\AA] für $\text{Rb}_2\text{Co}_2\text{O}_3$.

Atom	O1	O2	CN	ECoN	MEFIR
Rb1	2,907	3,222	7	6,5	1,61
	3,030	3,222			
	3,030	3,296			
Rb2	2,992	2,906	5	5,0	1,52
		2,906			
		2,941			
		2,941			
Co1	1,863	1,822	3	3,0	0,43
Co2	1,834	1,822	3	3,0	0,42
		1,820			
		1,820			
CN	6	6			
ECoN	6,0	5,5			
MEFIR	1,43	1,43			

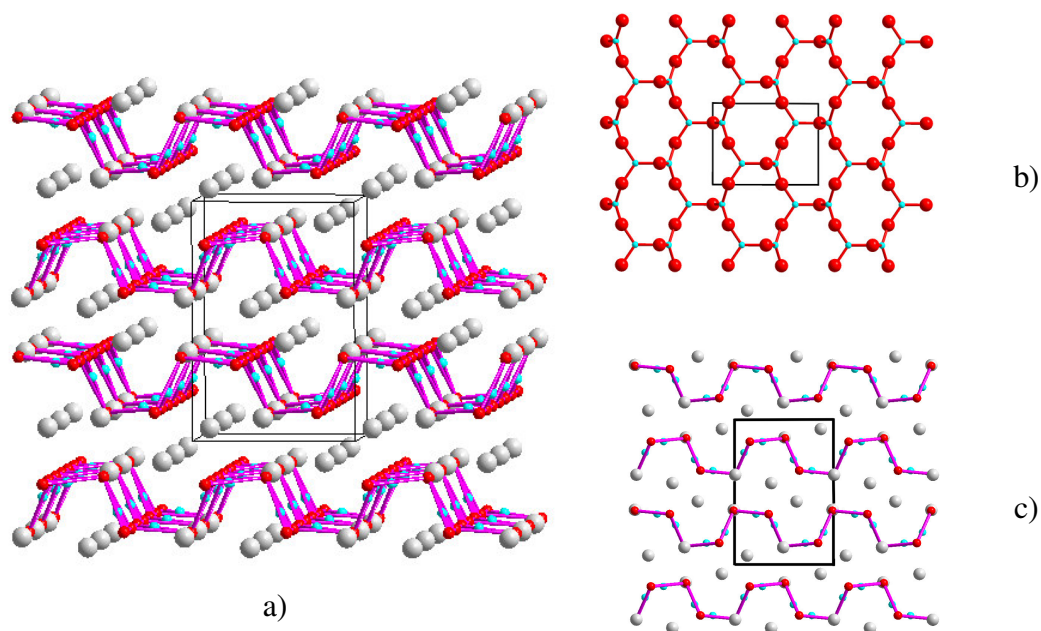


Abb. 68 a) Perspektivische Darstellung der Kristallstruktur von $\text{Rb}_2\text{Co}_2\text{O}_3$; b) und c) Das CoO_3 -Polyanion (Blickrichtung entlang [100] bzw. [010]).

Rb2 bildet als Koordinationspolyeder eine verzerrte tetragonale Pyramide, deren Basis, bestehend aus den vier Sauerstoffatomen O2, fast ein Rechteck ist. Die Pyramiden sind über die längeren Kanten der Basis zu endlosen Strängen verknüpft, wobei die Spitzen der Pyramiden alternierend in entgegengesetzte Richtungen zeigen. Rb1 ist unregelmäßig von sieben Sauerstoffatomen koordiniert. Sechs Rb1O7-Polyeder sind über eine gemeinsame Ecke und eines über eine gemeinsame Fläche mit der Rb2O5-Pyramide verknüpft. Interatomare Abstände, Koordinationszahlen (CN), effektive Koordinationszahlen (ECoN) und mittlere fiktive Ionenradien (MEFIR) sind in der Tabelle 59 zusammengestellt. Tabelle 60 zeigt einen Vergleich des MAPLE-Wertes [104] von Rb₂Co₂O₃ mit denen der Summen der binären Oxide. In der Tabelle 61 sind die Valenzsummen nach dem „bond-length-bond-strength“-Konzept [105] angegeben.

Tabelle 60 Der Madelunganteil der Gitterenergie (MAPLE) von Rb₂Co₂O₃ (in kcal/mol).

		binär	ternär	ΣΔ ^{a)}
Rb1	1x	100,2 ^{b)}	97,5	-2,7
Rb2	1x	100,2	104,3	+4,1
Co1	1x	543,6 ^{c)}	566,4	+22,6
Co2	1x	543,6	577,2	+33,6
O1	1x	372,5 ^{b)}	492,9	+120,4
O2	2x	543,6 ^{c)}	491,6	-52,0
Σ		2747,3	2821,5	Δ = +74,0 (2,7 %)

a) ternär-binär: MAPLE(Rb₂Co₂O₃) – MAPLE(Rb₂O) – 2 MAPLE(CoO);

b) aus Rb₂O;

c) aus CoO.

Tabelle 61 Valenzsummen in Rb₂Co₂O₃ nach dem „bond-length-bond-strength“-Konzept.

	O1	O2	Valenz (Kation)
Rb1	1 x 0,175 2 x 0,125	2 x 0,074 2 x 0,061	0,694
Rb2	1 x 0,138	2 x 0,175 2 x 0,159	0,806
Co1	1 x 0,628	2 x 0,704	2,036
Co2	1 x 0,672	2 x 0,706	2,083
Valenz (Anion)	1,863	1,878	

Mit Rb₂Co₂O₃ wurde ein Oxocobaltat(II) dargestellt, in dem Co^{II} in der bislang unbekanntenen Verknüpfung zu ²Co₂O₃-Netzen vorliegt. Dieses Ergebnis zusammen mit den bereits recht konsistenten Beobachtungen zur Strukturchemie von Alkalioxocobaltaten(II) berechtigen zu der Vermutung, daß sich hier eine den Silicaten analoge Struktursystematik verbirgt, in dem Sinne, daß sich ausgehend von Inselstrukturen über Ketten, Bändern und Schichten auch dreidimensionale Polyanionen ausbilden könnten.

4 Rb₃AgO₂

Alkalioxoargentate(I) bilden drei Familien von Verbindungen: AAg₃O₂ (A = Li [106], Na [107]), AAgO [108] (A = Li [109], Na [110], K [110, 111], Rb [110, 112, 113], Cs [110, 111, 113]) und A₃AgO₂ (A = Na [109], K [114, 115]). Innerhalb jeder Familie ist die Struktur des Argentatanions durch das Ag/O-Verhältnis bestimmt. Die Kondensationsgrad der linearen AgO₂-Einheit variiert von isolierten (A₃AgO₂), über oligomere [Ag₄O₄] (AAgO), zu dreidimensional verbundenen $\frac{1}{\infty}$ [AgO_{2/3}] (AAg₃O₂) Einheiten. Über die Azid/Nitrat-Route wurde ein neues homologes Rb₃AgO₂ dargestellt.

4.1 Darstellung und thermisches Verhalten und Röntgenpulveruntersuchung

Diese Verbindung kann über die Azid/Nitrat-Route aus Ag₂O (99 %, Sigma-Aldrich), RbN₃ und RbNO₃ (99 %, Sigma-Aldrich) dargestellt werden. Die Ausgangsverbindungen wurden entsprechend der Gl. 36 eingesetzt:



Die folgende Temperaturführung wurde ausgewählt: 25-260 °C (100 K/h); 260-380 °C (5 K/h); 380-450 (50 K/h). Anschließend wurde 50 h bei 450 °C getempert. Man erhält ein farbloses, luftempfindliches Pulver. Einkristalle wurden durch nachfolgendes Tempern (450 °C, 500 h) des gepressten Pulver gewonnen.

Wie die DTA/TG zeigen (Probenmasse 46,2 mg, Al₂O₃-Tiegel, Aufheizrate 10 K/min), beginnt die Substanz bei etwa 620 °C zu schmelzen.

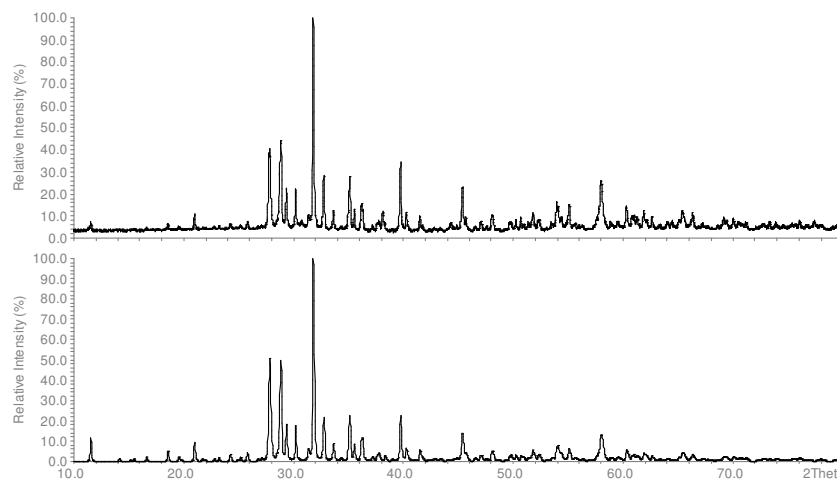


Abb. 69 Gemessenes (oben) und aus Einkristalldaten berechnetes Pulverdiffraktogramm (unten) von Rb₃AgO₂.

Die Gitterkonstanten wurden mittels Pulverdiffraktometrie (Cu-K_{α1}-Strahlung) bestimmt und verfeinert. Das Pulverdiffraktogramm kann orthorhombisch mit Gitterparametern a =

12,800(1), $b = 12,848(1)$, $c = 14,329(1)$ Å indiziert werden. Abb. 69 zeigt das gemessene Pulverdiffraktogramm und das aus Einkristalldaten berechnete.

4.2 Einkristallstrukturanalyse und Strukturbeschreibung

Die Kristallstruktur des neuen Rubidiumargentates, das in der orthorhombischen Raumgruppe ($P2_12_12_1$) kristallisiert, wurde mittels der Einkristallstrukturanalyse aufgeklärt. Wegen der pseudo-tetragonalen Metrik wurde eine Verzwillingung vermutet, die sich auch bestätigte. Vier Individuen wurden beobachtet (s. Tabelle 62). Das zweite Individuum erhält man aus dem ersten durch eine Rotation von 90° um die c -Achse. Das dritte ist durch ein Inversionszentrum mit dem ersten verbunden, und das vierte wird durch eine 4-zählige Drehinversionsachse erzeugt. Von diesen vier Individuen haben nur die drei ersten einen signifikanten Volumenanteil. Obwohl die Individuen I und III schon 87 % des gesamten Volumens ausmachen, verbessert die Berücksichtigung der Individuen II und IV in der Verfeinerung die R -Werte um etwa 3 %, was die Richtigkeit der Beschreibung bestätigt.

Die Einzelheiten zur Messung (293 K) und Strukturaufklärung sowie die weiteren kristallographischen Daten sind in Tabelle 62 zusammengestellt. Atomkoordinaten und Temperaturfaktoren finden sich in Tabelle 63 bzw. Tabelle 64.

Interatomare Abstände, Koordinationszahlen (CN), effektiven Koordinationszahlen (ECoN) und mittlere fiktive Ionenradien (MEFIR) sind in der Tabelle 65 angegeben. Die Differenz zwischen den MAPLE-Werten von Rb_3AgO_2 und denen der Summen der binären Oxide (Tabelle 66) ist niedrig (0,98 %).

Das charakteristische Merkmal der Struktur ist das lineare AgO_2^{3-} -Anion. Die Ag-O-Abstände liegen zwischen 2,00 und 2,04 Å und die O-Ag-O-Winkel zwischen $173,1^\circ$ für Ag2 und $178,0^\circ$ für Ag1. Diese Daten, bezogen auf das Argentat(I)-Anion, stimmen im wesentlichen für Rb_3AgO_2 , K_3AgO_2 [114] und Na_3AgO_2 [109] überein. Die Ag-O-Abstände in K_3AgO_2 , wie in [114] berichtet, streuen über einen überraschend großen Bereich von 1,91 bis 2,10 Å. Diese Abstände scheinen nicht zuverlässig zu sein, besonders der mit 1,91 Å deutlich zu kurze Ag-O-Bindungsabstand. Dazu sind einige Temperaturfaktoren von Kalium negativ bestimmt und die Sauerstoffatome sind nur isotrop verfeinert worden. Das berechtigt zur Vermutung, dass die Kristalle von K_3AgO_2 auch verzwillingt waren, was allerdings in der Verfeinerung nicht berücksichtigt wurde. Es ist interessant, dass die Verfeinerung der Struktur von Rb_3AgO_2 ohne Berücksichtigung der Verzwillingung auch zu den weit auseinander liegenden Ag-O-Abständen von 1,98-2,09 Å führte. Berücksichtigt man hingegen das Zwillingsgesetz, so werden die Ag-O-Abstände nahezu invariant (2,00 – 2,04 Å)

Tabelle 62 Kristallographische Daten und Einzelheiten zur Strukturbestimmung von Rb_3AgO_2 .

Kristalldaten

Kristallsystem	orthorhombisch
Raumgruppe, Z	$P2_12_12_1$ (Nr. 19), 16
Gitterkonstanten (aus Pulverdaten), Å	a = 12,800(1) b = 12,848(1) c = 14,329(1)
Molmasse, g/mol	396,27
Molares Volumen, cm^3/mol	88,86
Röntgenographische Dichte, g/cm^3	4,47
Kristallform, -farbe	unregelmäßig, farblos
Kristallgröße, mm^3	0,2 x 0,1 x 0,1

Datensammlung

Diffraktometer	Stoe IPDS II
Monochromator	Graphit
Röntgenstrahlung, Å	Mo- K_{α} , 0,71073
Messbereich	$2,0 < 2\Theta < 59,1$ $-17 < h < 17, -17 < k < 17, -19 < l < 19$
Absorptionskorrektur	Gauss [68]
T_{\min}, T_{\max}	0,2497, 0,6504
Anzahl der beobachteten Reflexe	24749
Anzahl der symmetrieunabhängigen Reflexe	6566
Absorptionskoeffizient μ , mm^{-1}	27,9
F(000)	2784

Strukturaufklärung

Strukturlösung	SHELXS-97 [24]
Strukturverfeinerung	Jana2000 [116]
Anzahl der freien Parameter	221
R(obs) ($> 3\sigma$)	0,0398
$R_w(\text{obs})$	0,0218
R(all)	0,0795
$R_w(\text{all})$	0,0227
Zwillingsmatrix II	$010 / \bar{1}00 / 001$
Zwillingsmatrix III	$\bar{1}00 / 0\bar{1}0 / 00\bar{1}$
Zwillingsmatrix IV	$0\bar{1}0 / 100 / 00\bar{1}$
Zwillingsvolumen I	0,39(2)
Zwillingsvolumen II	0,10(1)
Zwillingsvolumen III	0,48(1)
Zwillingsvolumen IV	0,02(1)
Extinktionskoeffizient	0,0393(6)

Alle AgO_2 -Hanteln in Rb_3AgO_2 sind parallel zu (001) ausgerichtet, eine Hälfte entlang [110], die andere entlang $[\bar{1}10]$ (Abb. 70a). Das unterscheidet Rb_3AgO_2 von Na_3AgO_2 , in welchem die AgO_2 -Hanteln parallel zur [001]-Achse und alternierend entlang der $[\bar{1}20]$ - und [120]-Richtung vorliegen.

Die Rubidiumatome sind tetraedrisch von Sauerstoff umgeben. Eine Ausnahme bildet Rb5, das nur drei nächste Nachbarn hat. Der vierte Nachbar für dieses Rubidiumatom ist verschoben und wesentlich weiter (3,92 Å) von ihm entfernt. Einige Rb-O-Abstände sind ziemlich kurz (2,7 Å). Allerdings sind sie mit denen in Rb₂PbO₂ [117] und Rb₂TeO₃ [118] vergleichbar.

Die Struktur von Rb₃AgO₂ kann von der Rb₂O-Struktur (anti-Fluorit-Typ) abgeleitet werden. Dabei wird ein Viertel der Alkalimetallatome, die in Tetraederlücken der *fcc*-Packung der Sauerstoffatome sitzen, durch Silberatome ersetzt: Rb₃AgO₂ $\hat{=}$ Rb₄O₂.

Tabelle 63 Atomkoordinaten von Rb₃AgO₂.

Atom	Lage	x	y	z
Ag1	4a	0,9997(2)	0,9976(1)	0,1755(1)
Ag2	4a	0,2342(1)	0,2558(1)	0,9195(1)
Ag3	4a	0,9993(2)	0,9907(1)	0,8506(1)
Ag4	4a	0,2287(1)	0,2341(1)	0,5929(1)
Rb1	4a	0,2021(2)	0,3039(2)	0,1452(1)
Rb2	4a	0,9893(2)	0,0045(2)	0,4249(1)
Rb3	4a	0,1960(2)	0,1971(2)	0,3607(2)
Rb4	4a	0,0685(1)	0,9167(1)	0,6281(1)
Rb5	4a	0,0056(2)	0,2126(1)	0,7271(1)
Rb6	4a	0,9805(2)	0,2846(2)	0,4942(1)
Rb7	4a	0,9873(2)	0,1997(1)	0,0074(1)
Rb8	4a	0,9473(1)	0,2499(2)	0,2442(1)
Rb9	4a	0,2054(2)	0,0101(1)	0,0088(1)
Rb10	4a	0,7826(2)	0,9790(2)	0,0091(1)
Rb11	4a	0,2472(2)	0,9554(2)	0,2612(1)
Rb12	4a	0,7346(2)	0,0439(2)	0,2441(1)
O1	4a	0,6102(11)	0,3900(11)	0,8225(10)
O2	4a	0,3897(14)	0,6166(12)	0,8218(11)
O3	4a	0,3495(12)	0,1461(11)	0,9164(9)
O4	4a	0,1236(13)	0,3668(11)	0,9395(12)
O5	4a	0,3866(10)	0,4014(10)	0,1435(9)
O6	4a	0,1149(11)	0,8837(11)	0,8380(10)
O7	4a	0,3394(12)	0,3459(11)	0,6069(8)
O8	4a	0,1223(12)	0,1204(11)	0,5697(11)

Betrachtet man die Struktur entlang der [001]-Achse, können zwei Typen von Ketten aus kantenverknüpften Tetraedern erkannt werden. Ein Typ wird nur von Rubidiumatomen (Rb5-Rb12, s. Abb. 70b (unten)) besetzt. Der zweite Typ enthält Rubidium und Silber in gleichen Mengen (Rb1-Rb4 und Ag1-Ag4, s. Abb. 70a (unten)). Die Reihenfolge in den gemischten Ketten entlang [001] ist-Ag-Ag-Rb-Rb- (Abb. 70b (rechts)).

Tabelle 64 Anisotrope Temperaturfaktoren [\AA^2] für Rb_3AgO_2 .

Atom	U_{11}	U_{22}	U_{33}	U_{12}	U_{13}	U_{23}
Ag1	0,0192(4)	0,0172(5)	0,0200(4)	-0,0001(4)	0,0000(8)	0,0003(7)
Ag2	0,0172(7)	0,0196(7)	0,0214(6)	0,0008(6)	0,0019(5)	0,0005(6)
Ag3	0,0176(4)	0,0215(7)	0,0210(4)	0,0008(5)	-0,0010(7)	-0,0003(6)
Ag4	0,0188(8)	0,0162(6)	0,0205(6)	0,0003(6)	0,0007(5)	0,0006(5)
Rb1	0,0373(13)	0,0352(11)	0,0262(10)	-0,0177(9)	0,0060(9)	-0,0044(9)
Rb2	0,0269(10)	0,0288(7)	0,0403(7)	0,0063(7)	0,0020(9)	0,0049(10)
Rb3	0,0310(12)	0,0326(11)	0,0308(10)	0,0134(9)	-0,0017(9)	-0,0010(9)
Rb4	0,0382(10)	0,0448(11)	0,0309(8)	-0,0163(8)	-0,0070(8)	0,0003(8)
Rb5	0,0559(11)	0,0397(10)	0,0524(11)	0,0216(10)	0,0297(11)	0,0218(8)
Rb6	0,0244(10)	0,0315(10)	0,0298(10)	0,025(9)	-0,0035(9)	-0,0075(9)
Rb7	0,0253(10)	0,0207(8)	0,0240(9)	-0,0011(8)	0,0002(9)	-0,0007(7)
Rb8	0,0212(6)	0,0225(7)	0,0211(7)	0,0016(10)	-0,0005(8)	0,0002(6)
Rb9	0,0232(9)	0,0225(9)	0,0222(9)	0,0005(7)	0,0015(7)	0,0015(8)
Rb10	0,0240(9)	0,0211(8)	0,0257(9)	-0,0013(7)	0,0003(8)	-0,0002(8)
Rb11	0,0236(10)	0,0243(10)	0,0220(8)	-0,0028(7)	-0,0004(7)	0,0007(7)
Rb12	0,0227(8)	0,0275(10)	0,0238(9)	-0,0002(8)	0,0034(7)	0,0022(7)
O1	0,0374(69)	0,0117(78)	0,0281(76)	0,0041(61)	0,0037(61)	-0,0007(65)
O2	0,062(97)	0,0557(87)	0,0444(88)	0,0099(73)	-0,0058(75)	0,0060(70)
O3	0,0401(76)	0,0171(62)	0,0198(63)	-0,0018(55)	0,0065(58)	-0,0006(53)
O4	0,0260(98)	0,0226(64)	0,0449(83)	-0,0036(65)	-0,0028(74)	0,0033(63)
O5	0,0159(61)	0,0258(66)	0,0191(55)	-0,0027(50)	0,0010(53)	0,0013(54)
O6	0,0195(68)	0,0280(77)	0,0335(74)	0,0153(56)	0,0108(55)	-0,0073(62)
O7	0,0280(72)	0,0221(66)	0,0177(58)	0,0024(53)	-0,0019(53)	0,0023(50)
O8	0,0369(81)	0,0068(74)	0,0486(92)	-0,0094(59)	0,0104(71)	-0,0056(68)

Tabelle 65 Interatomare Abstände [\AA], CN, ECoN und MEFIR [\AA] für Rb_3AgO_2 .

Atom	O1	O2	O3	O4	O5	O6	O7	O8	CN	ECoN	MEFIR
Ag1	2,022	2,034							2	2,0	0,62
Ag2			2,042	2,031					2	2,0	0,63
Ag3					2,003	2,029			2	2,0	0,61
Ag4							2,028	2,024	2	2,0	0,63
Rb1	2,793	2,972		3,217	2,673				4	3,4	1,34
Rb2			2,831	2,999			2,753	3,069	4	3,8	1,42
Rb3	3,058	2,691				2,653		3,290	4	3,0	1,30
Rb4			3,310	2,720		3,095		2,833	4	3,2	1,39
Rb5					2,811	2,842		2,954	3	3,0	1,44
Rb6		3,236				2,981	2,859	2,986	4	3,7	1,52
Rb7	3,121		2,868	2,932	2,834				4	3,8	1,47
Rb8	2,913	2,921	2,941				2,824		4	4,0	1,46
Rb9	2,996		2,865			3,158		2,904	4	3,8	1,51
Rb10		3,042		2,934	2,986		2,851		4	3,9	1,50
Rb11	2,909		2,859			2,934		3,357	4	3,5	1,50
Rb12		3,014		3,202	2,890		2,892		4	3,8	1,53
CN	7	7	7	7	6	7	6	8			
ECoN	6,5	6,6	6,3	6,2	5,9	6,5	6,0	6,8			
MEFIR	1,46	1,47	1,43	1,46	1,41	1,45	1,40	1,47			

Tabelle 66 Der Madelunganteil der Gitterenergie (MAPLE) von Rb_3AgO_2 [kcal/mol].

Atom	binär	ternär	$\Sigma\Delta^{\text{a)}}$
Ag1	132,5 ^{b)}	137,6	+5,0
Ag2	132,5	135,9	+3,2
Ag3	132,5	132,0	-0,7
Ag4	132,5	132,5	-0,1
Rb1	100,2 ^{c)}	118,0	+17,8
Rb2	100,2	120,1	+19,8
Rb3	100,2	113,8	+13,6
Rb4	100,2	106,4	+6,2
Rb5	100,2	91,3	-8,9
Rb6	100,2	89,2	-11,1
Rb7	100,2	95,7	-4,5
Rb8	100,2	98,9	-1,3
Rb9	100,2	88,1	-12,1
Rb10	100,2	100,8	+0,6
Rb11	100,2	86,1	-14,1
Rb12	100,2	96,9	-3,2
O1	453,8 ^{b)}	384,8	-69,0
O2	453,8	378,9	-74,9
O3	372,5 ^{c)}	385,7	+13,1
O4	372,5	373,9	+1,3
O5	372,5	389,3	+16,7
O6	372,5	396,7	+24,2
O7	372,5	387,2	+14,6
O8	372,5	387,4	+14,9
Σ	4875,0	4827,3	$\Delta = -47,7 (-0,98 \%)$

^{a)} ternär-binär: $\text{MAPLE}(\text{Rb}_3\text{AgO}_2) - 1,5 \text{MAPLE}(\text{Rb}_2\text{O}) - 0,5 \text{MAPLE}(\text{Ag}_2\text{O})$;

^{b)} aus Ag_2O ;

^{c)} aus Rb_2O .

Weil Silber die lineare Koordination bevorzugt, wird es aus der Tetraedermittle zur Kante verschoben. Dadurch wird Rubidium in Richtung der nächsten Oktaederlücke verschoben. Als Ergebnis, bleibt die Tetraederlücke der primären Struktur in Rb_3AgO_2 unbesetzt (Abb. 70b (rechts)).

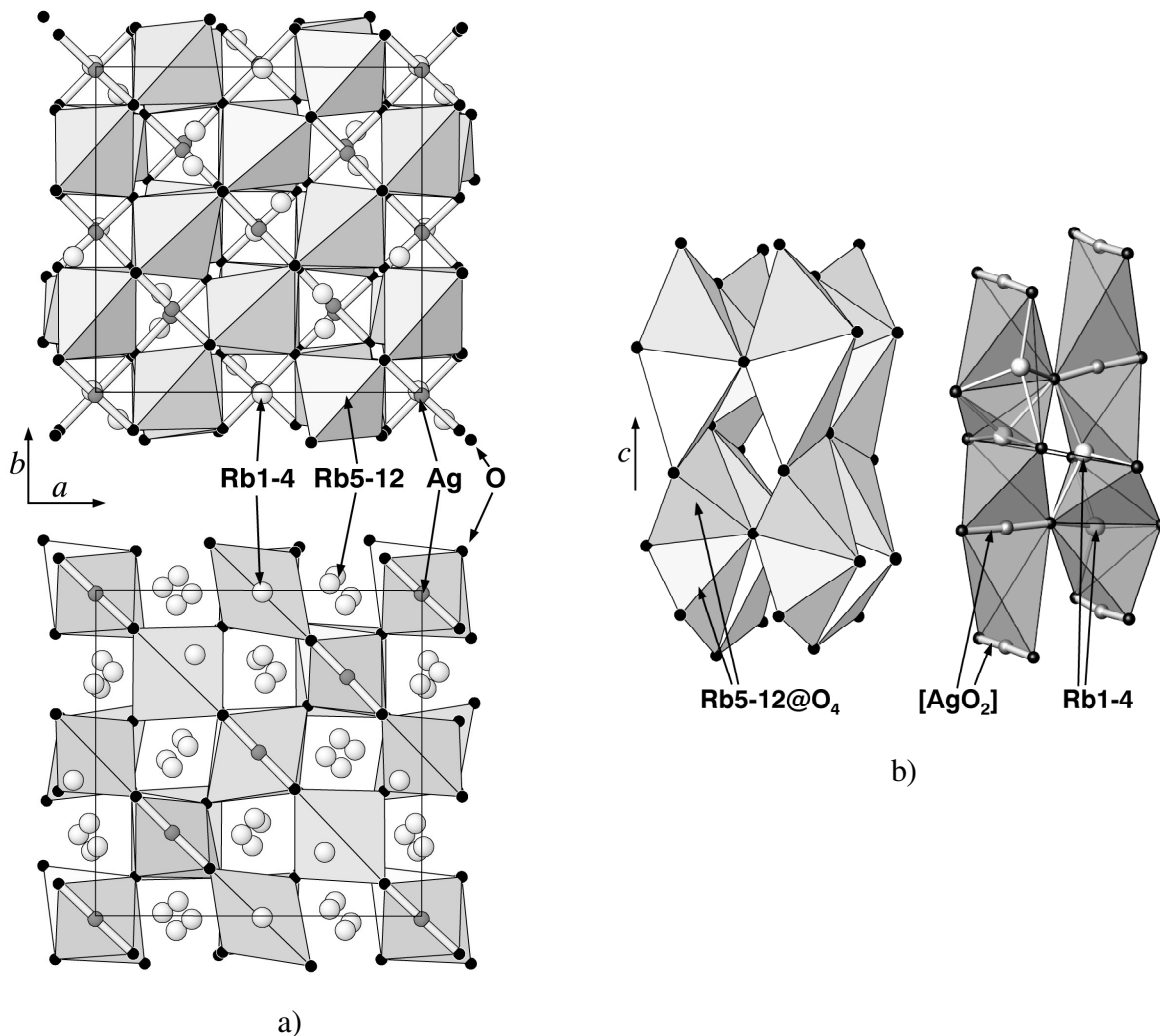


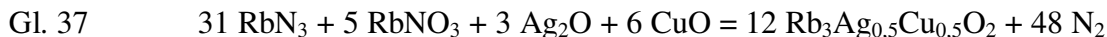
Abb. 70 a) Kristallstruktur von Rb_3AgO_2 . Die Ketten von Tetraedern, die ausschließlich von Rubidium (oben) und von Rubidium und Silber (unten) besetzt sind. b) Teil der Kristallstruktur von Rb_3AgO_2 , der über Kanten verknüpfte Tetraeder darstellt. Links sind die völlig von Rubidium besetzten Tetraeder, rechts von Silber und Rubidium besetzte Tetraeder gezeigt.

5 $\text{Rb}_3\text{Ag}_{0,5}\text{Cu}_{0,5}\text{O}_2$

Auf der Suche nach neuen Einsatzmöglichkeiten der Azid/Nitrat-Route wurden in dieser Arbeit die Versuche unternommen, Verbindungen darzustellen, die zwei verschiedene Typen von Oxoanionen enthalten. Einwertiges Kupfer und Silber haben chemisch und strukturell viel gemeinsam, so dass quaternäre Oxocupratargentate möglicherweise erhalten werden können, obwohl bisher kein Vertreter dieser Verbindungsklasse bekannt ist.

5.1 Darstellung, thermisches Verhalten und Röntgenpulveruntersuchung

Zur Darstellung wurden Ag_2O (99 %, Sigma-Aldrich), RbN_3 , RbNO_3 (99 %, Sigma-Aldrich) und aktives CuO entsprechend Gl. 37 eingesetzt.



Das folgende Temperaturprofil wurde ausgewählt: 25→260 °C (100 K/h); 260→380 °C (5 K/h); 380→450 (10 K/h). Dann wurde 50 h bei 450 °C getempert. Man erhält ein farbloses, luftempfindliches Pulver.

Einkristalle wurden durch nachfolgendes Tempern (450 °C, 500 h) des gepressten Reaktionsproduktes gewonnen.

Wie die DTA/TG zeigen (Probenmasse 27,3 mg, Al_2O_3 -Tiegel, Aufheizrate 10 K/min), beginnt die Substanz bei etwa 610 °C zu schmelzen.

Das pulverförmige Präparat von $\text{Rb}_3\text{Ag}_{0,5}\text{Cu}_{0,5}\text{O}_2$ wurde auf einem Diffraktometer mit $\text{Cu-K}\alpha$ -Strahlung im 2Θ Bereich von 10-90° untersucht. Das erhaltene Diffraktogramm konnte tetragonal mit Gitterkonstanten $a = 9,0169(3)$, $c = 14,1185(6)$ indiziert werden. In Abb. 71 ist das gemessene und das aus Einkristalldaten berechnete Pulverdiffraktogramm verglichen.

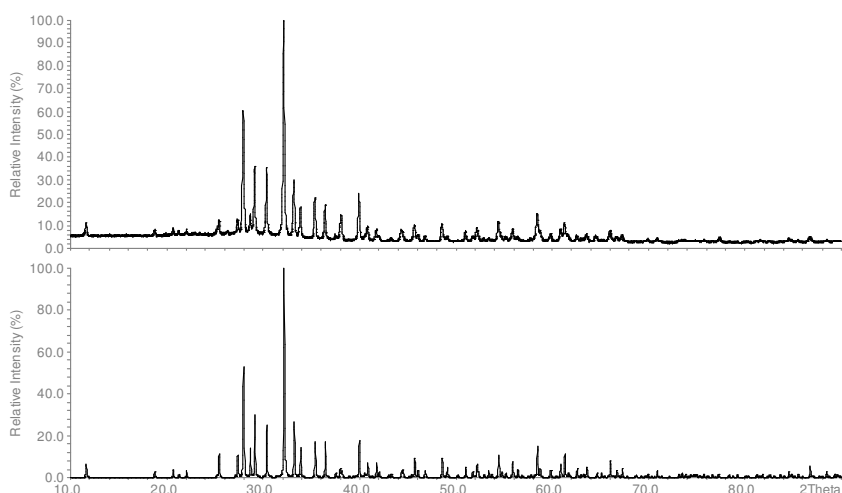


Abb. 71 Gemessenes (oben) und aus Einkristalldaten berechnetes (unten) Pulverdiffraktogramm von $\text{Rb}_3\text{Ag}_{0,5}\text{Cu}_{0,5}\text{O}_2$.

5.2 Einkristallstrukturanalyse und Strukturbeschreibung

Die Kristallstruktur von dem neuen Rubidiumargentatcuprat wurde aus Einkristalldaten aufgeklärt. Kristallographische Daten und Einzelheiten zur Strukturbestimmung sind in Tabelle 67 zusammengestellt. Atomkoordinaten und isotrope Temperaturfaktoren sind in Tabelle 68 angegeben. Kupfer und Silber besetzen in der Struktur die gleiche kristallographische Lage. Die Freigabe der Besetzungsfaktoren für Ag bzw. Cu führt jeweils zu dem Wert 0,50(1). Diese Atome

wurden nur isotrop verfeinert. Anisotrope Temperaturfaktoren für die anderen Atome befinden sich in Tabelle 69.

Obwohl Kupfer und Silber in der Struktur die gleiche kristallographische Lage statistisch besetzen, ist $\text{Rb}_3\text{Ag}_{0,5}\text{Cu}_{0,5}\text{O}_2$ keine einfache „feste Lösung“ zwischen Rb_3AgO_2 und Rb_3CuO_2 . Die erste Verbindung kristallisiert orthorhombisch in der Raumgruppe $P2_12_12_1$ (s. Kap. III 4) und die zweite monoklin in $P2_1/n$ [119]. Interessanterweise ist $\text{Rb}_3\text{Ag}_{0,5}\text{Cu}_{0,5}\text{O}_2$ isotyp zu K_3CuO_2 [115].

Tabelle 67 Kristallographische Daten und Einzelheiten zur Strukturbestimmung von $\text{Rb}_3\text{Ag}_{0,5}\text{Cu}_{0,5}\text{O}_2$ (293 K).

Kristalldaten

Kristallsystem	tetragonal
Raumgruppe, Z	$P4_12_12$ (Nr. 92), 8
Gitterkonstanten (aus Röntgenpulverdaten), Å	a = 9,0169(3) c = 14,1195(6)
Berechnete Dichte, g/cm ³	4,493
Kristallform, -farbe	unregelmäßig, farblos
Kristallgröße, mm ³	0,2 x 0,1 x 0,05

Strukturaufklärung

Strukturlösung, -verfeinerung	Direkte Methoden, Full-matrix least-squares über F^2
Anzahl der freien Parameter	53
R1 ($F_o > 4\text{sig}F_o^2/\text{all}$)	0,0544 / 0,0669
wR2	0,1501
Wichtungsfaktor	$w = 1/(\sigma^2(F_o^2) + (0,1036 \cdot P)^2)$, $P = (\max(F_o^2, 0) + 2 \cdot F_c^2)/3$
$\Delta\rho_{\min} / \rho_{\max}$, e ⁻ /Å ³	-1,90/3,19

Datensammlung

Diffraktometer	Stoe IPDS II
Monochromator	Graphit
Röntgenstrahlung λ , Å	Mo- K_{α} , 0,71073 Å
Messbereich	$2\Theta < 59,22^\circ$ $-12 < h < 12, -12 < k < 12, -19 < l < 19$
Absorptionskorrektur	Gauss [68]
Anzahl der gemessenen Reflexe	12101
Anzahl der symmetrieunabhängigen Reflexe	1618
Absorptionskoeffizient μ , mm ⁻¹	28,67
F(000)	1368

Wie in allen Cupraten(I) und Argentaten(I) mit der Formel $A_3\text{MO}_2$ (A = Alkalimetall, M = Cu bzw. Ag) liegen hier auch isolierte lineare (Winkel 178,14°) Hanteln MO_2 vor. Dabei ist hier die Lage von M statistisch durch Ag und Cu besetzt (Besetzungsfaktor für jedes Element 0,50(1)).

Der M-O-Abstände betragen 1,904 Å und 1,910 Å (Tabelle 70), was zwischen den charakteristischen Werten für Ag-O (2,00-2,04 Å) und Cu-O (1,78-1,84 Å) liegt. Die Rubidiumatome sind tetraedrisch koordiniert. Die Struktur von $\text{Rb}_3\text{Ag}_{0,5}\text{Cu}_{0,5}\text{O}_2$ kann von der Rb_2O -Struktur (anti-Fluorit-Typ) abgeleitet werden. Ableitung und prinzipieller Strukturaufbau wurde schon in Kap III 4.2 beschrieben. Diese Verbindungen sind zwar nicht isotyp, aber strukturell eng verwandt. Rb_3AgO_2 kann von $\text{Rb}_3\text{Ag}_{0,5}\text{Cu}_{0,5}\text{O}_2$ durch die Symmetrierniedrigung ($P4_12_12 \rightarrow P2_12_12_1$) im gleichen Translationsgitter erhalten werden.

Die Differenz zwischen den MAPLE-Werten [104] von $\text{Rb}_3\text{Ag}_{0,5}\text{Cu}_{0,5}\text{O}_2$ und denen der Summen der binären Oxide ist befriedigend (Tabelle 71).

Tabelle 68 Atomkoordinaten und isotrope Temperaturfaktoren [\AA^2] für $\text{Rb}_3\text{Ag}_{0,5}\text{Cu}_{0,5}\text{O}_2$.

Atom	Lage	x	y	z	U_{eq}
Rb1	8b	0,5350(1)	0,9398(1)	0,0016(1)	0,0280(3)
Rb2	8b	0,8465(2)	0,7366(2)	0,3915(1)	0,0604(6)
Rb3	4a	0,9459(1)	0,9459(1)	0	0,0271(4)
Rb4	4a	0,5274(1)	0,5274(1)	0	0,0306(4)
Ag/Cu*	8b	0,2612(1)	0,2625(1)	0,3345(1)	0,0235(3)
O1	8b	0,2375(10)	0,5514(11)	0,9192(6)	0,0369(19)
O2	8b	0,9743(9)	0,2405(10)	0,0837(6)	0,0322(17)

* Besetzungsfaktor für Ag bzw. Cu 0,50(1)

Tabelle 69 Anisotrope Temperaturfaktoren [\AA^2] für $\text{Rb}_3\text{Ag}_{0,5}\text{Cu}_{0,5}\text{O}_2$.

Atom	U_{11}	U_{22}	U_{33}	U_{23}	U_{13}	U_{12}
Rb1	0,0288(5)	0,0289(5)	0,0263(6)	0,0011(5)	-0,0008(5)	-0,0006(3)
Rb2	0,1081(15)	0,0279(7)	0,0453(7)	-0,0013(6)	-0,0217(8)	0,0052(7)
Rb3	0,0281(5)	0,0281(5)	0,0250(8)	-0,0031(5)	0,0031(5)	-0,0010(5)
Rb4	0,0318(5)	0,0318(5)	0,0281(8)	0,0024(5)	-0,0024(5)	0,0025(5)
O1	0,0218(41)	0,0482(51)	0,0408(44)	-0,0016(37)	-0,0005(39)	0,0008(37)
O2	0,0302(41)	0,0262(42)	0,0402(42)	-0,0058(40)	-0,0058(32)	0,0060(35)

Tabelle 70 Interatomare Abstände [\AA], CN, ECoN und MEFIR [\AA] für $\text{Rb}_3\text{Ag}_{0,5}\text{Cu}_{0,5}\text{O}_2$.

Atom	O1	O2	CN	ECoN	MEFIR
Ag/Cu	1,904	1,910	2	2,0	0,51
Rb1	2,912	2,932	4	4,0	1,53
	3,026	2,940			
Rb2	2,733	2,745	4	3,1	1,38
	3,271	3,165			
Rb3	3,040	2,919	4	3,9	1,55
	3,040	2,919			
Rb4	2,860	3,034	4	3,9	1,50
	2,860	3,034			
CN	7	7			
ECoN	6,3	6,5			
MEFIR	1,42	1,43			

Tabelle 71 Der Madelunganteil der Gitterenergie (MAPLE) von $\text{Rb}_3\text{Ag}_{0,5}\text{Cu}_{0,5}\text{O}_2$ [kcal/mol].

Atom		binär	ternär	$\Sigma\Delta^{\text{a)}}$
Ag	1 x	132,5 ^{b)}	150,2	+17,7
Cu	1 x	147,0 ^{c)}	150,2	+3,2
Rb1	2 x	100,2 ^{d)}	92,7	-7,5
Rb2	2 x	100,2	109,9	+9,7
Rb3	1 x	100,2	91,0	-9,2
Rb4	1 x	100,2	95,3	-4,9
O1	2 x	372,5 ^{d)}	395,1	+22,6
O2	2 x	425,6 ^{e)}	392,5	-33,1
Σ		2476,9	2467,1	$\Delta = -9,8$ (-0,40 %)

^{a)} quaternär-binär: $\text{MAPLE}(\text{Rb}_3\text{Ag}_{0,5}\text{Cu}_{0,5}\text{O}_2) - 1,5 \text{MAPLE}(\text{Rb}_2\text{O}) - 0,25 \text{MAPLE}(\text{Ag}_2\text{O}) - 0,25 \text{MAPLE}(\text{Cu}_2\text{O})$;

^{b)} aus Ag_2O ;

^{c)} aus Cu_2O ;

^{d)} aus Rb_2O ;

^{e)} gewogenes Mittel aus Ag_2O , Cu_2O und Rb_2O .

6 Natriumcobaltatcarbonat $\text{Na}_5[\text{CoO}_2]\text{CO}_3$

Wie die erfolgreiche Darstellung von $\text{Rb}_3\text{Cu}_{0,5}\text{Ag}_{0,5}\text{O}_2$ gezeigt hat (s. Kap. 5), können über die Azid/Nitrat-Route auch quaternäre Oxometallate erhalten werden, die gleichzeitig zwei Übergangsmetalle in Oxoanionen enthalten. Allerdings kann man diese Route auch zu Darstellung solcher Verbindungen anwenden, die sowohl das Oxoanion des Übergangsmetalls als auch ganz normale, herkömmliche Anionen, wie z. B. das Carbonatanion CO_3^{2-} , gleichzeitig enthalten. $\text{Na}_5[\text{CoO}_2]\text{CO}_3$ ist die erste gelungene Bestätigung dafür.

6.1 Darstellung, thermisches Verhalten und Röntgenpulveruntersuchung

$\text{Na}_5[\text{CoO}_2]\text{CO}_3$ wurde über die Azid/Nitrat-Route dargestellt. Für die Synthese wurden Co_3O_4 (99,7 %, Johnson Matthey), NaN_3 (99,5%, Aldrich), NaNO_3 (99%, Aldrich) und Na_2CO_3 (99,9 %, Merck) eingesetzt. Die Edukte wurden in Stoffmengen entsprechend der Gl. 38 gemischt und nach den üblichen Verfahren der Azid/Nitrat-Route behandelt.



Im Ar-Strom wurde die folgende Temperaturführung gewählt: 25→260 °C (100 K/h); 260→380 °C (5 K/h), 380→500 °C (10 K/h). Dann wurde 50 h bei 500 °C getempert. Man erhält ein rotes, luft- und feuchtigkeitsempfindliches Pulver.

Zur Kristallzucht wurde das erhaltene Pulver gepreßt und in verschlossenen Silbertiegeln, ihrerseits in Glasampullen eingeschmolzen, für 2000 h bei 500 °C getempert.

Wie DTA/TG zeigen, tritt ein thermischer Abbau von $\text{Na}_5[\text{CoO}_2]\text{CO}_3$ in Na_3CoO_2 und Na_2CO_3 bei $\sim 600^\circ\text{C}$ ein.

Mikrokristalline Proben von $\text{Na}_5[\text{CoO}_2]\text{CO}_3$ wurden mittels Röntgenpulverdiffraktometrie (Co- $K_{\alpha 1}$ und Mo- $K_{\alpha 1}$ -Strahlungen) untersucht. Das Diffraktogramm lässt sich unter Annahme des tetragonalen Kristallsystems mit Gitterkonstanten $a = 4,6467(4)$, $c = 8,2577(6)$ Å indizieren. Abb. 72 zeigt das gemessene Pulverdiffraktogramm und das aus Einkristalldaten berechnete.

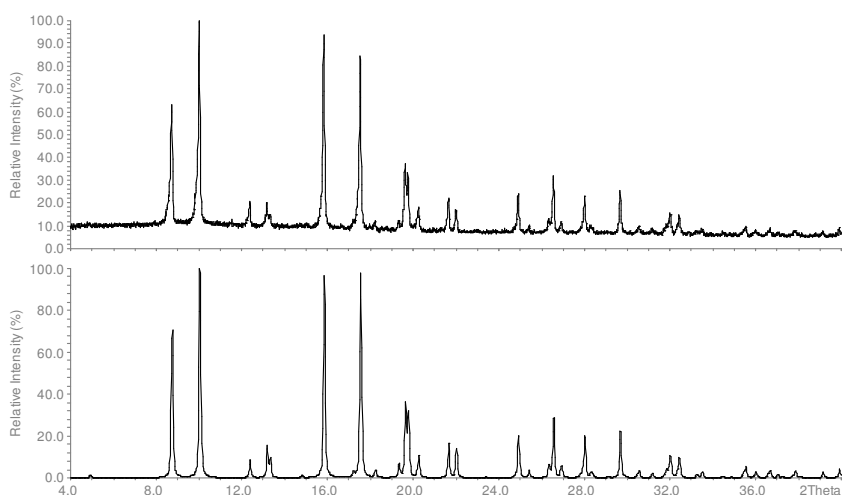


Abb. 72 Gemessenes (oben) und aus Einkristalldaten berechnetes Pulverdiffraktogramm (unten) von $\text{Na}_5[\text{CoO}_2]\text{CO}_3$.

6.2 Einkristallstrukturanalyse und Strukturbeschreibung

Die Einkristalle wurden auf einem Vierkreisdiffraktometer (Bruker AXS) mit SMART-CCD (APEX) vermessen ($T = 293$ K). Die Strukturlösung erfolgte mit direkten Methoden, die Verfeinerung wurde mit der Methode der kleinsten Fehlquadrate durchgeführt. Angaben zur Strukturbestimmung und kristallographische Daten sind in Tabelle 72 zusammengefasst. Atomkoordinaten und Temperaturfaktoren finden sich in Tabelle 73.

Die Kristallstruktur der Verbindung aufgrund der Einkristallstrukturanalyse ist in Abb. 73 dargestellt. Co^{I} wird, wie erwartet, von Sauerstoffatomen in Form einer linearen Hantel umgeben. Die Co-O-Abstände betragen $1,755$ Å und die O-Co-O-Winkel 180° . Die Geometrie des linearen Anions stimmt sehr gut für alle bekannten Alkalioxocobaltate(I) [78, 79] einschliessend Rb_3CoO_2 (s. Kap. III 3.6.3) überein. Nach der Einkristallstrukturanalyse (Tabelle 73), ist das Carbonatanion fehlgeordnet. Das Oktaeder in der Mitte der Elementarzelle (Abb. 73) entspricht dem fehlgeordneten Carbonatanion. Das Kohlenstoffatom sitzt in der Mitte des Oktaeders. An jeder der sechs Ecken befinden sich Sauerstoffatome mit dem Besetzungsfaktor 0,5. $\text{Na}_5[\text{CoO}_2]\text{CO}_3$ ist isotyp zu $\text{Na}_5[\text{NiO}_2]\text{CO}_3$ [120].

Tabelle 72 Kristallographische Daten und Angaben zur Strukturbestimmung für $\text{Na}_5[\text{CoO}_2]\text{CO}_3$.

Kristalldaten

Kristallsystem	tetragonal
Raumgruppe, Z	$P4/mmm$ (Nr. 123), 1
Gitterkonstanten (aus Röntgenpulverdaten), Å	$a = 4,6467(4)$ $c = 8,2577(6)$
Berechnete Dichte, g/cm^3	2,474
Kristallform, -farbe	unregelmäßig, rot
Kristallgröße, mm^3	0,15 x 0,1 x 0,1

Strukturaufklärung

Parameterverfeinerung	Full-matrix least-squares über F^2
Anzahl der freien Parameter	25
R1 ($F_o > 4\text{sig}F_o^2/\text{all}$)	0,0436 / 0,0548
wR2	0,1107
Wichtungsfaktor	$w = 1/(\sigma^2(F_o^2) + (0,0476 \cdot P)^2 + 0,44 \cdot P)$, $P = (\max(F_o^2, 0) + 2 \cdot F_c^2)/3$
$\Delta\rho_{\min}, \rho_{\max}$ ($\text{e}^-/\text{Å}^3$)	-1,20/1,14

Datensammlung

Diffraktometer	Bruker AXS, APEX SMART-CCD
Monochromator	Graphit
Röntgenstrahlung λ , Å	Mo- K_α , 0,71073 Å
Meßbereich	$2\Theta < 75,0^\circ$ $-6 < h < 6, -7 < k < 6, -11 < l < 10$
Absorptionskorrektur	SADABS [57]
Anzahl der gemessenen Reflexe	1635
Anzahl der symmetrieunabhängigen Reflexe	225
Anzahl der beobachteten Reflexe	1635
Absorptionskoeffizient μ , mm^{-1}	2,67
F(000)	122

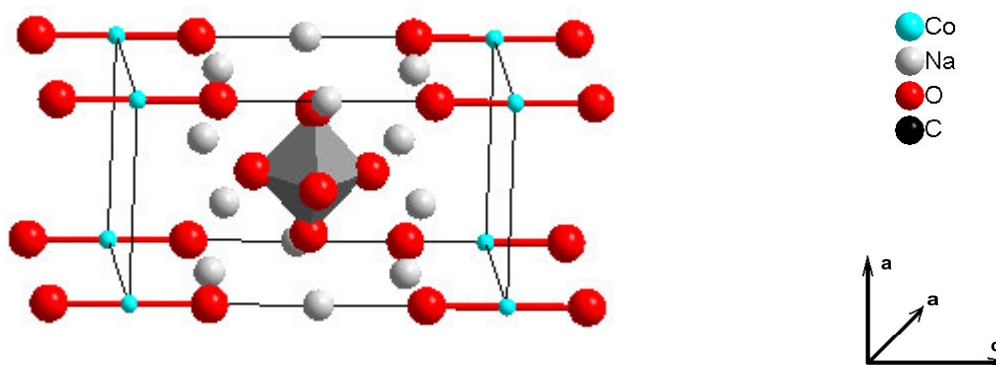


Abb. 73 Kristallstruktur von $\text{Na}_5[\text{CoO}_2]\text{CO}_3$. Das Oktaeder in der Mitte der Zelle entspricht der ungeordneten Carbonateinheit.

Tabelle 73 Atomkoordinaten und anisotrope Temperaturfaktoren [\AA^2] für $\text{Na}_5[\text{CoO}_2]\text{CO}_3$.

Atom	Lage	x	y	z	U_{11}	U_{22}	U_{33}
Co	1a	0	0	0	0,0174(6)	0,0174(6)	0,0149(7)
Na1	1b	0	0	$\frac{1}{2}$	0,0362(16)	0,0362(16)	0,0182(19)
Na2	4i	0	$\frac{1}{2}$	0,2403(3)	0,0678(20)	0,0142(11)	0,0384(13)
O1	2g	0	0	0,2125(6)	0,0183(15)	0,0183(15)	0,0179(21)
O2	2h ^{a)}	$\frac{1}{2}$	$\frac{1}{2}$	0,345(2)	0,0670(79)	0,0670(79)	0,0723(125)
O3	4o ^{a)}	$\frac{1}{2}$	0,195(3)	$\frac{1}{2}$	0,0503(84)	0,0435(76)	0,0530(79)
C	1d ^{b)}	$\frac{1}{2}$	$\frac{1}{2}$	$\frac{1}{2}$	0,0614(78)	0,0614(78)	0,0452(92)

$U_{12} = U_{13} = U_{23} = 0$ für alle Atome;

^{a)} Besetzungsfaktor: 0,5;

^{b)} ungeordnet, mittlere Lage.

6.3 Schwingungsspektroskopie an $\text{Na}_5[\text{CoO}_2]\text{CO}_3$

Zum Nachweis des Carbonatanions wurde die Verbindung IR-spektroskopisch analysiert (Abb. 74). Hierbei konnten die Banden, wie in Tabelle 74 gezeigt, zugeordnet werden.

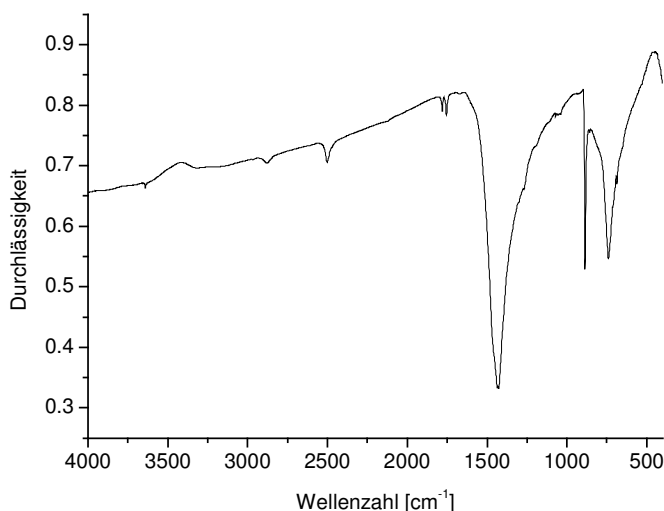


Abb. 74 IR-Spektrum von $\text{Na}_5[\text{CoO}_2]\text{CO}_3$ (in KBr).

Tabelle 74 Beobachtete Schwingungsbanden in $\text{Na}_5[\text{CoO}_2]\text{CO}_3$.

Zuordnung	Wellenzahl [cm^{-1}]
$2\nu_3$	2875
$\nu_1 + \nu_2$	2499
$2\nu_1$	2121
$\nu_1 + \nu_4$	1779/1750
ν_3	1427
ν_1	1043
ν_2	881
$\nu_{\text{as}}(\text{CoO}_2^{3-})$	736
ν_4	685
$\nu(\text{Na-O})$	523

6.4 Magnetische Eigenschaften

Die Proben von $\text{Na}_5[\text{CoO}_2]\text{CO}_3$ enthielten stets Spuren von ferromagnetischen Verunreinigungen, wie feldabhängige Suszeptibilitätswertmessungen zeigten. Um die paramagnetische Suszeptibilität der Substanz aus den magnetischen Daten zu ermitteln, wurde eine spezielle Methode (s. Kap. II 2.9) angewendet. Die Beeinflussung der Messergebnisse lassen sich danach rechnerisch eliminieren. Die Probe von $\text{Na}_5[\text{CoO}_2]\text{CO}_3$ ($m = 34,3 \text{ mg}$) wurde im Temperaturbereich 5-300 K (Schrittweite 5 K) bei Feldstärken 1-5 T (Schrittweite 1 T) gemessen. In Abb. 75 ist die Abhängigkeit der ausgewerteten magnetischen Suszeptibilität von der Temperatur dargestellt.

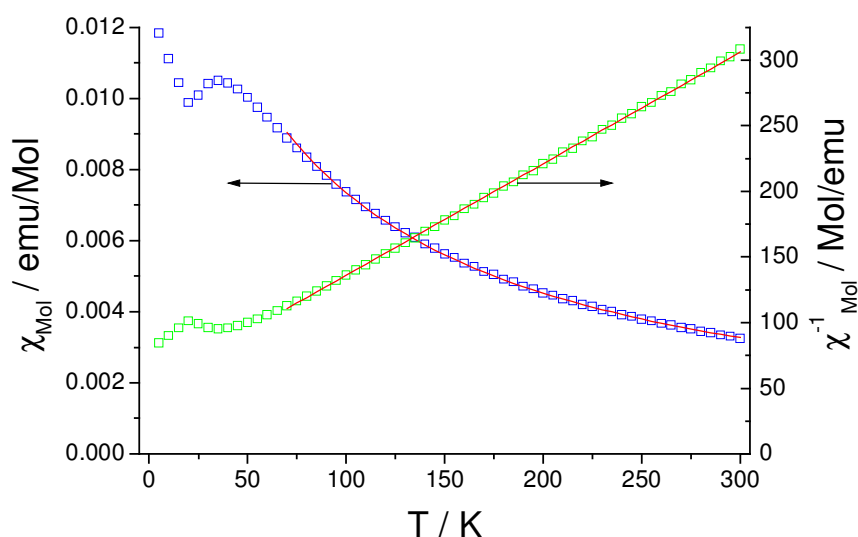


Abb. 75 Magnetische Suszeptibilität (in blau), inverse magnetische Suszeptibilität (in grün) und Anpassung mit der Gl. 34 von $\text{Na}_5[\text{CoO}_2]\text{CO}_3$.

Im Hochtemperaturbereich ($> 60 \text{ K}$) entspricht die Kurve dem Curie-Weiss-Gesetz. Die Anzahl effektiver Bohr-Magnetonen beträgt bei 300 K $2,8 \mu_B$. Das Fitten der Daten mit der Gl. 34 ($S = 1$ bei Co^{+1} (d^8) in der „high-spin“-Konfiguration) führt zu den folgenden Werten für die freigegebenen Parameter: $g = 2,17$ (entspricht $\mu = 3,07 \mu_B$, $\mu_{\text{spin only}} = 2,83 \mu_B$), $\Theta = -60 \text{ K}$. Die negative paramagnetische Curie-Temperatur Θ spricht für eine antiferromagnetische Wechselwirkung zwischen den magnetischen Zentren. Der ermittelte Landé-Faktor stimmt sehr gut mit den in den anderen Cobaltaten(I) gefundenen Werten überein: 2,16 in K_2CsCoO_2 (EPR-Untersuchung) [79] und 2,19 in Rb_3CoO_2 (Fitten der magnetischen Suszeptibilität, s. Kap. III 3.6.4). Aus dem Verlauf der Suszeptibilität ergibt sich bei etwa 33 K eine Phasenumwandlung. Die Tieftemperaturphase bleibt paramagnetisch mit dem magnetischen Moment $2,67 \mu_B$, was beinahe dem reinen Spinmagnetismus mit $S = 1$ entspricht ($2,83 \mu_B$). Daraus kann man schliessen,

dass es sich hier wahrscheinlich um einen strukturellen (nicht magnetischen) Phasenübergang handelt. Die Reduktion des magnetischen Momentes ist wohl mit der Sättigung (aus oben beschriebenen Gründen wurde sie bei den großen Feldstärken gemessen) der Suszeptibilität verbunden. Der gleiche Effekt wurde auch für die Suszeptibilität von Rb_3CoO_2 (die durch das gleiche Verfahren ermittelt wurde) beobachtet.

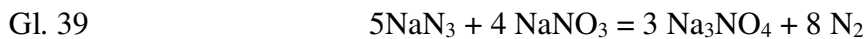
7 Schlußbemerkung. Azid/Nitrat-Route als ein aussichtsreicher Zugang zu den neuen Alkalioxometallaten

Die vorliegende Arbeit ist der erste Versuch, neue Alkalioxometallate systematisch über die Azid/Nitrat-Route (A/N-R) darzustellen. Im Unterschied zu der Pionierarbeit von Trinschek und Jansen [10], in der diese Route erstmals als ein neuer Zugang zu multinären Oxiden der Alkalimetalle vorgestellt wurde, befaßt sich die vorliegende Dissertation praktisch ausschließlich mit der Synthese von neuen Verbindungen (in [10] wurde die A/N-R an zwei Dutzend Alkalioxometallaten getestet, darunter wurden zwei neue Natriumzincate [121, 122] dargestellt, die trotz intensiver Bemühungen auf dem herkömmlichen Weg bisher nicht erhalten werden konnten). Die Fülle der hier erstmals dargestellten Verbindungen berechtigt zu den ersten verallgemeinerbaren Schlüssen über die Stärke und Schwäche des neuen Syntheseweges. Schon in [10] wurden alle wesentlichen Vorteile dieser Route im Vergleich zu dem üblichen Weg aus Oxiden erwähnt. Sie können folgendermaßen formuliert werden:

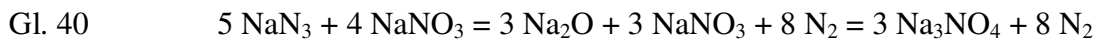
- 1) Luftunempfindlichkeit der Ausgangsverbindungen,
d.h. Ausgangsverbindungen können besser homogenisiert werden (Kugelmühle o.ä.) => reinere und homogenere Zielverbindungen;
- 2) in situ erzeugtes Alkalimetalloxid ist besonders reaktiv,
d.h. Verbindungen, die wegen der hohen Aktivierungsenergie nicht zugänglich sind, können eher erhalten werden. (Temperaturerhöhung kann nicht immer in solchen Fällen helfen, weil damit die Zersetzungstemperatur der gewünschten Substanz überschritten werden kann oder die Reaktion mit der Tiegelwand eintritt). Das fein verteilte Alkalimetalloxid reduziert auch die Reaktionszeit, was unerwünschte Reaktionen mit dem Tiegelmaterial verringert und zu mehr homogenen Produkten führt.

Wie allerdings unsere Untersuchungen gezeigt haben, werden Alkalimetallazid und Alkalimetallnitrat nur selten unmittelbar zu dem Alkalimetalloxid umgesetzt. Azid und Nitrat reagieren meistens direkt mit dem beigemischtem Übergangsmetalloxid. Dabei findet man verschiedene Zwischenprodukte je nach Übergangsmetalloxid, Verhältnis der Ausgangsstoffe und thermischer Behandlung. Als eine Schwäche der Route wurde in [10] die Nichterreichbarkeit der vollen Oxidbasizität der Alkalimetalloxide erwähnt, was z.B. die Verbindung Na_3NO_4 über die Azid/Nitrat-Route nicht zugänglich macht. Das widerspricht aber dem Punkt zwei, weil in situ erzeugtes Natriumoxid eine bessere Oxidbasizität anzeigen müßte. In der Wirklichkeit liegen die Gründe für das Versagen der A/N-R bei Na_3NO_4 an dem Ablauf der Reaktion. Das kann im

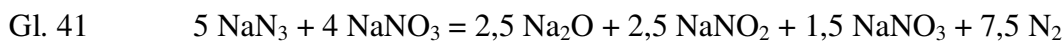
Folgenden gezeigt werden. Prinzipiell kann die Darstellung von Na_3NO_4 über die Azid/Nitrat-Route nach der Gl. 39 erfolgen.



Wird Natriumoxid als ein Zwischenprodukt vorausgesetzt, kann die Reaktionsgleichung in zwei Stufen (Gl. 40) aufgeteilt werden, die gemeinsam das gewünschte Produkt ergeben.

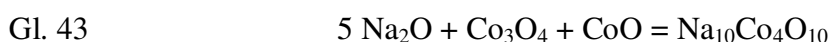
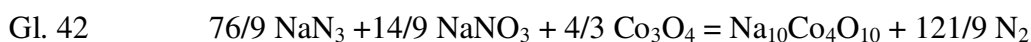


Hier scheint das Natriumazid mit im „Überschuß“ (für die erste Stufe) anwesenden Natriumnitrat zu Natriumoxid und Natriumnitrit so zu reagieren, dass den ersten Reaktionsschritt die Gl. 41 beschreibt.



Damit das erhaltene Gemisch zu Na_3NO_4 umgesetzt wird, müßte der in der Oxidationsstufe +3 vorhandene Stickstoff (NaNO_2) zu N^0 (N_2) und zu N^{+5} (z.B. in NaNO_3) disproportionieren. Das scheint aber wenig realistisch zu sein, weil bei hohen Temperaturen eben NaNO_2 stabiler ist als NaNO_3 , NaNO_3 dagegen zersetzt sich zu NaNO_2 und O_2 . Der Mechanismus der Reaktionen bei der Azid/Nitrat-Route ist ein sehr interessantes und äußerst nützliches Thema, das aber außerhalb dieser Arbeit liegt und eine große separate Untersuchung erfordert.

Die Abwesenheit der Alkalimetalloxide in den Zwischenprodukten minimiert aber nicht den „thermodynamischen“ Vorteil der Azid/Nitrat-Route im Vergleich zu dem herkömmlichen Weg, was die Bildung des gewünschten Alkalioxometallates sehr begünstigt. Da die thermodynamischen Daten von Alkalioxometallaten nicht bekannt sind, ist es nicht möglich die freien Enthalpien (ΔG) der verschiedenen Darstellungsreaktionen direkt abzuschätzen. Man kann sie aber miteinander vergleichen, indem die Differenz zwischen den freien Enthalpien berechnet wird. Tabelle 75 gibt die erforderlichen thermodynamischen Daten für die beteiligten Verbindungen wieder (die Bildungsenthalpien und -entropien werden unter den Standardbedingungen benutzt [123] und deren Temperaturabhängigkeit wird vernachlässigt). An dem Beispiel von $\text{Na}_{10}\text{Co}_4\text{O}_{10}$ kann der Unterschied den freien Enthalpien berechnet werden. Über die Azid/Nitrat- und „Oxid“-Routen erhält man $\text{Na}_{10}\text{Co}_4\text{O}_{10}$ nach Gl. 42 bzw. Gl. 43 (die letzte Reaktionsgleichung ist nur gedanklich).



Daraus folgen die Differenzen zwischen diesen Reaktionen:

$$\begin{aligned} & \Delta H_{298}^{\circ} (\text{Gl. 42}) - \Delta H_{298}^{\circ} (\text{Gl. 43}) = \\ & = 5\Delta H_{\text{B}}^{\circ} (\text{Na}_2\text{O}) + \Delta H_{\text{B}}^{\circ} (\text{CoO}) - 1/3\Delta H_{\text{B}}^{\circ} (\text{Co}_3\text{O}_4) - 76/9\Delta H_{\text{B}}^{\circ} (\text{NaN}_3) - 14/9\Delta H_{\text{B}}^{\circ} (\text{NaNO}_3) = \\ & = -5\cdot 430,6 - 238,9 + 1/3\cdot 905,0 - 76/9\cdot 21,3 + 14/9\cdot 466,5 = \\ & = -2153,0 - 238,9 + 301,7 - 179,9 + 725,7 = -1544,4 \text{ kJ/Mol} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
& \Delta S_{298}^{\circ} (\text{Gl. 42}) - \Delta S_{298}^{\circ} (\text{Gl. 43}) = \\
& = 121/9 S^{\circ}(\text{N}_2) + 5 S^{\circ}(\text{Na}_2\text{O}) + S^{\circ}(\text{CoO}) - 1/3 S^{\circ}(\text{Co}_3\text{O}_4) - 76/9 S^{\circ}(\text{NaN}_3) - 14/9 S^{\circ}(\text{NaNO}_3) = \\
& = 121/9 \cdot 191,5 + 5 \cdot 71,1 + 53,0 - 1/3 \cdot 103,0 - 76/9 \cdot 70,5 - 14/9 \cdot 116,3 = \\
& = 2574,6 + 355,5 + 53,0 - 34,3 - 595,3 - 180,9 = 2172,6 \text{ J/MolK}
\end{aligned}$$

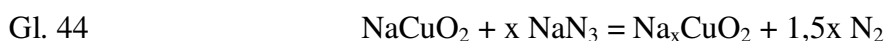
Die Differenz in der freien Enthalpie ($\Delta G = \Delta H - T\Delta S$) beträgt bei 300 K zwischen diesen Synthesewegen $-2196,2 \text{ kJ/Mol}$ ($-549,0 \text{ kJ/Mol}$ pro $\text{Na}_{2,5}\text{CoO}_{2,5}$) - ein sehr hoher Wert also. Für die meisten Festkörperreaktionen liegt ΔG im Bereich 10-100 kJ/Mol, so dass die bei der A/N-R beigetragene Energie ausschlaggebend sein kann. Kein Wunder, dass wenn eine Reaktion aus Oxiden nicht läuft ($\Delta G_{\text{Oxid}} > 0$), kann sie vielleicht über die Azid/Nitrat-Route ($\Delta G = \Delta G_{\text{Oxid}} - 500 \text{ kJ/Mol} < 0$) erfolgen. Interessant ist dabei, die Gründe dieser großen Differenz in Einzelnen zu besprechen. Den hohen Gewinn in der Enthalpie bekommt man vor allem durch die sehr niedrige Bildungsenthalpie von Na_2O . Natriumnitrat ist noch exothermer, aber sein Anteil ist dreimal kleiner und kann den Beitrag von Na_2O nicht kompensieren. Die Hauptquelle der Alkalimetallkomponente in der Azid/Nitrat-Route ist das endotherme Azid (bei den redoxneutralen Reaktionen, in denen die Oxidationsstufe des Übergangsmetalls unverändert bleibt, liefert das Azid 83 % der Alkalimetallkomponente, das Nitrat dient praktisch nur zum Regulieren des Sauerstoffgehaltes). Wie man aus der Berechnung der Entropie sieht, leistet hier das einzige gasförmige Produkt, Stickstoff N_2 nämlich, den größten Beitrag zur hohen positiven Bilanz in dem Entropiefaktor. Hier ist auch das Alkalimetallazid der Hauptlieferant von Stickstoff (bei den neutralen Reaktionen 94 %). Somit liefert eben das Alkalimetallazid den großen thermodynamischen Gewinn der Azid/Nitrat-Route (im Vergleich zur Oxid-Route). Es besitzt eine höhere Energie als das Alkalimetalloxid, die es praktisch mit ins Reaktionssystem bringt, was die Reaktion thermodynamisch begünstigt. Zweitens wird bei der Reaktionen mit dem Azid viel Stickstoff frei, was die große Entropiezunahme bringt und damit auch die Reaktion begünstigt. Wird der Gewinn in der freien Enthalpie wegen der Entropiedifferenz zwischen den Gl. 42 und Gl. 43 bei 600 K (Zersetzungstemperatur der Azide) berechnet, kommt man zu einem Wert von $1303,6 \text{ kJ/Mol}$ – praktisch gleich dem Wert des Enthalpiegewinnes.

Tabelle 75 Bildungsenthalpien (in kJ/Mol) und -entropien (in J/MolK) unter Normalbedingungen.

Substanz	ΔH_{298}°	S_{298}°
CoO	-238,9	53,0
Co ₃ O ₄	-905,0	103,0
Na ₂ O	-430,6	71,1
NaN ₃	21,3	70,5
NaNO ₃	-466,5	116,3
N ₂	0	191,5

Bei diesen Rechnungen soll man die angenommenen Näherungen nicht vergessen, vor allem nicht die Standardbedingungen für Temperatur und Druck. Die meisten Reaktionen über die A/N-R werden bei etwa 750 K durchgeführt. Dies ist nicht extrem weit von den Standardbedingungen (298 K) entfernt, so dass die qualitativen Aussagen nicht durch die geänderten absoluten Werte ungültig gemacht werden. Dasselbe gilt für den Druck, weil der Tiegel Aufbau das Entweichen des gebildeten Stickstoffes zulässt. Das Entweichen verschiebt einerseits das Gleichgewicht noch mehr nach rechts, aber andererseits bleiben die thermodynamischen Überlegungen relevant. Der geschlossene Aufbau des Reaktionsraums lässt jedoch das Gas nicht vollständig entweichen, so dass immer etwas Stickstoff zur Rückreaktion bereit steht.

Aus diesen etwas vereinfachten thermodynamischen Überlegungen, lassen sich sehr nützliche Schlüsse ziehen. Je größer im gewünschten Produkt das Alkalimetall/Übergangsmetall-Verhältnis ist und je stärker das Übergangsmetall dabei reduziert wird, desto günstiger ist es dieses Alkalioxometallat über die Azid/Nitrat-Route darzustellen. So sind die Alkalioxometallate mit einem Übergangsmetall in hoher Oxidationsstufe und einem niedrigen Alkalimetall/Übergangsmetall-Verhältnis über die Azid/Nitrat-Route praktisch nicht zugänglich (z.B. NaCuO_2). Bei der Oxid-Route kann aber das Problem durch Reaktionen unter Sauerstoffatmosphäre in manchen Fällen umgangen werden. Zu den Schwächen dieser Route zählt man auch, dass die Alkalimetallazide der schweren Metalle (K, Rb, Cs) bei der Reaktion oft schmelzen, was verunreinigte Produkte zur Folge hat (s. Kap. III 3.5.1). Ferner wird in einigen Fällen das Alkalimetallazid mit dem Übergangsmetalloxid zu Oxidnitriden umgesetzt [124]. Das kann allerdings auch als ein Vorteil betrachtet werden, wenn man sich nicht Alkalioxometallate als Zielverbindungen setzt. Unerwünschte Reaktionen laufen auch ab, wenn man das Alkalimetallazid mit einer Substanz, in der das Übergangsmetall in einer sehr hohen Oxidationsstufe vorhanden ist, reagieren lässt. Es gab die Vorstellung, die ganze Familie der Na_xCuO_2 -Verbindungen ohne aufwendige Suche nach den optimalen Bedingungen aus NaCuO_2 (leicht über Oxid-Route zugänglich, praktisch luftunempfindlich) und NaN_3 synthetisieren zu können (Gl. 44).



Statt der direkten Reaktion (Gl. 44) wird das Natriumazid von Natriumcuprat(III) zu NaNO_2 oxidiert. Damit kommt man zu den gleichen Komponenten im Reaktionsgemisch (wie bei der Umsetzung von $\text{NaN}_3/\text{NaNO}_3/\text{CuO}$), die ohne weitere Optimierung nicht sauber zu dem gewünschten Produkt reagieren. Dieses Problem ist eng mit den Problemen bei der Synthese von Na_3NO_4 (s. oben) über die Azid/Nitrat-Route verwandt. In dieser Hinsicht, ist es nützlich die Mechanismen solcher „unbequemen“ Reaktionen in Einzelheiten zu betrachten. Hier ist die

Darstellung von $\text{Na}_3\text{Cu}_2\text{O}_4$ (s. Kap. III 2.1.1) repräsentativ. Die Morphologie der Kristallite in den langsam bis 500-600 °C aufgeheizten Proben zeigt an, dass die Bildung von $\text{Na}_3\text{Cu}_2\text{O}_4$ unter der Beteiligung von einer flüssigen Phase erfolgt. In den Proben befinden sich sehr große (bis 1 mm) Kristalle von $\text{Na}_3\text{Cu}_2\text{O}_4$ (die jedoch nicht einkristallin sind) und ein mikrokristallines Gemenge aus NaCuO und NaNO_2 . NaNO_2 konnte in den Proben bis zu 600 °C nachgewiesen werden und NaCuO ist immer bei Aufheizraten bis zu etwa 300 K/h anwesend. Die Ausbeute von $\text{Na}_3\text{Cu}_2\text{O}_4$ erwies sich also sehr stark von der Aufheizrate abhängig. Aufgrund dieser Ergebnisse kann man sich dann den folgenden Reaktionsverlauf vorstellen: im geschlossenen Reaktionsgefäß, wo sich ein gewisser Überdruck aufbauen kann, schmilzt NaNO_2 bei etwa 400 °C, wobei bis etwa 500 °C keine Reaktion mit NaCuO stattfindet. Durch die Oberflächenspannung formen die anfangs fein verteilten und jetzt geschmolzenen Teilchen von NaNO_2 größere Aggregate. Mit der weiteren Temperaturerhöhung beginnt an der Flüssigkeit(NaNO_2)-Feststoff(NaCuO)-Grenze die Reaktion unter der Bildung von $\text{Na}_3\text{Cu}_2\text{O}_4$. Da NaNO_2 sich im flüssigen Zustand teilweise zersetzt und Sauerstoff oder möglicherweise auch verschiedene Stickstoffoxide aus dem Reaktionsraum entweichen, kann man nicht die hundertprozentige Ausbeute von $\text{Na}_3\text{Cu}_2\text{O}_4$ erreichen (diese Vermutung wird auch durch die Beobachtung unterstützt, dass die Ausbeute von $\text{Na}_3\text{Cu}_2\text{O}_4$ sinkt, wenn der Tiegel nicht ganz dicht verschlossen ist). Ein anderer Grund dafür ist die Separation der flüssigen von der festen Phase, was die vollständige Umsetzung unmöglich macht. Das Problem kann umgangen werden, indem man das Reaktionsgemisch sehr schnell aufheizt. Damit wird einerseits das Separieren minimiert, weil der Temperaturbereich in dem NaNO_2 schon geschmolzen ist, aber mit NaCuO noch nicht reagiert, praktisch übersprungen wird. Andererseits wird die Zersetzung von NaNO_2 mit Entweichen von Sauerstoff vermieden. Experimentell erwiesen sich als günstigste die Aufheizraten zwischen 300 und 900 K/h.

Hier sollen zwei Fakten erwähnt werden. Erstens: $\text{Na}_3\text{Cu}_2\text{O}_4$ mit Kupfer in der Oxidationszahl +2,5 befindet sich mit NaCuO (Oxidationszahl von Kupfer +1) im thermodynamischen Gleichgewicht. Zweitens: größere Einkristalle von $\text{Na}_3\text{Cu}_2\text{O}_4$ (die für einige Messungen der physikalischen Eigenschaften nötig sind) können prinzipiell aus dem $\text{NaCuO}/\text{NaNO}_2$ -Fluß gezüchtet werden.

IV. Zusammenfassung

In Rahmen dieser Arbeit wurden insgesamt 16 Alkalioxometallate über die Azid/Nitrat-Route dargestellt und charakterisiert, wobei 14 vorher völlig unbekannt waren. Von allen Verbindungen wurden die Kristallstrukturen aufgeklärt (14 Strukturen durch Röntgenbeugung an Einkristallen und zwei Strukturen aus Röntgenpulverdaten). Die magnetischen Eigenschaften von neun Verbindungen wurden untersucht und aufgrund verschiedener Modelle interpretiert. Des weiteren wurde der thermische Abbau der hier dargestellten Alkalioxometallate untersucht. Schließlich wurden die neuen Verbindungen in der Regel mit verschiedenen physikalischen Methoden (z.B. Wärmestromkalorimetrie, IR-Spektroskopie, Leitfähigkeitsmessung, Messung der Wärmekapazität usw.) charakterisiert, mit dem Ziel, die Besonderheiten in den Strukturen und Zusammenhänge zu den physikalischen Eigenschaften aufzuzeigen und wenn möglich zu verstehen.

1. $\text{Na}_3\text{Cu}_2\text{O}_4$

Das neue gemischtvalente Natriumcuprat wurde aus CuO, NaN_3 und NaNO_3 dargestellt. Es kristallisiert monoklin in der Raumgruppe $P2_1/n$ mit den Gitterparametern $a = 5.7046(2) \text{ \AA}$, $b = 11.0591(4) \text{ \AA}$, $c = 8.0261(3) \text{ \AA}$, $\beta = 108.389(1)^\circ$.

Das Hauptmotiv der Struktur sind CuO_2 -Ketten. Kupfer ist quadratisch planar von Sauerstoffatomen koordiniert. Die CuO_4 -Quadrate sind über zwei gemeinsame Kanten zu endlosen, leicht gewellten Ketten verknüpft. Diese Ketten verlaufen entlang der b-Achse. Die Natriumatome befinden sich zwischen den CuO_2 -Ketten und bilden Reihen, die auch parallel zur b-Achse liegen. Durch die Analyse der Abstände zwischen Cu und O lassen sich die Kupferionen in Cu^{II} und Cu^{III} unterscheiden. Dabei alternieren die Ionen innerhalb der Kette.

Obwohl die magnetischen Zentren in der Verbindung (Cu^{II} -Ionen, $S = 1/2$) weit voneinander entfernt sind, ist ihre Wechselwirkung dank dem Superaustausch stark antiferromagnetisch. Die Anpassung der Suszeptibilität im Bereich von 200-330 K (im Modell der homogenen Heisenberg-Kette) ergibt $2J = -126 \text{ cm}^{-1}$ und $g = 1,93$. Bei tieferen Temperaturen wird der Austausch zwischen den Ketten wirksam. Unter 13 K wird magnetische Ausordnung beobachtet.

Oberhalb 460 K wird eine wesentliche Änderung in der Leitfähigkeit beobachtet, die als das Verschwinden der Ladungsordnung beschrieben werden kann.

2. $\text{Na}_8\text{Cu}_5\text{O}_{10}$

Das neue gemischtvalente Natriumcuprat wurde aus NaN_3 , NaNO_3 und CuO dargestellt. Nach den Einkristalldaten kristallisiert es monoklin in der Raumgruppe Cm mit den

Gitterparametern $a = 8,228(1) \text{ \AA}$, $b = 13,929(2) \text{ \AA}$, $c = 5,707(1) \text{ \AA}$, $\beta = 111,718(2)^\circ$. Die hochauflösenden Pulveraufnahmen zeigen an, dass die Kristallstruktur inkommensurabel moduliert ist (mit dem Modulationsvektor von etwa $0,2 b^*$). Die Einkristalldaten beschreiben dementsprechend die Kristallstruktur in der Superzelle, die einem Modulationsvektor von genau $0,2 b^*$ entspricht.

Die Kristallstruktur von $\text{Na}_8\text{Cu}_5\text{O}_{10}$ wird durch CuO_2 -Ketten charakterisiert. Die Unterschiede in den Cu-O-Abständen ermöglicht es, alle Cu-Ionen in Cu^{II} und Cu^{III} zu unterscheiden. Dabei wird ein komplexes Alternieren von Cu^{II} und Cu^{III} beobachtet. Ein periodisch wiederholter Abschnitt besteht aus fünf Atomen: $\text{Cu}^{\text{II}}\text{-Cu}^{\text{III}}\text{-Cu}^{\text{II}}\text{-Cu}^{\text{II}}\text{-Cu}^{\text{III}}$.

Die magnetische Suszeptibilität lässt sich im Bereich 200-350 K durch das Curie-Weiss-Gesetz für $S = 1/2$ beschreiben: $\Theta = -58$, $g = 2,08$ ($\mu = 1,80 \mu_{\text{B}}$). Unterhalb 24 K ordnen sich die Spins antiferromagnetisch. Die spezifische Wärme zeigt bei dieser Temperatur eine Anomalie.

Die Ladungsordnung verschwindet oberhalb 550 K, was aus den DSC- und Leitfähigkeitsmessungen folgt, und das System verhält sich wie ein eindimensionales Metall.

3. Na_3CuO_2

Das Natriumcuprat Na_3CuO_2 wurde aus Cu_2O , NaN_3 und NaNO_3 dargestellt. Nach Röntgenpulverdaten kristallisiert es monoklin in der Raumgruppe $P2_1/c$ mit den Gitterparametern $a = 8,1012(1) \text{ \AA}$, $b = 10,9186(2) \text{ \AA}$, $c = 8,1103(1) \text{ \AA}$, $\beta = 96,2470(5)^\circ$.

Die Berechnung eines geeigneten Strukturmodells für die Rietveld-Verfeinerung mittels Röntgenpulverdaten erfolgte durch das Programm Endeavour. Damit gelang erstmals die Aufstellung eines Strukturmodells durch die Kombination der globalen Optimierung der Differenz zwischen berechnetem und gemessenem Beugungsmuster und der potentiellen Energie des Systems.

Das charakteristische Merkmal der Struktur sind die linearen CuO_2^{3-} -Anionen. Die Struktur von Na_3CuO_2 kann von der Na_2O -Struktur (anti-Fluorit-Typ) abgeleitet werden. Dabei wird ein Viertel der Alkalimetallatome, die sich in den Tetraederlücken der *fcc*-Packung der Sauerstoffatome befinden, durch Kupferatome ersetzt: $\text{Na}_3\text{CuO}_2 \hat{=} \text{Na}_4\text{O}_2$.

4. NaCu_2O_2

Diese Verbindung wurde aus CuO und NaN_3 über die Azid/Nitrat-Route dargestellt. Sie kristallisiert orthorhombisch mit den Gitterkonstanten $a = 6,2087(1) \text{ \AA}$, $b = 2,9343(1) \text{ \AA}$, $c = 13,0548(3) \text{ \AA}$ in der Raumgruppe $Pnma$. Die Kristallstruktur wurde aus Einkristalldaten aufgeklärt.

Die Struktur von NaCu_2O_2 wird durch Cu^{I} in linearer und Cu^{II} in quadratisch planarer Umgebung charakterisiert. Die $\text{Cu}^{\text{II}}\text{O}_4$ -Quadrate sind über gegenüberliegende Kanten zu endlosen Ketten verknüpft, die entlang der b-Achse verlaufen. Diese Ketten werden durch das linear umgebene Cu^{I} und tetragonal pyramidal umgebenes Na verbrückt.

Es gelang, die magnetische Suszeptibilität von NaCu_2O_2 im Bereich 30-330 K als ein eindimensionales System (homogene Heisenberg-Kette mit $S = 1/2$ Zentren) zu beschreiben. Unter 14 K ordnen sich die Spins antiferromagnetisch. Die Phasenumwandlung wird durch die Messung der Wärmekapazität bestätigt.

5. $\text{Na}_7\text{Cu}_3\text{O}_8$

Das neue Natriumcuprat wurde durch vollständige Oxidation von Na_3CuO_2 im O_2 -Strom bei 450 °C dargestellt. Na_3CuO_2 wurde über die Azid/Nitrat-Route aus NaN_3 , NaNO_3 und Cu_2O erhalten. Es kristallisiert triklin in der Raumgruppe $P\bar{1}$ mit den Gitterparametern $a = 5,5891(2) \text{ \AA}$, $b = 6,0945(2) \text{ \AA}$, $c = 7,8890(3) \text{ \AA}$, $\alpha = 110,059(2)^\circ$, $\beta = 108,669(2)^\circ$, $\gamma = 90,237(2)^\circ$. Die Kristallstruktur wurde aus Einkristalldaten aufgeklärt.

Das Hauptmerkmal der Struktur sind die linearen $\text{Cu}_3\text{O}_8^{7-}$ -Anionen aus dreikantenverknüpften CuO_4 -Quadraten. Die Cu_3O_8 -Anionen sind parallel zur Raumdiagonale der Zelle so gestapelt, dass sie als endlose CuO_2 -Ketten betrachtet werden können, aus denen jedes vierte Kupferatom entfernt wurde.

6. CsCu_3O_2

Das neue Cäsiumcuprat CsCu_3O_2 wurde aus Cu_2O , CuO und CsN_3 dargestellt. Es kristallisiert trigonal in der Raumgruppe $P\bar{3}m1$ mit den Gitterkonstanten $a = 5,250(1) \text{ \AA}$, $c = 5,442(1) \text{ \AA}$. Die Kristallstruktur wurde aus Einkristalldaten aufgeklärt.

Wie in allen bekannten Alkalioxocupraten(I) ist Kupfer auch in CsCu_3O_2 linear von Sauerstoff koordiniert. Diese lineare CuO_2 -Einheiten sind zu einer gewellten $\infty^2\text{Cu}_3\text{O}_2$ -Schicht verknüpft. Die Schichten sind entlang [001] gestapelt und durch die exakt planaren Schichten aus Cäsiumatomen voneinander getrennt. CsCu_3O_2 ist isotyp zu CsCu_3S_2 , CsAu_3S_2 , CsAu_3Se_2 und RbAu_3Se_2 .

7. $\text{Na}_{10}\text{Co}_4\text{O}_{10}$

Das neue gemischtvalente Natriumcobaltat wurde aus Co_3O_4 , NaN_3 und NaNO_3 dargestellt. Es kristallisiert monoklin in der Raumgruppe $C2/c$ mit den Gitterparametern $a = 14,9061(4) \text{ \AA}$, $b = 8,1008(2) \text{ \AA}$, $c = 11,4233(3) \text{ \AA}$, $\beta = 104,6102(9)^\circ$.

Das Hauptmerkmal der Kristallstruktur ist das komplex aufgebaute $\text{Co}_4\text{O}_{10}^{10-}$ -Anion. Zwei kantenverknüpfte Co^{3+}O_4 -Tetraeder bilden die zentrale Einheit, zu der zwei Co^{2+}O_3 -Dreiecke mit je einem Tetraeder über die Ecken verknüpft sind.

Das magnetische Verhalten von $\text{Na}_{10}\text{Co}_4\text{O}_{10}$ zeigt eine ausgeprägte Hierarchie der Wechselwirkungen innerhalb des komplexen Anions. Bei hohen Temperaturen (100-330 K) wird der Magnetismus durch die dominante antiferromagnetische Wechselwirkung ($2J = -79 \text{ cm}^{-1}$) zwischen den terminalen Co^{2+} -Ionen und den nächsten Co^{3+} -Ionen innerhalb des Co_4O_{10} -Clusters unterdrückt. Der Co^{3+} - Co^{3+} -Austausch ist signifikant schwächer und kann nicht von der dreidimensionalen Wechselwirkung zwischen den Clusters, die unter 50 K wirksam wird, abgetrennt werden. Die Suszeptibilität steigt dort steil an und bei $T_c = 38 \text{ K}$ kommt es schließlich zu einem ferromagnetischen Zustand.

8. $\text{Na}_7\text{Co}_2\text{O}_6$

Das neue gemischtvalente Natriumcobaltat wurde aus Co_3O_4 , NaN_3 und NaNO_3 dargestellt. Es kristallisiert monoklin in der Raumgruppe $C2/c$ mit den Gitterparametern $a = 14,5923(5) \text{ \AA}$, $b = 5,8109(2) \text{ \AA}$, $c = 10,5803(4) \text{ \AA}$, $\beta = 104,979(1)^\circ$.

Nach der Einkristallstrukturanalyse ist die Struktur von $\text{Na}_7\text{Co}_2\text{O}_6$ aus Natriumionen und von einander isolierten, kristallographisch gleichen CoO_3^{7-} -Anionen aufgebaut. Die Zusammensetzung $\text{Na}_7\text{Co}_2\text{O}_6$ fordert für Co die mittlere Oxidationsstufe +2,5. Die nach dem „bond-length-bond-strength“-Konzept berechneten Valenzsummen betragen ca. 2,2 für Co. Man kann vermuten, dass in diesem Natriumoxocobaltat möglicherweise statistisch über die Anionen verteilte Co^{2+} - und Co^{3+} -Spezies vorliegen. Wie die Messungen der elektrischen Leitfähigkeit zeigen, sind die Elektronen in der Verbindung lokalisiert (kein metallisches Verhalten), und $\text{Na}_7\text{Co}_2\text{O}_6$ kann als Halbleiter mit $E_a = 47,7 \text{ kJ/mol}$ (0,495 eV) eingestuft werden. Wie die Impedanz-Messungen zeigen, ist der ionische Anteil zu der gesamten Leitfähigkeit vernachlässigbar klein.

Die magnetischen Eigenschaften von $\text{Na}_7\text{Co}_2\text{O}_6$ zeigen bis zu tiefen ($T > 75 \text{ K}$) Temperaturen Curie-Weiss-Verhalten. Die Anpassung erfolgte unter Annahme von zwei unabhängigen Zentren mit $S = 2$ (Co^{3+}) und $S = 3/2$ (Co^{2+}) und ergab $g = 2,09$ und $\Theta = -42 \text{ K}$. Unter 25 K findet eine antiferromagnetische Ausordnung statt.

9. $\text{Na}_9\text{Co}_2\text{O}_7$

Das neue gemischtvalente Natriumcobaltat wurde aus Co_3O_4 , NaN_3 und NaNO_3 dargestellt. Es kristallisiert orthorhombisch in der Raumgruppe $Pca2_1$ mit den Gitterparametern $a = 9,5477(6) \text{ \AA}$, $b = 9,9040(6) \text{ \AA}$, $c = 10,1919(7) \text{ \AA}$. Die Kristallstruktur von $\text{Na}_9\text{Co}_2\text{O}_7$ wurde aus Einkristalldaten aufgeklärt.

Die Struktur ist durch die isolierten $\text{Co}^{\text{III}}\text{O}_4$ -Tetraeder und $\text{Co}^{\text{II}}\text{O}_3$ -Dreiecke charakterisiert. $\text{Na}_9\text{Co}_2\text{O}_7$ kristallisiert isotyp zu $\text{Na}_9\text{Fe}_2\text{O}_7$.

Bis zu sehr niedrigen Temperaturen (> 20 K) zeigt die Verbindung das Curie-Weiss-Verhalten ($g = 2,07$ (gemeinsam für Co^{II} ($S = 3/2$) und Co^{III} ($S = 2$)), $\Theta = -6$ K). Trotz der negativen paramagnetische Curie-Temperatur ordnet sich die Verbindung unter 20 K ferromagnetisch.

10. $\text{Na}_6\text{Co}_2\text{O}_6$

Das neue Natriumcobaltat(III) wurde aus Co_3O_4 , NaN_3 und NaNO_3 dargestellt. Es kristallisiert triklin in der Raumgruppe $P\bar{1}$ mit den Gitterparametern $a = 5,7345(3)$ Å, $b = 5,8903(3)$ Å, $c = 6,3503(3)$ Å, $\alpha = 64,538(2)^\circ$, $\beta = 89,279(2)^\circ$, $\gamma = 85,233(2)^\circ$.

Das Hauptmerkmal der Struktur sind $\text{Co}_2\text{O}_6^{6-}$ -Anionen aus zwei kantenverknüpften CoO_4 -Tetraedern.

Das magnetische Verhalten von $\text{Na}_6\text{Co}_2\text{O}_6$ ist ein typisches Beispiel für konkurrierende Wechselwirkungsarten. Bei hohen Temperaturen (200-330 K) ist es durch die schwache lokale magnetische Wechselwirkung in den Dimeren charakterisiert ($g = 2,19$, $2J = 7$ cm $^{-1}$). Mit fallender Temperatur beginnt der langreichweitige dreidimensionale Austausch zwischen den Dimeren eine Rolle zu spielen. Die zwei Wechselwirkungen konkurrieren miteinander (100-200 K). Unter 100 K dominiert der antiferromagnetische Austausch, der beim weiteren Abkühlen (unter 35 K) die Substanz zu dem antiferromagnetisch geordneten Zustand führt. In der spezifischen Wärme wird bei dieser Temperatur einen λ -Übergang beobachtet.

11. Rb_3CoO_2

Das neue Rubidiumcobaltat Rb_3CoO_2 wurde aus RbN_3 , RbNO_3 und Co_3O_4 dargestellt. Es kristallisiert orthorhombisch mit den Gitterkonstanten $a = 12,3489(2)$ Å, $b = 7,6648(1)$ Å, $c = 6,2251(1)$ Å in der Raumgruppe $Pnma$.

Das charakteristische Merkmal der Struktur sind lineare CoO_2^{3-} -Anionen. Rb_3CoO_2 ist isotyp zu K_3CoO_2 .

Magnetische Eigenschaften von Rb_3CoO_2 stellen bis zu tiefen Temperaturen (> 75 K) einen Curie-Weiss-Magneten vor. Die Anpassung der Daten ergibt folgende Werte für die freigegebenen Parameter: $g = 2,19$, $\Theta = -21$ K.

12. $\text{Rb}_2\text{Co}_2\text{O}_3$

Das neue Rubidiumcobaltat $\text{Rb}_2\text{Co}_2\text{O}_3$ wurde aus RbN_3 , RbNO_3 und Co_3O_4 dargestellt. Es kristallisiert orthorhombisch in der Raumgruppe $Pnma$ mit den Gitterkonstanten $a = 11,729(2)$ Å, $b = 6,058(1)$ Å, $c = 8,004(1)$ Å.

Nach der Einkristallstrukturanalyse ist Cobalt trigonal planar von Sauerstoff umgeben. Die CoO_3 -Einheiten sind über Ecken zu einem $\infty^2\text{Co}_2\text{O}_3$ -Netz verknüpft. Diese gewellten Schichten sind parallel zu (100) gestapelt.

13. $\text{K}_6\text{Co}_2\text{O}_5$

Das neue Kaliumcobaltat wurde aus CoO , KN_3 und KNO_2 dargestellt. Es kristallisiert tetragonal in der Raumgruppe $P4_2/mnm$ mit den Gitterkonstanten $a = 6,5967(8) \text{ \AA}$, $11,826(1) \text{ \AA}$.

Nach der Einkristallstrukturanalyse ist $\text{K}_6\text{Co}_2\text{O}_5$ isotyp zu $\text{Na}_4\text{K}_2\text{Co}_2\text{O}_5$, $\text{Na}_4\text{Rb}_2\text{Co}_2\text{O}_5$ und $\text{K}_4\text{Rb}_2\text{Co}_2\text{O}_5$. Das charakteristische Merkmal der Struktur ist das $\text{Co}_2\text{O}_5^{6-}$ -Anion. Cobalt ist trigonal planar von Sauerstoff umgeben. Die CoO_3 -Dreiecke sind paarweise über eine gemeinsame Spitze zu einem sogenannten „Butterfly-Motiv“ verknüpft. Die exakt planaren Co_2O_5 -Einheiten zeigen alternierend in Richtung [100] und [010].

14. Rb_3AgO_2

Das neue Rubidiumargentat wurde aus Ag_2O , RbN_3 und RbNO_3 dargestellt. Es kristallisiert orthorhombisch in der Raumgruppe $P2_12_12_1$ mit den Gitterkonstanten $a = 12,800(1) \text{ \AA}$, $b = 12,848(1) \text{ \AA}$, $c = 14,329(1) \text{ \AA}$.

Nach der Einkristallstrukturanalyse des verzwilligten Kristalls ist Rb_3AgO_2 isotyp zu K_3AgO_2 . Das charakteristische Merkmal der Struktur ist das lineare AgO_2^{3-} -Anion. Alle AgO_2 -Hanteln in Rb_3AgO_2 sind parallel zu (001) ausgerichtet, eine Hälfte entlang [110], die andere entlang $[\bar{1}10]$. Die Struktur von Rb_3AgO_2 kann von der Rb_2O -Struktur (anti-Fluorit-Typ) abgeleitet werden. Dabei wird ein Viertel der Alkalimetallatome, die sich in den Tetraederlücken der *fcc*-Packung der Sauerstoffatome befinden, durch Silberatome ersetzt: $\text{Rb}_3\text{AgO}_2 \hat{=} \text{Rb}_4\text{O}_2$.

15. $\text{Rb}_3\text{Ag}_{0,5}\text{Cu}_{0,5}\text{O}_2$

Das neue Rubidiumcupratargentat wurde aus RbN_3 , RbNO_3 , Ag_2O und CuO dargestellt. Es kristallisiert tetragonal in der Raumgruppe $P4_12_12$ mit den Gitterkonstanten $a = 9,0169(3) \text{ \AA}$, $c = 14,1195(6) \text{ \AA}$.

Obwohl Kupfer und Silber in der Struktur die gleiche kristallographische Lage statistisch besetzen (Besetzungsfaktor für jedes Element 0,50(1)), ist $\text{Rb}_3\text{Ag}_{0,5}\text{Cu}_{0,5}\text{O}_2$ weder isotyp zu Rb_3AgO_2 (orthorhombisch, $P2_12_12_1$), noch zu Rb_3CuO_2 (monoklin, $P2_1/c$). Es ist aber isotyp zu K_3CuO_2 .

Wie in allen Cupraten(I) und Argentaten(I) mit der Formel A_3MO_2 ($\text{A} = \text{Alkalimetall}$, $\text{M} = \text{Cu}$ bzw. Ag) liegen auch hier isolierte lineare Hanteln MO_2 (Winkel $178,14^\circ$) vor. Die M-O-Abstände betragen $1,904 \text{ \AA}$ und $1,910 \text{ \AA}$, was zwischen den charakteristischen Werten für Ag-O

(2,00-2,04 Å) und Cu-O (1,78-1,84 Å) liegt. Die Rubidiumatome sind tetraedrisch koordiniert. Die Struktur von $\text{Rb}_3\text{Ag}_{0,5}\text{Cu}_{0,5}\text{O}_2$ kann von der Rb_2O -Struktur (anti-Fluorit-Typ) abgeleitet werden. Ableitung und prinzipieller Strukturaufbau sind zu Rb_3AgO_2 und Na_3CuO_2 ähnlich.

16. $\text{Na}_5[\text{CoO}_2]\text{CO}_3$

Das neue Natriumcobaltatcarbonat wurde aus NaN_3 , NaNO_3 , Co_3O_4 und Na_2CO_3 dargestellt. Es kristallisiert tetragonal in der Raumgruppe $P4/mmm$ mit den Gitterkonstanten $a = 4,6467(4)$ Å, $c = 8,2577(6)$ Å.

Die Kristallstruktur der Verbindung wurde mittels der Einkristallstrukturanalyse aufgeklärt. Co^{I} ist von Sauerstoffatomen in Form einer exakt linearen Hantel mit den Co-O-Abständen von 1,755 Å umgeben. Nach der Einkristallstrukturanalyse ist das Carbonatanion fehlgeordnet. $\text{Na}_5[\text{CoO}_2]\text{CO}_3$ ist isotyp zu $\text{Na}_5[\text{NiO}_2]\text{CO}_3$.

Die magnetischen Eigenschaften von $\text{Na}_5[\text{CoO}_2]\text{CO}_3$ entsprechen im Hochtemperaturbereich (> 60 K) dem Curie-Weiss-Gesetz für $S = 1$ ($g = 2,17$, $\Theta = -60$ K). Aus dem Verlauf der Suszeptibilität ergibt sich bei etwa 33 K eine Phasenumwandlung.

V. Abstract

In this work, the synthesis via the azide/nitrate-route and the characterization of overall 16 alkali metal oxometalates is presented. Fourteen of these compounds were totally unknown up to now. For all compounds, the crystal structures have been determined (14 from single crystal data and two from powder data). The magnetic properties have been measured for eight compounds. The magnetic behaviour observed have been analyzed according to several different proposed models. On addition, the thermal properties of these substances have been investigated. As a rule the new compounds have been studied using various physical methods (such as DSC, IR spectroscopy, measurements of conductivity, specific heat, etc.). The goal of these studies was to analyze and, if possible, to understand the peculiarities of the structures and their connection to the physical properties.

1. $\text{Na}_3\text{Cu}_2\text{O}_4$

The new mixed-valent sodium cuprate has been synthesized via the azide/nitrate-route from CuO, NaN_3 and NaNO_3 . It crystallizes monoclinic in the space group $P2_1/n$ with the lattice constants $a = 5.7046(2) \text{ \AA}$, $b = 11.0591(4) \text{ \AA}$, $c = 8.0261(3) \text{ \AA}$, $\beta = 108.389(1)^\circ$.

The main feature of the crystal structure are the CuO_2 chains. Copper is square-planar coordinated by oxygen. The CuO_4 squares share their edges forming a slightly distorted infinite chains along the b-axis. The sodium atoms are located between the chains and build up rows that also run also along the b-axis. According to the analysis of the Cu-O bond lengths, every copper ion can be described as Cu^{II} or Cu^{III} . These ions alternate in the chains.

However, the magnetic centers in this compound (Cu^{II} ions, $S = 1/2$) are widely separated, and the exchange interaction between them is strongly antiferromagnetic. The fitting of the magnetic susceptibility (for a uniform Heisenberg chain) in the temperature range 200-300 K yields $2J = -126 \text{ cm}^{-1}$ and $g = 1.93$. At lower temperatures, the inter-chain exchange becomes significant. Thus below 13 K, antiferromagnetic ordering occurs.

At about 460 K, one observes a change in the temperature dependence of the conductivity, which can be understood as a breaking of the charge order.

2. $\text{Na}_8\text{Cu}_5\text{O}_{10}$

The new mixed-valent sodium cuprate has been obtained via the azide/nitrate-route from CuO, NaN_3 and NaNO_3 . According to the X-ray single crystal analysis it crystallizes in the monoclinic space group Cm with the lattice constants $a = 8.228(1) \text{ \AA}$, $b = 13.929(2) \text{ \AA}$, $c =$

5.707(1) Å, $\beta = 111.718(2)^\circ$. The high resolution powder diffraction patterns show that the crystal structure is incommensurably modulated (with a modulation vector equal to about 0.2 b^*). Thus, the single crystal data describes the structure in a super-cell, which corresponds exactly to the modulation vector 0.2 b^* .

The crystal structure of $\text{Na}_8\text{Cu}_5\text{O}_{10}$ is characterized by the CuO_2 chains. The differences in the Cu-O distances allow us to assign some of the copper ions to be Cu^{II} and others to be Cu^{III} . There is a complex alternation of the two different charged copper anions in the chains. A periodically repeated part consists of five atoms: $\text{Cu}^{\text{II}}\text{-Cu}^{\text{III}}\text{-Cu}^{\text{II}}\text{-Cu}^{\text{II}}\text{-Cu}^{\text{III}}$.

Between 200 and 320 K, the magnetic susceptibility obeys the Curie Weiss-law (for $S = 1/2$ magnetic centers): $\Theta = -58$ K, $g = 2.08$ ($\mu = 1.80 \mu_B$). Below 24 K, the onset of the antiferromagnetic order is observed. At the same temperature the specific heat shows an anomaly.

The charge order is broken above 550 K. This follows from DSC and conductivity measurements. The system behaves like a one dimensional metal.

3. Na_3CuO_2

The sodium cuprate has been synthesized from Cu_2O , NaN_3 and NaNO_3 . According to the powder data it crystallizes in the monoclinic space group $P2_1/c$ with the lattice constants $a = 8.1012(1)$ Å, $b = 10.9186(2)$ Å, $c = 8.1103(1)$ Å, $\beta = 96.2470(5)^\circ$.

A suitable structural model for the Rietveld refinement was provided by the program Endeavour. Using the global optimization of the difference between calculated and measured patterns and the potential energy of the system, a structural model was obtained for the first time.

The characteristic feature of the Na_3CuO_2 structure are the linear CuO_2^{3-} ions. The Na_3CuO_2 structure can be derived from that of Na_2O (fluorite) by substituting copper for one fourth of the sodium atoms and shifting copper from the center of the tetrahedra to an adjacent edge, thus becoming two-fold coordinated: $\text{Na}_3\text{CuO}_2 \hat{=} \text{Na}_4\text{O}_2$.

4. NaCu_2O_2

This compound has been synthesized from CuO and NaN_3 via the azide/nitrate-route. It crystallizes with the lattice constants $a = 6.2087(1)$ Å, $b = 2.9343(1)$ Å, $c = 13.0548(3)$ Å in the orthorhombic space group $Pnma$. The crystal structure was established from the single crystal data.

The NaCu_2O_2 structure is characterized by linear coordinated Cu^{I} ions and square-planar coordinated Cu^{II} ions. The $\text{Cu}^{\text{II}}\text{O}_4$ squares share edges thus forming infinite chains along the b -axis. These chains are bonded by the linear coordinated Cu^{I} and sodium ions, which are coordinated in form of a tetragonal pyramid.

The magnetic susceptibility of NaCu_2O_2 was fitted in the temperature range 30-330 K to a one-dimensional model system (uniform Heisenberg chain with $S = 1/2$ centers). The best fit yields $2J = -60 \text{ cm}^{-1}$ and $g = 2.14$. Below 14 K, the spins order antiferromagnetic. The phase transition is confirmed by the measurements of the specific heat.

5. $\text{Na}_7\text{Cu}_3\text{O}_8$

The new sodium cuprate has been obtained by the complete oxidation of Na_3CuO_2 in a flow of oxygen at 450 °C. Na_3CuO_2 was synthesized via the azide/nitrate-route from NaN_3 , NaNO_3 and Cu_2O . $\text{Na}_7\text{Cu}_3\text{O}_8$ crystallizes in the triclinic space group $P\bar{1}$ with the lattice constants $a = 5.5891(2) \text{ \AA}$, $b = 6.0945(2) \text{ \AA}$, $c = 7.8890(3) \text{ \AA}$, $\alpha = 110.059(2)^\circ$, $\beta = 108.669(2)^\circ$, $\gamma = 90.237(2)^\circ$. The crystal structure was solved and refined from the single crystal data.

The main feature of the structure is the linear $\text{Cu}_3\text{O}_8^{7-}$ ion consisting of three edge sharing CuO_4 squares. The Cu_3O_8 ions are stacked parallel to the space diagonal of the cell. They can be seen as infinite chains from which every fourth copper atom has been removed.

6. CsCu_3O_2

The new cesium cuprate CsCu_3O_2 has been synthesized from Cu_2O , CuO and CsN_3 . It crystallizes in the trigonal space group $P\bar{3}m1$ with the lattice constants $a = 5.250(1) \text{ \AA}$, $c = 5.442(1) \text{ \AA}$. The crystal structure was solved and refined from the single crystal data.

Same as in all known alkali metal oxocuprates(I), copper is coordinated by oxygen in form of a dumb-bell. These linear CuO_2 units are condensed to a Cu_3O_2 layer. The layers are stacked along [001] and separated by the planar layers of cesium ions. CsCu_3O_2 is isostructural with CsCu_3S_2 , CsAu_3S_2 , CsAu_3Se_2 and RbAu_3Se_2 .

7. $\text{Na}_{10}\text{Co}_4\text{O}_{10}$

The new mixed-valent sodium cobaltate has been synthesized from Co_3O_4 , NaN_3 and NaNO_3 . The single phase samples are sensitive to air, and black in colour. They decompose at 600°C, leaving CoO and NaCoO_2 as the only solid residues. $\text{Na}_{10}\text{Co}_4\text{O}_{10}$ crystallizes in the monoclinic space group $C2/c$ with the lattice constants $a = 14.9061(4) \text{ \AA}$, $b = 8.1008(2) \text{ \AA}$, $c = 11.4233(3) \text{ \AA}$, $\beta = 104.6102(9)^\circ$.

X-ray single crystal structure analysis has revealed a novel tetrameric oxoanion to be the prominent structural feature. Two edge-sharing tetrahedra form the central unit to which two CoO_3 -triangles are attached by sharing a vertex with one of the two tetrahedra, each. The threefold triangular planar coordination, being the one strongly preferred by Co^{II} in alkali oxocobaltates(II),

justifies the assignment of the oxidation state +II of cobalt to this unit. This interpretation is backed by the Co-O bondlengths which, on average, agree well with data reported in the literature. As a consequence Co^{III} is assigned to the tetrahedral sites.

The magnetic behaviour of $\text{Na}_{10}\text{Co}_4\text{O}_{10}$ is most unusual, with a very low $\chi \cdot T$ value of 5.4 emu·K per Co_4 unit at 330 K and a sharp increase of χ around 40 K. Below 35 K the zero-field cooled and field-cooled data diverge, indicating the onset of magnetic order. One can clearly distinguish two different temperature regimes reflecting different magnitudes of exchange interactions. The smooth part between 330 K and 50 K is characterized by dominant antiferromagnetic (AF) interactions within the cluster. The discontinuity at 38 K is attributed to cooperative inter-cluster interactions. Both, the increase and the divergence of χ , point to a magnetic ordering with a non-vanishing magnetic moment.

One can identify and roughly quantify the dominant exchange coupling by comparing the present results with magnetic data obtained for systems containing the constituents of Co_4O_{10} cluster as isolated units. From the data on Na_4CoO_3 for Co^{2+} in triangular oxo coordination one deduces a $\chi \cdot T$ value of 2 emu·K per Co^{2+} , which is essentially independent of temperature between 300 K and 100 K. On the other hand $\text{Na}_6\text{Co}_2\text{O}_6$ has a crystal structure, which reveals the presence of dimers of tetrahedrally coordinated Co^{3+} ions sharing an edge, i.e. exactly the inner part of the tetramer. These two compounds show distinctly different magnetic properties. The dimer $\chi \cdot T$ values are significantly higher and essentially temperature independent between 300 K and 100 K. It can be concluded that in the Co_4 cluster, showing $\text{Co}^{2+}\text{-Co}^{3+}$ and $\text{Co}^{3+}\text{-Co}^{3+}$ separation of 3.33 Å and 2.78 Å respectively, there are dominant antiferromagnetic interactions between the terminal Co^{2+} ions and their nearest Co^{3+} neighbours. These significantly reduce $\chi \cdot T$ from about 12 to 5.4 emu·K per tetramer at 330 K and lead to the observed continuous decrease down to about 50 K. The simplest possible model has been used to obtain an estimate of this coupling strength. The Co^{2+} and Co^{3+} magnetic moments are assumed to be isotropic with $S = 3/2$ and $S = 2$ values, respectively. The $\text{Co}^{2+}\text{-Co}^{3+}$ interactions are expressed in terms of a Heisenberg exchange Hamiltonian. A least-squares fit of $\chi \cdot T$ yields: $g_{\text{Co(II)}} = 1.68$, $g_{\text{Co(III)}} = 2.18$ and $2J = -79 \text{ cm}^{-1}$. The dominant antiferromagnetic $\text{Co}^{2+}\text{-Co}^{3+}$ interaction with $2J = -79 \text{ cm}^{-1}$ is due to superexchange through the oxygen ion. The Co^{3+} lies approximately in the triangular plane of the Co^{2+} coordination, and the $\text{Co}^{2+}\text{-O-Co}^{3+}$ angle is 124° . The sign and the magnitude of J is a function of the angle at the bridging oxygen, and for an angle of 124° it is strongly antiferromagnetic. The interaction between the central Co^{3+} ions is much weaker, and we attribute this mainly to the much smaller $\text{Co}^{3+}\text{-O-Co}^{3+}$ angle of 92° , which leads to a cancellation of ferro- and antiferromagnetic contributions to J within the $\text{Co}^{3+}\text{-O/O-Co}^{3+}$ plane. This view is supported

by the comparison with $\text{Na}_6\text{Co}_2\text{O}_6$ where for a virtually identical geometry no manifestation of magnetic interactions down to about 100 K has been found.

In $\text{Na}_{10}\text{Co}_4\text{O}_{10}$ one thus has two strongly antiferromagnetically coupled $\text{Co}^{2+}\text{-Co}^{3+}$ dimers at 50 K, each with a $S=1/2$ ground state. The coupling between these dimers is weak and cannot be quantified because of the onset of the ferromagnetic order at 38 K. This cooperative effect results from inter-cluster interactions. Inspection of the crystal structure reveals unusually short $\text{Co}^{2+}\text{-Co}^{2+}$ distances of $d = 4.1 \text{ \AA}$ along the b axis between neighbouring clusters, which may act as interaction pathways. From the small value of the ordered moment, $M = 0.13 \mu_{\text{B}}$ per Co_4 at 10 K, the order is more likely canted antiferromagnetic rather than ferromagnetic.

8. $\text{Na}_7\text{Co}_2\text{O}_6$

The new mixed-valent sodium cobaltate has been synthesized from Co_3O_4 , NaN_3 and NaNO_3 . It crystallizes in the monoclinic space group $C2/c$ with the lattice constants $a = 14.5923(5) \text{ \AA}$, $b = 5.8109(2) \text{ \AA}$, $c = 10.5803(4) \text{ \AA}$, $\beta = 104.979(1)^\circ$.

According to the single crystal structure analysis there are only isolated, crystallographically identical CoO_3^{7-} ions and sodium ions in the structure. The composition $\text{Na}_7\text{Co}_2\text{O}_6$ requires the value +2.5 for the average oxidation state for cobalt. The valence sums based on the “bond-length bond-strength” concept yield a value of approximately 2.2 for cobalt. One can assume, that in this sodium cobaltate, the Co^{II} and Co^{III} ions are statistically distributed over the single position of cobalt in the unit cell. The measurements of the electrical conductivity show, that there are no delocalized electrons (no metallic behaviour). $\text{Na}_7\text{Co}_2\text{O}_6$ can be defined as a semiconductor with a gap $E_{\text{a}} = 47.7 \text{ kJ/mol}$ (0.495 eV). The impedance spectroscopy indicates that the ionic part of the conductivity is negligible.

The magnetic behaviour of $\text{Na}_7\text{Co}_2\text{O}_6$ can be described by the Curie-Weiss law at high temperatures ($T > 75 \text{ K}$). The susceptibility has been fitted using a van Vleck equation for two independent magnetic centres ($S = 2$ (Co^{3+}) and $S = 3/2$ (Co^{2+})). The best fit yields $g = 2.09$ and $\Theta = -42 \text{ K}$. Below 25 K, the spins order antiferromagnetic.

9. $\text{Na}_9\text{Co}_2\text{O}_7$

This new mixed-valent sodium cobaltate has been obtained from Co_3O_4 , NaN_3 and NaNO_3 . It crystallizes in the orthorhombic space group $Pca2_1$ with the cell parameters $a = 9.5477(6) \text{ \AA}$, $b = 9.9040(6) \text{ \AA}$, $c = 10.1919(7) \text{ \AA}$. The crystal structure of $\text{Na}_9\text{Co}_2\text{O}_7$ has been solved and refined from the single crystal data.

The structure is characterized by the isolated $\text{Co}^{\text{III}}\text{O}_4$ tetrahedra and $\text{Co}^{\text{II}}\text{O}_3$ triangles. $\text{Na}_9\text{Co}_2\text{O}_7$ is isostructural to $\text{Na}_9\text{Fe}_2\text{O}_7$.

$\text{Na}_9\text{Co}_2\text{O}_7$ shows a Curie-Weiss behaviour down to very low temperatures (20 K). The best fit yields a common value of $g = 2.07$ for both Co^{II} ($S = 3/2$) and Co^{III} ($S = 2$) and $\Theta = -6$ K. In spite of a negative paramagnetic Curie temperature, one observes an onset of ferromagnetic order occurs below 20 K. One can attempt to explain this by proposing a ferrimagnetic behaviour of $\text{Na}_7\text{Co}_2\text{O}_6$, with two different magnetic lattices.

10. $\text{Na}_6\text{Co}_2\text{O}_6$

The new oxocobaltate(III) has been obtained from Co_3O_4 , NaN_3 and NaNO_3 . It crystallizes in the triclinic space group $\text{P}\bar{1}$ with the lattice constants $a = 5.7345(3)$ Å, $b = 5.8903(3)$ Å, $c = 6.3503(3)$ Å, $\alpha = 64.538(2)^\circ$, $\beta = 89.279(2)^\circ$, $\gamma = 85.233(2)^\circ$.

The prominent structural feature is the $\text{Co}_2\text{O}_6^{6-}$ ion consisting of two edge shared CoO_4 tetrahedra.

The magnetic behavior of $\text{Na}_6\text{Co}_2\text{O}_6$ is a typical example of competing exchange interactions. At high temperatures (200-330 K), it can be described by only local interactions within the dimers (best fit: $g = 2.19$, $2J = 7$ cm⁻¹). When the decreasing temperature the inter-cluster exchange becomes important. Two interaction types are competing in the range of 100-200 K. Below 100 K, the antiferromagnetic inter-cluster exchange dominates. It leads to the antiferromagnetic order observed below 35 K. The specific heat shows a λ -anomaly at this temperature.

11. Rb_3CoO_2

The new rubidium cobaltate(I) has been prepared via the azide/nitrate route from the stoichiometric mixtures of the precursors (Co_3O_4 , RbN_3 and RbNO_3). The crystal structure of the obtained red product has been solved and refined by powder methods (orthorhombic, Pnma , 12.3489(2), 7.6648(1), 6.2251(1) Å).

Rb_3CoO_2 is isostructural with K_3CoO_2 and contains Co^+ , which is coordinated by two oxygen atoms forming a slightly distorted dumb-bell.

Magnetic properties of Rb_3CoO_2 correspond to a Curie-Weiss behaviour down to the low temperature ($T \approx 75$ K). The fitting of the magnetic susceptibility yields the following values for the free parameters: $g = 2.19$, $\Theta = -21$ K.

12. $\text{Rb}_2\text{Co}_2\text{O}_3$

The new rubidium cobaltate(II) has been synthesized from Co_3O_4 , RbN_3 and RbNO_3 . It crystallizes in the orthorhombic space group Pnma with the cell parameters $a = 11.729(2)$ Å, $b = 6.058(1)$ Å, $c = 8.004(1)$ Å.

According to the single crystal structure analysis, cobalt is trigonal-planar coordinated by oxygen atoms. The CoO_3 -units are connected via all corners resulting in an infinite two-dimensional Co_2O_3 -network. These layers are stacked along to (100).

13. $\text{K}_6\text{Co}_2\text{O}_5$

The new potassium cobaltate(II) has been obtained from CoO , KN_3 and KNO_2 . It crystallizes in the orthorhombic space group $\text{P4}_2/\text{mm}$ with the lattice constants $a = 6.5967(8) \text{ \AA}$, $11.826(1) \text{ \AA}$.

According to the x-ray single crystal analysis, $\text{K}_6\text{Co}_2\text{O}_5$ is isostructural to $\text{Na}_4\text{K}_2\text{Co}_2\text{O}_5$, $\text{Na}_4\text{Rb}_2\text{Co}_2\text{O}_5$ and $\text{K}_4\text{Rb}_2\text{Co}_2\text{O}_5$. The most characteristic feature of the structure is the $\text{Co}_2\text{O}_5^{6-}$ ion. Cobalt is trigonal-planar coordinated by oxygen atoms. The CoO_3 -triangles share through corners by pairs forming the so called “butterfly” motif. The exactly planar $\text{Co}_2\text{O}_5^{6-}$ ions are oriented alternating to the [100] and [010] directions.

14. Rb_3AgO_2

This new rubidium argentate can be readily prepared by the azide/nitrate-route as a microcrystalline powder. The colourless products are extremely sensitive to air and moisture, and immediately turn black, when exposed to humid air. The crystal structure of the novel rubidium argentate has been determined from single crystal data (crystals are inherently twinned). According to the X-ray analysis of the crystal structure ($\text{P2}_1\text{2}_1\text{2}_1$, $Z = 16$, $a = 12.800(1)$, $b = 12.848(1)$, $c = 8.329(1) \text{ \AA}$), Rb_3AgO_2 is isostructural with K_3AgO_2 , and this structure type seems to suffer from a strong tendency to form twins. The characteristic feature of the structure is the linear AgO_2^{3-} anion. The Ag-O bond lengths, related to the silver(I) anion, are in close agreement for Rb_3AgO_2 , K_3AgO_2 and Na_3AgO_2 . All rubidium atoms in Rb_3AgO_2 are coordinated by oxygen atoms forming RbO_4 tetrahedra. To be exact, the coordination number of one rubidium atom is three, but one also observes a RbO_4 tetrahedron with one bond significantly elongated compared to the other three Rb-O bonds. The Rb_3AgO_2 structure can be derived from the one of Rb_2O (fluorite) by substituting silver for one fourth of the rubidium atoms and shifting silver from the center of the tetrahedra to an adjacent edge, leading to a two fold coordination of silver. Along the [001] axis silver atoms periodically substitute one half of the potassium atoms. Along [100] and [010], mixed rows of Ag-Rb atoms alternate with rows containing only rubidium atoms. The same mode of substitution also can be applied, in order to derive the structure of K_3AgO_2 , K_3CuO_2 and Na_3AgO_2 from the corresponding alkali metal oxides. The rules of substitution are the same for Rb_3AgO_2 , K_3AgO_2 , K_3CuO_2 but different for Na_3AgO_2 .

15. $\text{Rb}_3\text{Ag}_{0.5}\text{Cu}_{0.5}\text{O}_2$

This new rubidium cuprate argentate has been prepared from RbN_3 , RbNO_3 , Ag_2O and CuO . It crystallizes in the tetragonal space group $P4_12_12$ with the cell constants $a = 9.0169(3) \text{ \AA}$, $c = 14.1195(6) \text{ \AA}$.

Copper and silver are statistically distributed over one crystallographic position (occupation factor 0.5 for each element) in the structure. Nevertheless, $\text{Rb}_3\text{Ag}_{0.5}\text{Cu}_{0.5}\text{O}_2$ is not isostructural to either Rb_3AgO_2 (orthorhombic, $P2_12_12_1$) or Rb_3CuO_2 (monoclinic, $P2_1/c$). However, it is isostructural to K_3CuO_2 .

Similar to all known cuprates(I) and argentates(I) with the formula A_3MO_2 ($\text{A} =$ alkali metal, $\text{M} = \text{Cu}$ or Ag), one also has here linear (O-M-O angle 178.14°) isolated MO_2 dumb-bells anions. The M-O bond lengths are 1.904 \AA and 1.910 \AA , which corresponds approximately to the average of Ag-O ($2.00\text{-}2.04 \text{ \AA}$) and Cu-O ($1.78\text{-}1.84 \text{ \AA}$) characteristic bond lengths. The rubidium ions are tetrahedrally coordinated by oxygen ions. The $\text{Rb}_3\text{Ag}_{0.5}\text{Cu}_{0.5}\text{O}_2$ can be derived from the Rb_2O structure (fluorite type) in the similar way to Rb_3AgO_2 and Na_3CuO_2 .

16. $\text{Na}_5[\text{CoO}_2]\text{CO}_3$

When exploring the synthetic potential of the azide/nitrate-route for the preparation of alkali metal oxometalates, it was tried to prepare representatives containing two different types of complex anions. As the first case, $\text{Na}_5[\text{CoO}_2]\text{CO}_3$ was selected, since recently the corresponding nickel compound had been obtained through the conventional solid state reaction involving sodium oxide. $\text{Na}_5[\text{CoO}_2]\text{CO}_3$ can be readily prepared from NaN_3 , NaNO_3 , Co_3O_4 and Na_2CO_3 by the azide/nitrate-route as a micro-crystalline powder. The ruby-red products are very sensitive to air and moisture. The crystal structure of the novel sodium cobaltate carbonate has been determined from single crystal data (tetragonal $P4/mmm$, $a = 4.6467(4) \text{ \AA}$, $c = 8.2577(6) \text{ \AA}$). The characteristic feature of the structure is the linear CoO_2^{3-} -anion. The Co-O bond length is 1.755 \AA and the O-Co-O angle is 180° . The structural features related to the cobaltate(I) anion are in a good agreement for all known alkali metals compounds. According to the structure obtained from single crystal data, the carbonate unit is orientationally disordered. This disorder has been addressed appropriately by applying a split atom model. To confirm the presence of the carbonate ion, an IR spectrum of $\text{Na}_5[\text{CoO}_2]\text{CO}_3$ has been recorded. $\text{Na}_5[\text{CoO}_2]\text{CO}_3$ is isostructural with $\text{Na}_5[\text{NiO}_2]\text{CO}_3$.

The magnetic behaviour of $\text{Na}_5[\text{CoO}_2]\text{CO}_3$ corresponds to the Curie-Weiss law at high temperatures ($T > 60 \text{ K}$) for $S = 1$. The best fit in this temperature range yields: $g = 2.17$, $\Theta = -60 \text{ K}$. According to the susceptibility data, a phase transition occurs at low temperature (33 K).

VI. Literaturverzeichnis

- 1 K. Takada, T. Inada, A. Kajiyama, H. Sasaki, S. Kondo, M. Watanabe, M. Murayama, R. Kanno, *Solid State Ionics*, 2003, 158, 269.
- 2 M. Jansen, *Z. Anorg. Allg. Chem.* 1975, 417, 35.
- 3 M. Jansen, R. Hoppe, *Z. Anorg. Allg. Chem.* 1974, 409, 152.
- 4 F. Bernhardt, R. Hoppe, *Z. Anorg. Allg. Chem.* 1993, 619, 969.
- 5 C. Feldmann, M. Jansen, *Z. Anorg. Allg. Chem.* 1995, 621, 201.
- 6 R. Hoppe, R. Baier, W. Carl, H. Glaum, H. Untenecker, *Z. Anorg. Allg. Chem.* 1988, 567, 69.
- 7 M. Jansen, *Angew. Chem.* 1979, 91, 762; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 1979, 18, 698.
- 8 H. Rieck, R. Hoppe, *Naturwissenschaften*, 1974, 61, 126.
- 9 M. Jansen, R. Hoppe, *Z. Anorg. Allg. Chem.* 1975, 417, 31.
- 10 D. Trinschek, M. Jansen, *Angew. Chem.* 1999, 111, 234; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 1999, 38, 133.
- 11 W. Schlenk, A. Thal, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* 1913, 46, 2840
- 12 Firma Stoe & Cie, Software-Paket Stoe Stadi P, Darmstadt, 1999.
- 13 JCDPS-ICDD, USA, PCPDFWIN 1.22; www.icdd.com.
- 14 H. M. Rietveld, *J. Appl. Cryst.* 1969, 2, 65
- 15 J. E. Post, *Reviews in Mineralogy: Modern Powder Diffraction Vol. 20*, Washington D. C., USA 1989, S. 278
- 16 J. Rodriguez-Carvajal, Programm: FULLPROF 98, Version 0.2, Mar98-LLB JRC, Laboratoire Leon Brillouin (CEA-CNRS), Frankreich 1998.
- 17 J. Rodriguez-Carvajal, *Physica B* 1993, 192, 55.
- 18 Crystal Impact GbR, Endeavour 0.9.0 Structure Solution from Powder Diffraction, Bonn 1999
- 19 H. Putz, J. C. Schön, M. Jansen, *J. Appl. Crystallogr.* 1999, 32, 864
- 20 V. Pareto, *Cours d'Economie Politique 1896/97*
- 21 H. Putz, J. C. Schön, M. Jansen, *J. Appl. Cryst.* 1999, 32, 864.
- 22 G. Bergerhoff, M. Berndt, K. Brandenburg, *J. Res. Nat. Inst. Stand. Technol.* 1996, 101, 221
- 23 Bruker AXS, Programmpaket SMART, Madison, USA, 1998
- 24 G. M. Sheldrick, SHELXS-97, Programm zur Lösung von Kristallstrukturen, Göttingen 1997

-
- 25 G. M. Sheldrick, SHELXL-97, Programme zur Verfeinerung von Kristallstrukturen, Göttingen 1997
- 26 U. Henseler, M. Jansen, Sigma-Messung: Ein Programm zur Messung der elektrischen Eigenschaften eines Festkörpers, Bonn 1996
- 27 U. Köhler, M. Jansen, Dissertation U. Köhler, Hannover 1987
- 28 U. Henseler, M. Jansen, Sigma-Auswertung: Ein Programm zur Auswertung von elektrischen Messungen an Festkörpern, Bonn 1996
- 29 Landolt-Börnstein, Zahlenwerte und Funktionen aus Naturwissenschaften und Technik; Neue Serie, Gruppe II: Atom- und Molekularphysik, Bd. 2, Magnetische Eigenschaften der Koordinations- und Metallorganischen Verbindungen der Übergangselemente, Springer, Berlin, 1966.
- 30 F. Kohlrausch, Praktische Physik, Bd. 2, 23. Aufl., Teubner, Stuttgart, 1985.
- 31 Microcalc Software Inc., Microcalc Origin, Verion 6.0 DE, Northampton, 2000.
- 32 A. Petrikaln, Z. Physik 1926, 37, 610.
- 33 C. S. Choi, E. Prince, J. Chem. Phys. 1976, 64, 4510.
- 34 U. Müller, Z. Anorg. Allg. Chem. 1972, 392, 159.
- 35 S. Sasaki, K. Fujino, Y. Takeuchi, Proc. Jpn. Acad. 1979, 55, 43.
- 36 X. Liu, C.T. Prewitt, Phys. Chem. Miner. 1990, 17, 168.
- 37 S. Asbrink, A. Waskowska, J. Phys. Condens. Mater. 1991, 3, 8173.
- 38 W. Losert, R. Hoppe, Z. Anorg. Allg. Chem. 1984, 515, 95.
- 39 R. Hoffmann, R. Hoppe, W. Schäfer, Z. Anorg. Allg. Chem. 1989, 578, 18.
- 40 F. Sapina, J. Rodriguez-Carvajal, M. J. Sanchis, R. Ibanez, A. Beltran, D. Beltran, Solid State Commun. 1990, 74, 779.
- 41 K. Imai, M. Koike, H. Takei, H. Sawa, D. Shiomi, K. Nozava, M. Kinoshita, J. Phys. Soc. Jpn. 1992, 61, 1819.
- 42 R. Berger, L. E. Tergenius, J. Alloys Compds. 1994, 203, 203.
- 43 K. Hestermann, R. Hoppe, Z. Anorg. Allg. Chem. 1969, 367, 249.
- 44 N. E. Brese, M. O'Keefe, R. B. von Dreele, V. G. Young, , J. Solid State Chem. 1989, 83, 1.
- 45 J. Pickardt, W. Paulus, M. Schmalz, L. Schoellhorn, J. Solid State Chem. 1990, 89, 308.
- 46 K. Hestermann, R. Hoppe, Z. Anorg. Allg. Chem. 1969, 367, 261.
- 47 H. N. Migeon, A. Courtois, M. Zanne, C. Gleitzer, J. Aubry, Rev. Chim. Miner. 1975, 12, 203.
- 48 N. Bukovec, I. Leban, R. Hoppe, Z. Anorg. Allg. Chem. 1988, 563, 79.

-
- 49 R. Berger, P. Önnerud, Y. Lalignant, A. L. Bail, *J. Alloys Compds.* 1993, 190, 295.
- 50 D. B. Currie, M. T. Weller, *J. Mater. Chem.*, 1993, 3, 229.
- 51 S. Hibble, J. Köhler, A. Simon, S. Paider, *J. Solid State Chem.* 1990, 88,534.
- 52 R. Berger, *J. Less-Common Met.* 1991, 169, 33.
- 53 R. Berger, P. Onnerud, L. Tellgren, *J. Alloys Compds.* 1992, 184, 315.
- 54 G. Tams, H. Müller-Buschbaum, *J. Alloys Compds.* 1992, 189, 241.
- 55 Gmelins Handbuch der anorganischen Chemie, 8. Auflage, Bd. 21 Natrium, 1928, s. 267.
- 56 R. Hoppe, *Z. Kristallogr.* 1979, 150, 23.
- 57 SADABS: G.M. Sheldrick, Bruker AXS, Inc. Madison, WI (1998).
- 58 H. Lucken, *Magnetochemie*, Teubner, Stuttgart, 1999.
- 59 J. C. Bonner, M. E. Fischer, *Phys. Rev.* 1964, A135, 640.
- 60 W. E. Estes, D. P. Gavel, W. E. Hatfield, D. Hodgson, *Inorg. Chem.* 1978, 17, 1415.
- 61 A. M. Vorotinov, A. I. Pankrats, G. A. Petrakovskii, O.V. Vorotina, H. Szymczak, *J. of Magnetism and Magnetic Materials*, 1998, 188, 233.
- 62 A. M. Vorotinov, A. I. Pankrats, G. A. Petrakovskii, K. A. Sablina, *JETP*, 1998, 86, 1020.
- 63 R. Blinc, A. P. Levanyuk, *Incommensurate phases in dielectrics*, Elsevier, Amsterdam, 1986.
- 64 R. Hoppe, *Z. Kristallogr.* 1979, 150, 23.
- 65 W. Losert, R. Hoppe, *Z. Anorg. Allg. Chem.* 1984, 515, 87.
- 66 P. Amann, A. Möller, *Z. Anorg. Allg. Chem.* 2001, 627, 2571.
- 67 *Endeavour-Structure Solution from Powder Diffraction*, Crystal Impact, Bonn, 2000.
- 68 A. C. T. North, D. C. Phillips, F. S. Mathews, *Acta Crystallog.* 1968, A24, 351.
- 69 H. Foepl, *Z. Anorg. Allg. Chem.* 1957, 291, 12.
- 70 H. Klassen, R. Hoppe, *Z. Anorg. Allg. Chem.* 1982, 494, 20.
- 71 C. Burschka, *Z. Anorg. Allg. Chem.* 1980, 463, 65.
- 72 K. O. Klepp, C. Weithaler, *J. Alloys Compds.* 1996, 243, 1.
- 73 K. R. Tsai, P. M. Harris, *Phys. Rev.* 86, 1952, 651.
- 74 K. R. Tsai, P. M. Harris, E. N. Lassettre, *J. Phys. Chem.* 60, 1956, 338.
- 75 F. Bernhardt, R. Hoppe, *Z. Anorg. Allg. Chem.* 1993, 619, 540.
- 76 M. Jansen, R. Hoppe, *Z. Anorg. Allg. Chem.* 1974, 408, 97.
- 77 C. Delmas, C. Fouassier, P. Hagemuller *J. Solid State Chem.* 1975, 13, 165.
- 78 W. Burow, J. Birx, F. Bernhardt, R. Hoppe, *Z. Anorg. Allg. Chem.* 1993, 619, 923.
- 79 F. Bernhardt, R. Hoppe, R. K. Kremer, *Z. Anorg. Allg. Chem.* 1994, 620, 187.
- 80 W. Burow, R. Hoppe, *Z. Anorg. Allg. Chem.* 1979, 459, 79.

-
- 81 M. G. Barker, G. A. Fairhall, *J. Chem. Res.(S)* 1979, 371.
- 82 A. Möller, *Chem. Mat.* 1998, 10, 3196.
- 83 W. Burow, R. Hoppe, *Z. Anorg. Allg. Chem.* 1980, 467, 158.
- 84 F. Bernhardt, R. Hoppe, *Z. Anorg. Allg. Chem.* 1993, 619, 1807.
- 85 R. Hoppe, J. Birx, *Z. Anorg. Allg. Chem.* 1988, 557, 171.
- 86 J. Birx, R. Hoppe, *Z. Anorg. Allg. Chem.* 1990, 591, 67.
- 87 J. Birx, R. Hoppe, *Z. Anorg. Allg. Chem.* 1990, 588, 7.
- 88 F. Bernhardt, R. Hoppe, *Z. Anorg. Allg. Chem.* 1994, 620, 586.
- 89 H. J. Orman, P J. Wiseman, *Acta Crystallogr.* 1984, C 40, 12.
- 90 M. Jansen, R. Hoppe, *Z. Anorg. Allg. Chem.* 1974, 408, 104.
- 91 C. Fouassier, G. Matejka, J. M. Reau, P. Hagenmuller *J. Solid State Chem.* 1973, 6, 532.
- 92 J. Birx, R. Hoppe, *Z. Anorg. Allg. Chem.* 1991, 597, 19.
- 93 W. Burow, R. Hoppe, *Naturwissenschaften* 1980, 67, 192.
- 94 M. Jansen, R. Hoppe, *Z. Anorg. Allg. Chem.* 1973, 398, 54.
- 95 R. Olazcuaga, J. M. Reau, M. Devalette, G. L. Flem, P. Hagenmuller *J. Solid State Chem.* 1975, 13, 275.
- 96 M. Jansen, R. Hoppe, *Naturwissenschaften* 1972, 405, 215.
- 97 M. Jansen, R. Hoppe, *Z. Anorg. Allg. Chem.* 1974, 409, 152.
- 98 M. Jansen, R. Hoppe, *Z. Anorg. Allg. Chem.* 1974, 408, 75.
- 99 A. Bencini, D. Gatteschi, *EPR of Exchange Coupled Systems*, Springer-Verlag, Berlin, 1990.
- 100 P. Amann, A. Möller, *Z. Anorg. Allg. Chem.* 2002, 628, 917.
- 101 P. von Kastner, R. Hoppe, *Z. Anorg. Allg. Chem.* 1975, 415, 249.
- 102 M. Jansen, *Naturwissenschaften* 1975, 62, 236.
- 103 R. Hoppe, *Z. Kristallogr.* 1979, 150, 23.
- 104 R. Hoppe, *Z. Naturforsch.*, 1995, 50 a, 555.
- 105 N. Y. Brese, M. O'Keeffe, *Acta Crystallogr.* 1991, B 47, 192.
- 106 M. Jansen, *Z. Naturforsch.* 1975, 30 b, 854.
- 107 M. Jansen, *Z. Naturforsch.* 1976, 31 b, 1544.
- 108 D. Fischer, W. Carl, H. Glaum, R. Hoppe, *Z. Anorg. Allg. Chem.* 1990, 585, 75.
- 109 H. Klassen, R. Hoppe, *Z. Anorg. Allg. Chem.* 1982, 485, 92.
- 110 H. Klassen, R. Hoppe, *Z. Anorg. Allg. Chem.* 1982, 485, 101.
- 111 W. Sabrowsky, R. Hoppe, *Z. Anorg. Allg. Chem.* 1968, 358, 241.
- 112 W. Sabrowsky, *Z. Anorg. Allg. Chem.* 1969, 365, 146.

-
- 113 W. Losert, R. Hoppe, *Z. Anorg. Allg. Chem.* 1985, 524, 7.
- 114 B. Darriet, M. Devalette, B. Lecart, *Rev. Chem. Miner.* 1977, 14, 423.
- 115 W. Losert, R. Hoppe, *Z. Anorg. Allg. Chem.* 1985, 521, 69.
- 116 V. Petricek, M. Dusek, Institute of Physics, Academy of the Czech Republic, Praha, 200.
- 117 K. P. Martens, R. Hoppe, *Z. Anorg. Allg. Chem.* 1978, 440, 81.
- 118 H. J. Thümmel, R. Hoppe, *Z. Naturforsch.* 1974, 29 b, 28.
- 119 W. Carl, R. Hoppe, *Z. Anorg. Allg. Chem.* 1989, 574, 79.
- 120 A. Möller, *Z. Anorg. Allg. Chem.* 2001, 627, 2625.
- 121 D. Trinschek, M. Jansen, *Z. Naturforsch.* 1996, 51 b, 711.
- 122 D. Trinschek, M. Jansen, *Z. Anorg. Allg. Chem.* 1996, 622, 245.
- 123 Landold-Börnstein, *Zahlenwerte und Funktionen aus Physik, Chemie, Astronomie, Geophysik und Technik*, II. Bd., Teil 4, *Kalorische Zustandsgrößen*, Springer-Verlag, Berlin, 1961.
- 124 N. Arumugam, A. Hönnerscheid, M. Jansen, *Z. Anorg. Allg. Chem.* 2003, 629, 939.

VII Anhang

Tabelle 1 Beobachtete Reflexe für Na₃Cu₂O₄.

Nr.	h	k	l	d / Å	I / %	Nr.	h	k	l	d / Å	I / %	Nr.	h	k	l	d / Å	I / %
1	0	1	1	6.2730	3.5	22	1	4	0	2.4623	8.0	43	0	4	3	1.8701	2.3
2	1	0	-1	5.2662	44.8	23	1	2	2	2.4516	1.7	44	0	6	0	1.8433	0.9
3	0	2	1	4.4750	0.8	24	1	4	-1	2.4480	1.4	45	2	4	1	1.7814	20.6
4	1	0	1	3.8732	80.2	25	1	4	1	2.2504	1.5	46	1	3	-4	1.7615	0.6
5	0	0	2	3.8083	100.0	26	1	4	-2	2.2179	21.2	47	3	0	-3	1.7554	8.0
6	1	1	1	3.6556	0.5	27	1	3	2	2.1966	0.7	48	1	6	-1	1.7398	0.5
7	0	1	2	3.6009	2.8	28	2	1	-3	2.1927	1.8	49	2	4	-3	1.7391	14.9
8	1	2	-2	3.0836	0.8	29	2	3	0	2.1818	0.8	50	2	3	2	1.7144	1.7
9	1	3	-1	3.0201	5.2	30	2	3	-2	2.1427	12.6	51	2	5	-2	1.6937	0.6
10	0	4	0	2.7649	2.9	31	0	5	1	2.1242	0.5	52	0	5	3	1.6678	0.6
11	2	1	-1	2.7598	0.7	32	1	0	3	2.0622	34.7	53	2	3	-4	1.6587	1.6
12	2	0	0	2.7068	28.5	33	1	1	3	2.0272	3.2	54	1	4	3	1.6530	0.7
13	1	3	1	2.6704	5.9	34	2	4	-1	1.9845	45.1	55	3	0	1	1.6435	1.7
14	0	3	2	2.6488	8.7	35	1	4	2	1.9445	4.8	56	1	4	-4	1.6233	16.8
15	1	0	-3	2.6412	28.0	36	2	0	2	1.9366	2.2	57	1	0	-5	1.6043	1.8
16	2	0	-2	2.6332	6.8	37	2	4	0	1.9342	4.9	58	2	1	3	1.5980	0.7
17	1	3	-2	2.6167	0.5	38	1	4	-3	1.9099	4.5	59	0	4	4	1.5682	0.6
18	0	4	1	2.5990	18.3	39	2	4	-2	1.9068	3.4	60	3	4	-1	1.5632	0.5
19	1	1	-3	2.5690	1.2	40	0	0	4	1.9042	4.1	61	3	4	-2	1.5522	6.6
20	2	2	-1	2.5333	0.5	41	1	5	-2	1.9005	2.2	62	0	7	1	1.5470	1.0
21	0	1	3	2.4745	6.0	42	0	1	4	1.8766	0.5	63	2	4	-4	1.5418	0.5

Tabelle 2 Beobachtete Reflexe für Na₈Cu₅O₁₀.

Nr.	h	k	l	h'	d / Å	I / %	Nr.	h	k	l	h'	d / Å	I / %	Nr.	h	k	l	h'	d / Å	I / %
1	-1	0	0	1	6.6707	1.0	35	1	1	2	0	1.7540	11.6	69	6	0	-2	0	1.3625	0.9
2	0	0	1	0	5.3009	49.5	36	0	0	3	1	1.7524	0.7	70	6	0	-1	0	1.3582	3.0
3	2	0	-1	0	3.8526	84.1	37	2	1	1	1	1.7475	1.0	71	1	2	-1	0	1.3489	2.6
4	2	0	0	0	3.8201	100.0	38	0	1	2	1	1.7435	1.2	72	3	-2	-1	1	1.3480	3.2
5	1	0	1	1	3.6172	0.5	39	4	-1	-2	1	1.6874	2.7	73	0	2	1	0	1.3473	1.6
6	1	-1	-1	1	2.9355	0.9	40	1	-1	-3	1	1.6575	1.6	74	5	1	-1	1	1.3379	0.6
7	0	-1	1	1	2.9200	4.3	41	2	-1	2	1	1.6528	1.0	75	5	0	1	1	1.3350	1.0
8	2	0	-2	0	2.6978	30.9	42	5	0	-1	0	1.6395	6.2	76	4	0	2	0	1.3323	2.5
9	2	0	1	0	2.6645	26.7	43	3	1	1	0	1.6358	0.6	77	4	0	2	1	1.3260	0.9
10	0	0	2	0	2.6504	4.9	44	4	0	-3	0	1.6353	16.3	78	3	-2	0	1	1.3247	0.7
11	1	1	0	0	2.6176	13.6	45	5	0	-1	1	1.6279	1.1	79	2	-1	-4	1	1.3214	2.8
12	0	0	2	1	2.6021	1.3	46	4	0	1	0	1.6155	2.6	80	2	-1	3	1	1.3122	3.2
13	2	-1	-1	1	2.5900	9.4	47	1	0	3	0	1.5961	1.0	81	2	2	-1	0	1.3101	3.7
14	2	-1	0	1	2.5801	4.8	48	4	1	-2	0	1.5845	0.6	82	2	2	0	0	1.3088	2.9
15	1	-1	1	1	2.5583	0.5	49	1	1	-3	0	1.5596	5.9	83	3	-1	-4	1	1.3076	1.4
16	3	0	0	1	2.5037	2.8	50	5	0	0	0	1.5280	0.9	84	1	2	1	0	1.3059	0.6
17	1	1	-1	0	2.4756	8.1	51	5	0	0	1	1.5186	0.7	85	1	-1	-4	1	1.2967	1.0
18	1	1	1	0	2.2366	16.4	52	3	1	-3	0	1.5111	5.7	86	5	1	-3	0	1.2890	3.0
19	1	0	2	1	2.2274	1.8	53	0	-2	1	1	1.4886	0.7	87	3	-2	-2	1	1.2888	1.5
20	0	-1	2	1	2.1126	8.0	54	5	-1	-1	1	1.4846	0.9	88	6	0	-3	0	1.2842	4.8
21	4	0	-1	0	2.0575	39.4	55	4	-1	-3	1	1.4814	1.6	89	6	0	0	0	1.2734	2.5
22	1	1	-2	0	1.9938	32.6	56	4	1	-2	1	1.4807	0.8	90	0	2	0	1	1.2644	0.8
23	3	1	-1	0	1.9482	2.8	57	4	-1	1	1	1.4667	3.0	91	3	1	-4	0	1.2579	2.5
24	2	1	-2	0	1.9381	0.7	58	5	-1	-2	1	1.4608	1.1	92	1	1	-4	0	1.2482	0.7
25	4	0	-2	0	1.9263	2.6	59	2	1	2	1	1.4571	1.0	93	4	-1	2	1	1.2450	1.4
26	4	0	0	0	1.9100	4.4	60	1	-1	3	1	1.4521	1.2	94	2	2	-2	0	1.2378	1.9
27	1	0	-3	0	1.8821	2.1	61	2	0	-4	0	1.4271	8.1	95	2	-2	1	0	1.2345	1.8
28	3	1	0	0	1.8798	0.5	62	2	0	3	0	1.4156	8.2	96	2	2	1	0	1.2345	1.7
29	2	0	2	0	1.8753	0.8	63	3	0	-4	0	1.4098	1.5	97	0	2	2	0	1.2331	1.3
30	1	1	-2	1	1.7979	0.9	64	0	2	0	0	1.3931	14.4	98	1	0	4	1	1.2259	0.7
31	3	0	-3	1	1.7832	4.1	65	5	1	-2	0	1.3924	1.0	99	2	1	-4	1	1.2148	1.2
32	3	1	-2	0	1.7814	8.2	66	1	1	3	0	1.3849	4.0	100	5	1	1	0	1.2086	1.7

33	4	-1	-1	1	1.7736	2.2	67	3	1	2	0	1.3664	1.5	101	6	-1	-3	1	1.2055	0.9
34	0	0	3	0	1.7670	10.6	68	1	-2	-2	1	1.3628	2.3							

Tabelle 3 Beobachtete und berechnete Intensitäten der Rietveld-Verfeinerung von Na₃CuO₂.

Nr.	h	k	l	Mult	Hw	ETA/M	2 θ	Icalc	Iobs	Sigma	Nr.	h	k	l	Mult	Hw	ETA/M	2 θ	Icalc	Iobs	Sigma
1	1	0	0	2	0.12	0.517	10.978	3.2	0	89.427	287	0	6	4	4	0.147	0.181	69.542	2.8	3.1	2.132
2	0	1	1	4	0.118	0.502	13.642	395	379.8	14.248	288	3	3	-5	4	0.147	0.181	69.578	0	0	0.178
3	1	1	0	4	0.118	0.502	13.652	236.8	226.4	11.12	289	4	6	0	4	0.147	0.181	69.582	1.1	1.2	1.172
4	0	2	0	2	0.117	0.487	16.223	8.2	10.2	73.202	290	3	6	-3	4	0.147	0.181	69.609	23.1	25.9	4.876
5	1	1	-1	4	0.116	0.484	16.771	0.3	0.3	165.562	291	5	3	-3	4	0.147	0.181	69.618	4.7	5.2	2.127
6	1	1	1	4	0.116	0.475	18.284	11.3	7.4	65.112	292	1	0	-6	2	0.147	0.181	69.618	1.8	2	1.313
7	0	2	1	4	0.115	0.467	19.623	5.2	9.9	17.722	293	0	7	3	4	0.147	0.181	69.64	57.9	63.6	7.131
8	1	2	0	4	0.115	0.467	19.63	24.7	47.3	39.342	294	3	7	0	4	0.147	0.181	69.663	28.6	30.7	5.001
9	1	2	-1	4	0.114	0.454	21.936	183.7	214.1	15.29	295	1	6	-4	4	0.147	0.18	69.688	20.9	22	4.535
10	0	0	2	2	0.114	0.454	22.033	198.7	225.8	12.808	296	4	6	-1	4	0.147	0.18	69.726	0.2	0.2	0.564
11	2	0	0	2	0.114	0.453	22.058	15.1	17.1	4.254	297	1	4	5	4	0.148	0.18	69.752	0.4	0.4	0.82
12	1	2	1	4	0.114	0.447	23.125	637.3	680.8	13.162	298	5	4	1	4	0.148	0.18	69.811	1.7	1.9	1.896
13	0	1	2	4	0.114	0.445	23.507	24.7	28.2	12.602	299	0	8	1	4	0.148	0.18	69.839	31.6	34.7	8.128
14	2	1	0	4	0.114	0.445	23.53	10.3	12	8.414	300	1	8	0	4	0.148	0.18	69.841	7.9	8.6	4.047
15	1	0	-2	2	0.114	0.445	23.562	8.6	10.7	10.888	301	0	0	6	2	0.148	0.179	69.958	10.3	11.7	3.497
16	1	1	-2	4	0.113	0.437	24.951	921.6	941.1	9.725	302	3	5	-4	4	0.148	0.179	69.998	21.2	23.9	4.251
17	2	1	-1	4	0.113	0.437	24.967	594.5	604	7.854	303	4	5	-3	4	0.148	0.179	70.015	36.5	40.7	5.286
18	1	0	2	2	0.113	0.432	25.748	8.3	14.2	23.855	304	1	7	-3	4	0.148	0.179	70.029	0.3	0.4	0.483
19	0	3	1	4	0.113	0.426	26.855	49.1	54.5	7.079	305	4	1	4	4	0.148	0.179	70.032	28	30.9	4.505
20	1	3	0	4	0.113	0.426	26.86	139.2	154.5	11.609	306	6	0	0	2	0.148	0.178	70.048	18.1	19.8	3.626
21	1	1	2	4	0.113	0.425	27.031	195.3	209.1	10.274	307	3	7	-1	4	0.148	0.178	70.049	5.5	6	2.006
22	2	1	1	4	0.113	0.425	27.047	69.7	73.9	6.444	308	2	3	5	4	0.148	0.178	70.063	32.1	34.6	4.959
23	0	2	2	4	0.113	0.422	27.483	187.3	212.4	11.163	309	5	3	2	4	0.148	0.178	70.115	27.6	29.1	5.969
24	2	2	0	4	0.113	0.422	27.503	167.1	189.4	10.895	310	1	1	-6	4	0.148	0.177	70.225	7.5	8.3	5.289
25	1	3	-1	4	0.113	0.416	28.618	0.2	1.2	35.849	311	6	1	-1	4	0.149	0.177	70.312	31	34.1	12.365
26	1	2	-2	4	0.113	0.415	28.74	5.4	13.5	43.929	312	3	4	4	4	0.149	0.177	70.356	0.3	0.3	1.631
27	2	2	-1	4	0.113	0.415	28.755	0.2	0.4	8.173	313	4	4	3	4	0.149	0.177	70.373	0.7	0.7	3.039
28	1	3	1	4	0.113	0.411	29.556	2.5	2.8	3.722	314	0	1	6	4	0.149	0.175	70.564	6.6	7.9	19.726
29	2	0	-2	2	0.113	0.41	29.578	115.9	129.8	23.709	315	6	1	0	4	0.149	0.175	70.653	0.1	0.1	4.72
30	1	2	2	4	0.113	0.405	30.583	1	1.4	13.409	316	1	8	-1	4	0.149	0.175	70.711	0.5	0.5	14.472
31	2	2	1	4	0.113	0.405	30.597	10.2	13.6	40.493	317	5	0	-4	2	0.149	0.174	70.734	0.7	0.7	20.059
32	2	1	-2	4	0.113	0.404	30.714	0.5	0.8	47.171	318	1	8	1	4	0.15	0.172	71.193	0.9	0.9	14.208
33	0	4	0	2	0.113	0.392	32.783	447	433.7	12.731	319	4	1	-5	4	0.151	0.171	71.315	18.2	16.7	10.455
34	2	0	2	2	0.113	0.39	33.085	607.6	593	10.449	320	5	1	-4	4	0.151	0.171	71.337	15.7	14.3	8.597
35	0	3	2	4	0.113	0.39	33.136	27.1	26.1	3.122	321	4	4	-4	4	0.151	0.171	71.369	5.7	5.2	5.164
36	2	3	0	4	0.113	0.39	33.153	22.2	21.3	3.654	322	1	7	3	4	0.151	0.17	71.477	3.1	2.9	5.472
37	3	0	0	2	0.113	0.389	33.352	3.5	3	8.439	323	3	7	1	4	0.151	0.17	71.497	5.8	5.6	7.817
38	2	2	-2	4	0.113	0.386	33.915	6.6	6.3	8.971	324	2	0	-6	2	0.151	0.17	71.503	3.4	3.4	6.146
39	2	1	2	4	0.113	0.384	34.116	162.7	156.6	7.373	325	6	0	-2	2	0.151	0.17	71.582	5.5	5.9	10.032
40	1	3	-2	4	0.113	0.384	34.205	406.6	403.5	7.04	326	1	6	4	4	0.151	0.169	71.621	0.2	0.2	2.283
41	2	3	-1	4	0.113	0.384	34.217	280.2	278.7	5.849	327	4	6	1	4	0.151	0.169	71.658	5.2	5.4	15.507
42	0	1	3	4	0.113	0.383	34.338	154.5	156.1	5.72	328	4	2	4	4	0.152	0.168	71.843	2.2	1.8	23.426
43	3	1	0	4	0.113	0.383	34.375	238.5	240.6	7.984	329	3	1	5	4	0.152	0.167	71.987	2.1	2.2	16.7
44	0	4	1	4	0.113	0.381	34.667	159.5	163.2	10.534	330	5	1	3	4	0.152	0.167	72.026	0.2	0.2	4.16
45	1	4	0	4	0.113	0.381	34.671	16.2	16.7	3.4	331	1	2	-6	4	0.152	0.167	72.033	0	0	1.364
46	1	1	-3	4	0.113	0.379	34.979	139.6	153.4	11.694	332	2	6	-4	4	0.152	0.167	72.053	0.8	0.9	7.541
47	3	1	-1	4	0.113	0.379	35.012	31.5	33.1	6.586	333	4	6	-2	4	0.152	0.167	72.082	0.5	0.6	5.469
48	1	3	2	4	0.113	0.375	35.794	51.2	54.1	15.173	334	2	1	-6	4	0.152	0.167	72.104	3.9	3.9	14.96
49	2	3	1	4	0.113	0.375	35.806	16.4	17.4	8.707	335	6	2	-1	4	0.152	0.167	72.12	1.2	1.2	8.751
50	1	4	-1	4	0.113	0.373	36.084	14.9	10.5	23.677	336	6	1	-2	4	0.152	0.166	72.182	1.9	1.2	18.779
51	1	4	1	4	0.113	0.369	36.851	38.5	33.9	19.175	337	0	2	6	4	0.153	0.165	72.368	0.3	0	26.766
52	2	2	2	4	0.113	0.368	37.056	2.3	2	13.212	338	6	2	0	4	0.153	0.165	72.457	0.5	0.1	27.171
53	0	2	3	4	0.113	0.366	37.263	2.1	2	2.643	339	1	0	6	2	0.153	0.164	72.51	0	0	2.557
54	3	2	0	4	0.113	0.366	37.298	78.2	72.7	12.32	340	2	7	-3	4	0.153	0.164	72.627	0.3	0.2	6.177
55	1	1	3	4	0.113	0.366	37.298	1.4	1.3	1.639	341	3	7	-2	4	0.153	0.164	72.64	3.7	1.9	18.894
56	3	1	1	4	0.113	0.366	37.329	0.6	0.5	1.244	342	1	5	-5	4	0.154	0.163	72.766	7.6	6.8	10.462
57	1	2	-3	4	0.113	0.363	37.862	921.8	900.2	7.459	343	5	5	-1	4	0.154	0.163	72.824	0.1	0.1	0.748
58	3	2	-1	4	0.114	0.363	37.892	1060.5	1044.9	7.996	344	0	5	5	4	0.154	0.162	72.861	21.2	22	10.671
59	3	0	-2	2	0.114	0.361	38.173	3.9	2.8	5.34	345	5	5	0	4	0.154	0.162	72.922	12.9	13.2	8.987
60	2	3	-2	4	0.114	0.358	38.731	15.1	12.4	15.092	346	1	1	6	4	0.154	0.161	73.107	0.5	0.5	1.64
61	2	1	-3	4	0.114	0.356	39.068	70.6	66	5.908	347	4	2	-5	4	0.154	0.161	73.112	22.4	20.6	10.654
62	3	1	-2	4	0.114	0.356	39.087	200.7	189.5	9.267	348	5	2	-4	4	0.154	0.161	73.134	0.1	0.1	0.576
63	0	4	2	4	0.114	0.352	39.852	19.9	16.3	8.812	349	0	8	2	4	0.154	0.161	73.149	3.3	3	4.618
64	2	4	0	4	0.114	0.351	39.867	36	30.2	10.879	350	2	8	0	4	0.154	0.161	73.159	10.6	9.5	9.08

73	3	3	0	4	0.115	0.34	41.779	355.5	338.4	8.65	359	3	6	3	4	0.156	0.156	73.929	35	44.3	13.343
74	1	4	2	4	0.115	0.338	42.146	31.7	30.4	6.292	360	6	2	-2	4	0.156	0.156	73.971	0.8	1.4	3.599
75	2	4	1	4	0.115	0.338	42.156	66.6	64.8	8.843	361	2	4	5	4	0.157	0.154	74.258	0.1	0.2	2.904
76	1	3	-3	4	0.115	0.338	42.292	51	54.1	10.509	362	5	4	2	4	0.157	0.154	74.309	9.5	14.8	22.842
77	3	3	-1	4	0.115	0.337	42.32	11.1	11.9	6.271	363	1	8	2	4	0.158	0.152	74.714	9	10.6	9.739
78	3	0	2	2	0.115	0.337	42.404	0.1	0.1	1.898	364	2	8	1	4	0.158	0.152	74.722	9.4	11	9.142
79	0	5	1	4	0.116	0.334	42.871	58.4	63	8.181	365	4	3	4	4	0.158	0.151	74.82	10.1	10.3	4.344
80	1	5	0	4	0.116	0.334	42.875	90.6	97.8	10.182	366	2	5	-5	4	0.158	0.151	74.854	36.3	36.3	7.281
81	1	5	-1	4	0.116	0.327	44.064	4.6	6.1	31.078	367	1	2	6	4	0.158	0.151	74.887	4.5	4.5	2.516
82	1	3	3	4	0.116	0.326	44.287	11.4	8.6	14.793	368	5	5	-2	4	0.158	0.151	74.905	38.8	37.7	7.568
83	3	3	1	4	0.116	0.326	44.313	13.2	8.3	16.544	369	6	2	1	4	0.158	0.15	74.972	0	0	0.29
84	1	5	1	4	0.117	0.324	44.716	0.2	0	21.175	370	1	3	-6	4	0.158	0.15	75.008	4	3.9	3.328
85	2	4	-2	4	0.117	0.324	44.731	0.5	0	34.637	371	6	3	-1	4	0.159	0.15	75.092	29.4	27.4	9.638
86	0	0	4	2	0.117	0.322	44.938	1.9	0.7	23.264	372	1	5	5	4	0.159	0.149	75.137	11.9	10.7	7.708
87	4	0	0	2	0.117	0.322	44.991	0.7	0.5	9.246	373	5	5	1	4	0.159	0.149	75.196	2.8	2.5	7.2
88	1	0	-4	2	0.117	0.321	45.131	49.9	45.1	17.37	374	0	3	6	4	0.159	0.148	75.338	0	0	0.407
89	2	2	3	4	0.117	0.318	45.669	16.8	11.6	17.09	375	6	3	0	4	0.159	0.148	75.425	4	3.6	12.09
90	3	2	2	4	0.117	0.318	45.686	0.1	0.1	1.315	376	2	7	3	4	0.159	0.147	75.472	3.3	2.9	8.379
91	0	1	4	4	0.117	0.318	45.74	6	5.1	8.518	377	3	7	2	4	0.159	0.147	75.484	3	2.6	7.718
92	4	1	0	4	0.117	0.317	45.792	0.2	0.2	1.57	378	3	0	-6	2	0.16	0.147	75.545	6.3	5.2	11.383
93	3	1	-3	4	0.117	0.317	45.826	16.9	14.3	16.202	379	3	5	4	4	0.16	0.146	75.724	9.3	7.2	10.819
94	2	3	-3	4	0.117	0.317	45.832	0	0	0.324	380	4	5	3	4	0.16	0.146	75.741	7.2	5.4	9.255
95	3	3	-2	4	0.117	0.317	45.849	2.5	2.1	7.843	381	2	6	4	4	0.16	0.145	75.848	2.9	1.7	7.978
96	1	1	-4	4	0.117	0.317	45.931	0.6	0.5	16.834	382	4	6	2	4	0.16	0.145	75.877	4.3	2.5	10.933
97	4	1	-1	4	0.117	0.316	45.979	0	0	4.224	383	4	3	-5	4	0.161	0.144	76.07	8.8	7.7	10.47
98	2	4	2	4	0.118	0.309	47.266	814.1	797	11.383	384	5	3	-4	4	0.161	0.144	76.092	3.9	3.5	6.26
99	0	5	2	4	0.118	0.309	47.304	12.5	12.5	1.691	385	3	1	-6	4	0.161	0.144	76.133	7.7	6.7	8.224
100	2	5	0	4	0.118	0.309	47.317	1.7	1.8	0.729	386	6	1	-3	4	0.161	0.143	76.198	9.6	7.6	14.332
101	0	4	3	4	0.118	0.308	47.436	0.2	0.2	0.944	387	2	8	-2	4	0.162	0.141	76.55	9.4	6.8	19.771
102	3	4	0	4	0.118	0.308	47.465	13.9	15.1	9.01	388	3	6	-4	4	0.162	0.141	76.552	0	0	0.772
103	1	0	4	2	0.119	0.307	47.65	1.9	2.1	9.69	389	4	6	-3	4	0.162	0.141	76.569	0	0	0.439
104	1	4	-3	4	0.119	0.305	47.93	2.2	2	9.132	390	4	5	-4	4	0.162	0.14	76.71	2.3	2	7.483
105	3	4	-1	4	0.119	0.305	47.955	0.1	0.1	1.511	391	3	3	5	4	0.162	0.14	76.726	5.2	4.5	10.711
106	0	2	4	4	0.119	0.304	48.083	27.7	24.1	6.825	392	5	3	3	4	0.162	0.14	76.765	1.7	1.4	5.439
107	1	5	-2	4	0.119	0.304	48.105	0.7	0.6	0.839	393	2	3	-6	4	0.163	0.139	76.841	7.7	5.8	10.322
108	2	5	-1	4	0.119	0.304	48.115	7.4	6.5	2.495	394	6	3	-2	4	0.163	0.139	76.918	9.3	5.3	16.01
109	4	2	0	4	0.119	0.304	48.133	4.1	3.7	1.574	395	2	0	6	2	0.163	0.138	77.186	0	0	2.378
110	3	2	-3	4	0.119	0.304	48.166	101.1	91.7	6.455	396	6	0	2	2	0.164	0.137	77.263	4.3	3.3	13.423
111	2	0	-4	2	0.119	0.304	48.203	140	129.6	7.521	397	0	7	4	4	0.164	0.137	77.285	3.4	2.6	9.81
112	4	0	-2	2	0.119	0.303	48.24	33.7	31.8	4.771	398	4	7	0	4	0.164	0.137	77.323	5.4	4.3	10.902
113	1	2	-4	4	0.119	0.303	48.266	14.1	13.5	4.204	399	3	7	-3	4	0.164	0.137	77.348	1.4	1.1	5.837
114	4	2	-1	4	0.119	0.303	48.314	0.2	0.2	0.997	400	1	7	-4	4	0.164	0.136	77.425	0.8	0.6	7.19
115	1	1	4	4	0.119	0.302	48.417	8	7.2	9.017	401	4	7	-1	4	0.164	0.136	77.461	3.8	2.2	22.126
116	4	1	1	4	0.119	0.302	48.464	9.2	7.5	12.061	402	2	1	6	4	0.165	0.134	77.771	0.7	0	24.066
117	2	1	-4	4	0.12	0.299	48.963	0.3	0	16.36	403	1	3	6	4	0.165	0.134	77.822	0.1	0	4.711
118	4	1	-2	4	0.12	0.299	49	0.2	0	11.857	404	6	1	2	4	0.165	0.134	77.847	1.6	0.3	15.902
119	1	5	2	4	0.12	0.297	49.318	40.3	37.9	9.063	405	3	2	-6	4	0.165	0.133	77.889	0	0	0.478
120	2	5	1	4	0.12	0.297	49.328	49	46.2	9.678	406	6	3	1	4	0.165	0.133	77.905	2	0.7	12.579
121	2	3	3	4	0.12	0.296	49.532	37.1	36.6	11.185	407	6	2	-3	4	0.165	0.133	77.954	4.4	0.9	22.854
122	3	3	2	4	0.12	0.296	49.547	14.3	14.3	7.396	408	2	8	2	4	0.166	0.13	78.417	7.2	3.2	25.822
123	1	4	3	4	0.12	0.295	49.746	8.7	8.8	18.235	409	0	8	3	4	0.167	0.13	78.545	0.3	0.1	13.673
124	3	4	1	4	0.12	0.295	49.771	1.4	1.4	9.17	410	3	8	0	4	0.167	0.13	78.567	0.6	0.2	21.635
125	0	6	0	2	0.121	0.293	50.086	1.4	0.8	39.068	411	1	8	-3	4	0.168	0.128	78.917	0.1	0.1	1.222
126	1	2	4	4	0.121	0.29	50.666	3	3.4	12.246	412	4	4	4	4	0.168	0.128	78.92	19	20.4	17.499
127	4	2	1	4	0.121	0.289	50.711	13.2	12.4	19.214	413	3	8	-1	4	0.168	0.127	78.936	0	0	0.746
128	2	4	-3	4	0.121	0.287	51.165	0.1	0.1	0.872	414	3	5	-5	4	0.168	0.127	79.067	0.2	0.2	1.675
129	3	4	-2	4	0.121	0.287	51.18	25.9	23.3	15.413	415	5	5	-3	4	0.168	0.127	79.105	1.7	1.8	4.514
130	2	2	-4	4	0.121	0.286	51.194	3.7	3.4	5.475	416	1	4	-6	4	0.168	0.127	79.105	9.2	9.8	10.534
131	4	2	-2	4	0.122	0.286	51.23	0.9	0.8	3.052	417	6	4	-1	4	0.168	0.126	79.188	0.2	0.2	0.968
132	3	1	3	4	0.122	0.286	51.301	5.3	5.4	12.622	418	1	6	-5	4	0.168	0.126	79.235	8.8	9	5.227
133	0	6	1	4	0.122	0.285	51.436	5.5	5.8	14.055	419	1	7	4	4	0.168	0.125	79.287	14.1	14.3	5.267
134	1	6	0	4	0.122	0.285	51.439	5.3	5.6	14.162	420	5	6	-1	4	0.168	0.125	79.292	25.2	25.5	6.936
135	2	5	-2	4	0.122	0.284	51.624	0	0	5.482	421	4	7	1	4	0.169	0.125	79.322	15.9	15.8	5.211
136	0	3	4	4	0.122	0.283	51.809	1.1	0.8	9.401	422	0	6	5	4	0.169	0.125	79.328	0.3	0.3	0.659
137	4	3	0	4	0.122	0.283	51.857	8.3	7.4	13.749	423	5	6	0	4	0.169	0.125	79.387	2.2	2.1	1.983
138	3	3	-3	4	0.122	0.283	51.888	1.9	1.7	4.821	424	0	4	6	4	0.169	0.125	79.43	27.8	26.3	7.463
139	1	3	-4	4	0.122	0.282	51.983	35.4	30.6	11.708	425	6	4	0	4	0.169	0.124	79.515	19.4	18.4	8.541
140	4	3	-1	4	0.122	0.282	52.028	15.9	14.1	10.925	426	2	2	6							

152	1	3	4	4	0.125	0.269	54.263	132.2	134.4	7.641	438	1	8	3	4	0.171	0.12	80.307	0.2	0.1	10.248
153	4	3	1	4	0.125	0.269	54.306	109.6	113.2	7.105	439	3	8	1	4	0.171	0.12	80.326	0.9	0.5	27.269
154	3	1	-4	4	0.125	0.268	54.482	56.1	54.8	4.721	440	4	1	5	4	0.172	0.117	80.72	4.4	3.8	6.939
155	4	1	-3	4	0.125	0.268	54.502	144.4	139.9	7.195	441	1	9	-1	4	0.172	0.117	80.728	6.1	5.4	7.38
156	1	5	-3	4	0.125	0.267	54.518	36.5	35.3	3.627	442	5	1	4	4	0.172	0.117	80.742	9.1	8.2	7.756
157	3	5	-1	4	0.125	0.267	54.541	21.3	20.7	2.989	443	3	3	-6	4	0.172	0.117	80.791	10.1	9.5	6.014
158	2	4	3	4	0.125	0.267	54.596	57.1	59.3	7.997	444	3	4	5	4	0.172	0.117	80.798	0.9	0.8	1.754
159	3	4	2	4	0.125	0.267	54.61	2	2.1	1.802	445	5	4	3	4	0.172	0.117	80.836	0.1	0.1	0.739
160	2	3	-4	4	0.125	0.266	54.766	0.3	0.4	4.221	446	6	3	-3	4	0.172	0.116	80.855	27.9	25.9	11.8
161	4	3	-2	4	0.125	0.266	54.801	0.8	1.5	9.298	447	2	4	-6	4	0.173	0.116	80.91	0	0	0.651
162	0	6	2	4	0.126	0.263	55.347	13.1	14.3	10.738	448	6	4	-2	4	0.173	0.116	80.986	0.8	0.7	10.29
163	2	6	0	4	0.126	0.263	55.358	17.3	18.9	12.291	449	1	9	1	4	0.173	0.115	81.19	0.1	0.1	3.493
164	2	2	4	4	0.126	0.26	55.734	13.9	16.1	9.443	450	2	6	-5	4	0.174	0.114	81.27	9.8	9.2	16.398
165	4	2	2	4	0.126	0.26	55.768	31.5	35.8	12.283	451	5	6	-2	4	0.174	0.114	81.32	3.4	3	8.038
166	1	6	-2	4	0.127	0.259	56.064	28.4	30.1	8.755	452	2	8	-3	4	0.174	0.113	81.415	3.5	3.1	7.549
167	2	6	-1	4	0.127	0.259	56.072	34.8	37.3	9.542	453	3	8	-2	4	0.174	0.113	81.427	0	0	0.771
168	1	5	3	4	0.127	0.258	56.18	2.2	3.7	7.559	454	3	7	3	4	0.174	0.113	81.522	0.2	0.2	1.097
169	3	5	1	4	0.127	0.258	56.203	4.1	7.5	13.709	455	1	6	5	4	0.174	0.113	81.547	13.2	12.7	6.783
170	3	2	-4	4	0.127	0.256	56.558	3.6	4.3	9.195	456	5	6	1	4	0.174	0.112	81.604	23.1	22.2	7.265
171	4	2	-3	4	0.127	0.256	56.577	11.3	13.1	13.819	457	5	2	-5	4	0.174	0.112	81.622	24.5	23.3	7.745
172	0	4	4	4	0.127	0.255	56.729	12.2	13.2	7.11	458	4	0	-6	2	0.175	0.112	81.64	9.8	9.1	5.363
173	4	4	0	4	0.127	0.255	56.774	39	40.3	10.752	459	6	0	-4	2	0.175	0.112	81.687	2	1.7	3.839
174	3	4	-3	4	0.127	0.254	56.803	1.9	1.9	2.67	460	1	4	6	4	0.175	0.111	81.878	2.9	1.3	25.096
175	1	4	-4	4	0.128	0.254	56.892	0.6	0.7	2.574	461	6	4	1	4	0.175	0.11	81.961	0	0	0.758
176	4	4	-1	4	0.128	0.254	56.934	3.8	4.8	8.238	462	3	6	4	4	0.176	0.109	82.121	0.5	0	29.147
177	3	3	3	4	0.128	0.254	56.935	9.3	11.7	12.945	463	4	6	3	4	0.176	0.109	82.137	0.3	0	21.903
178	5	0	0	2	0.128	0.252	57.144	0.2	0.2	2.589	464	4	1	-6	4	0.176	0.109	82.216	0	0	6.473
179	1	6	2	4	0.128	0.252	57.156	4	4.5	12.398	465	6	1	-4	4	0.176	0.108	82.263	0.3	0	19.433
180	2	6	1	4	0.128	0.252	57.164	6.4	7.2	16.032	466	2	3	6	4	0.177	0.108	82.404	1	0.6	9.596
181	2	5	-3	4	0.128	0.25	57.487	8.3	9.4	14.651	467	4	2	5	4	0.177	0.107	82.45	8.1	4.3	24.241
182	3	5	-2	4	0.128	0.25	57.501	6.3	7.2	11.913	468	5	2	4	4	0.177	0.107	82.471	0	0	0.949
183	1	1	-5	4	0.128	0.25	57.643	5.5	6.2	14.611	469	6	3	2	4	0.177	0.107	82.479	0.3	0.1	5.808
184	5	1	-1	4	0.129	0.249	57.71	0.8	1	4.921	470	0	9	2	4	0.178	0.104	83.07	5.4	1.4	21.478
185	0	1	5	4	0.129	0.249	57.751	4.9	6.6	10.71	471	2	9	0	4	0.178	0.104	83.079	1	0.3	9.227
186	5	1	0	4	0.129	0.249	57.821	14	21.6	21.014	472	4	6	-4	4	0.178	0.104	83.086	2.4	0.5	14.168
187	1	4	4	4	0.13	0.242	59.043	13.2	15.9	18.803	473	2	7	4	4	0.179	0.102	83.391	0	0	6.585
188	4	4	1	4	0.13	0.241	59.084	0.3	0.4	2.609	474	4	7	2	4	0.179	0.102	83.42	0.4	0	40.041
189	2	3	4	4	0.13	0.241	59.119	0.7	0.8	3.924	475	1	9	-2	4	0.18	0.1	83.666	10.4	6.4	17.268
190	4	3	2	4	0.13	0.241	59.151	3.5	4	8.727	476	2	9	-1	4	0.18	0.1	83.673	3.4	2.1	9.651
191	2	6	-2	4	0.131	0.24	59.248	13	14.5	14.737	477	3	0	6	2	0.181	0.099	83.891	2	1.3	12.579
192	5	0	-2	2	0.131	0.24	59.384	1.5	2.1	7.288	478	4	2	-6	4	0.181	0.099	83.939	2.5	1.8	12.061
193	2	4	-4	4	0.131	0.239	59.521	22.9	23.5	6.422	479	1	1	-7	4	0.181	0.099	83.976	0.3	0.2	3.665
194	4	4	-2	4	0.131	0.239	59.553	75.3	73.7	9.187	480	6	2	-4	4	0.181	0.099	83.986	0.2	0.1	2.672
195	1	2	-5	4	0.131	0.238	59.647	37.5	37.6	7.269	481	7	0	0	2	0.181	0.098	84.068	1.4	1.4	5.321
196	5	2	-1	4	0.131	0.238	59.712	18.9	20.2	6.952	482	3	7	-4	4	0.181	0.098	84.079	1.9	1.9	5.965
197	0	2	5	4	0.131	0.237	59.753	10.6	11.6	6.692	483	7	1	-1	4	0.181	0.098	84.089	0	0	0.142
198	5	2	0	4	0.131	0.237	59.821	2.3	2.6	4.308	484	4	7	-3	4	0.181	0.098	84.096	3.3	3.4	7.362
199	3	3	-4	4	0.131	0.237	59.912	7.7	8.3	6.033	485	4	5	4	4	0.181	0.098	84.112	3.9	4.1	7.51
200	4	3	-3	4	0.131	0.236	59.931	9.9	10.5	6.117	486	2	8	3	4	0.181	0.097	84.172	4.1	4.4	6.124
201	2	1	-5	4	0.132	0.236	59.988	29.8	31.3	9.207	487	3	8	2	4	0.181	0.097	84.184	0	0	0.224
202	5	1	-2	4	0.132	0.236	60.045	12.7	14.8	9.288	488	1	5	-6	4	0.182	0.097	84.294	26.6	27.7	9.155
203	3	0	4	2	0.132	0.234	60.301	0.8	0.9	1.497	489	6	5	-1	4	0.182	0.096	84.377	29.2	28.5	7.792
204	1	1	5	4	0.132	0.234	60.303	56	60.5	12.407	490	3	1	6	4	0.182	0.096	84.464	15.5	14.8	5.964
205	5	1	1	4	0.132	0.234	60.368	2.6	2.7	4.311	491	5	3	-5	4	0.182	0.096	84.495	0.3	0.3	0.852
206	0	7	1	4	0.132	0.234	60.398	2.8	3.1	6.927	492	0	1	7	4	0.182	0.095	84.525	9.2	8.7	5.017
207	1	7	0	4	0.132	0.234	60.4	0.9	1	4.016	493	6	1	3	4	0.182	0.095	84.528	5.1	4.8	3.752
208	2	5	3	4	0.133	0.232	60.675	5.1	5.3	4.652	494	1	9	2	4	0.183	0.095	84.583	5.8	5.4	4.608
209	3	5	2	4	0.133	0.232	60.689	44.6	46.7	13.529	495	2	9	1	4	0.183	0.095	84.59	2.5	2.4	3.121
210	3	1	4	4	0.133	0.231	60.955	0.9	2.4	17.711	496	0	5	6	4	0.183	0.095	84.615	4.2	3.8	4.503
211	4	1	3	4	0.133	0.23	60.974	1.2	3.3	21.164	497	7	1	0	4	0.183	0.095	84.641	11.7	10.6	8.895
212	1	7	-1	4	0.133	0.228	61.337	15.2	19.1	13.921	498	6	5	0	4	0.183	0.094	84.699	1.4	1.2	5.003
213	2	6	2	4	0.133	0.228	61.347	1.6	2	4.161	499	3	4	-6	4	0.183	0.094	84.816	2.3	1.8	17.435
214	4	0	-4	2	0.134	0.228	61.397	8.7	10.6	8.32	500	6	4	-3	4	0.183	0.093	84.88	0.8	0.6	19.052
215	0	6	3	4	0.134	0.227	61.489	5.6	6.7	7.35	501	7	0	-2	2	0.184	0.092	85.066	0	0	15.781
216	3	6	0	4	0.134	0.227	61.513	11.3	13.7	11.613	502	4	3	5	4	0.185	0.091	85.318	2.4	2.2	10.861
217	3	4	3	4	0.134	0.227	61.581	1.9	2.6	9.327	503	4	5	-5	4	0.185	0.091	85.327	0.6	0.5	4.734
218	1	7	1	4	0.134	0.225	61.855	1	1.1	2.466	504	5	3	4	4	0.185	0.091	85.339	0.8	0.8	4.949
219	1	6	-3	4	0.134	0.225	61.904	38.7	41.												

231	3	2	4	4	0.136	0.219	62.895	0.6	0.6	2.22	517	3	8	-3	4	0.187	0.087	86.003	1	1.1	4.409
232	1	3	-5	4	0.136	0.219	62.9	13.5	14.8	10.836	518	5	5	3	4	0.187	0.087	86.005	1	1	4.275
233	4	2	3	4	0.136	0.219	62.913	0.5	0.6	2.215	519	1	8	-4	4	0.187	0.087	86.078	1.4	1.4	6.414
234	5	3	-1	4	0.136	0.219	62.963	0.2	0.2	1.457	520	2	5	-6	4	0.187	0.087	86.078	0	0	0.76
235	0	3	5	4	0.136	0.219	63.002	1.1	1.2	3.861	521	4	8	-1	4	0.187	0.086	86.113	0.3	0.3	3.111
236	5	3	0	4	0.136	0.218	63.068	15.1	19.9	17.373	522	6	5	-2	4	0.187	0.086	86.153	2.2	2.3	8.88
237	1	6	3	4	0.137	0.216	63.443	1.6	1.8	7.084	523	3	2	6	4	0.187	0.086	86.181	0.5	0.5	4.267
238	3	6	1	4	0.137	0.216	63.464	13.6	14.4	17.938	524	0	2	7	4	0.187	0.086	86.242	2.9	3.3	10.888
239	2	4	4	4	0.137	0.215	63.667	2.9	2.9	16.285	525	6	2	3	4	0.187	0.086	86.245	3	3.4	11.141
240	4	4	2	4	0.137	0.215	63.699	2.9	2.9	18.463	526	7	2	0	4	0.188	0.085	86.357	1.4	1.7	10.905
241	0	7	2	4	0.137	0.213	63.947	0	0	2.784	527	2	9	-2	4	0.188	0.085	86.366	0.6	0.8	7.558
242	2	7	0	4	0.137	0.213	63.957	2.2	3.5	28.034	528	2	4	6	4	0.188	0.085	86.416	0.9	1.2	11.547
243	4	2	-4	4	0.137	0.213	63.965	0.4	0.7	12.388	529	6	4	2	4	0.188	0.084	86.491	1.6	2.1	20.221
244	3	4	-4	4	0.138	0.211	64.428	0.7	1.1	7.419	530	1	7	-5	4	0.189	0.083	86.711	3.2	3.6	15.741
245	4	4	-3	4	0.138	0.211	64.446	0.2	0.3	2.929	531	5	7	-1	4	0.189	0.083	86.767	1	1.2	6.807
246	5	0	2	2	0.138	0.21	64.55	19.8	23.1	6.411	532	4	3	-6	4	0.189	0.082	86.801	5.5	6.3	16.177
247	1	7	-2	4	0.138	0.21	64.605	63.1	68.3	7.159	533	0	7	5	4	0.189	0.082	86.802	0	0	0.578
248	2	7	-1	4	0.138	0.21	64.613	74.7	80.1	7.649	534	6	3	-4	4	0.189	0.082	86.848	0.3	0.3	4.956
249	3	1	-5	4	0.138	0.21	64.623	6.6	7	2.271	535	5	7	0	4	0.189	0.082	86.861	1.3	1.4	11.384
250	2	6	-3	4	0.139	0.209	64.66	3.4	3.5	1.942	536	1	5	6	4	0.19	0.081	87.037	0.2	0.2	7.607
251	5	1	-3	4	0.139	0.209	64.664	1.2	1.2	1.194	537	6	5	1	4	0.19	0.081	87.119	0	0	1.618
252	3	6	-2	4	0.139	0.209	64.673	18.7	19.3	5.116	538	1	1	7	4	0.19	0.08	87.177	7.4	7.9	15.314
253	1	5	4	4	0.139	0.208	64.862	20.2	18.8	12.063	539	2	2	-7	4	0.191	0.08	87.247	8.9	10.1	18.372
254	4	5	1	4	0.139	0.208	64.901	1.9	1.8	4.436	540	7	1	1	4	0.191	0.08	87.289	0	0	0.92
255	2	1	5	4	0.139	0.207	65.126	22.7	25.2	6.929	541	7	2	-2	4	0.191	0.079	87.352	0.1	0.2	11.787
256	2	3	-5	4	0.139	0.207	65.131	10.1	11.2	4.434	542	1	8	4	4	0.193	0.076	87.904	3.2	4.2	35.326
257	5	1	2	4	0.139	0.206	65.18	63.2	67.3	9.29	543	4	8	1	4	0.193	0.076	87.939	0.3	0.4	11.522
258	5	3	-2	4	0.139	0.206	65.185	7.6	8.1	3.255	544	2	9	2	4	0.193	0.074	88.192	0.1	0.1	6.036
259	2	5	-4	4	0.14	0.206	65.314	8.3	9	7.266	545	2	8	-4	4	0.194	0.074	88.314	6.3	8	14.653
260	4	5	-2	4	0.14	0.205	65.345	1.9	2.1	3.701	546	0	9	3	4	0.194	0.074	88.317	1.1	1.4	6.076
261	1	3	5	4	0.14	0.205	65.432	17	19.4	9.97	547	3	9	0	4	0.194	0.074	88.338	0.4	0.5	3.375
262	5	3	1	4	0.14	0.205	65.494	15	17.6	11.314	548	4	8	-2	4	0.194	0.074	88.342	5.7	7.1	12.373
263	1	7	2	4	0.14	0.204	65.61	0.1	0.1	2.66	549	5	4	-5	4	0.194	0.073	88.495	0	0	0.102
264	2	7	1	4	0.14	0.204	65.618	3	3.6	17.84	550	1	3	-7	4	0.195	0.072	88.549	3.9	5.1	14.044
265	3	3	4	4	0.141	0.201	66.055	0.1	0.1	8.462	551	7	3	-1	4	0.195	0.072	88.662	0	0	0.954
266	4	3	3	4	0.141	0.201	66.073	1.9	2.3	35.744	552	1	9	-3	4	0.195	0.072	88.682	5.7	7.9	13.87
267	3	2	-5	4	0.142	0.199	66.502	19.1	19.7	13.697	553	3	9	-1	4	0.195	0.072	88.7	3	4.2	10.353
268	5	2	-3	4	0.142	0.199	66.543	17.1	18.3	13.18	554	2	7	-5	4	0.195	0.071	88.718	0.1	0.1	1.876
269	2	2	5	4	0.142	0.196	66.998	17.4	19.6	17.474	555	5	7	-2	4	0.195	0.071	88.767	0.3	0.5	4.182
270	5	2	2	4	0.143	0.196	67.052	1	1.1	4.405	556	1	2	7	4	0.196	0.07	88.889	2.3	3.3	11.53
271	4	3	-4	4	0.143	0.195	67.099	4.3	5.2	15.463	557	1	7	5	4	0.196	0.07	88.992	0.1	0.1	1.574
272	3	5	3	4	0.143	0.194	67.274	0.1	0.2	6.314	558	7	2	1	4	0.196	0.07	89.001	3.6	4.9	8.886
273	1	4	-5	4	0.143	0.194	67.302	1.7	2.7	24.829	559	3	3	6	4	0.196	0.07	89.036	4.3	6	8.982
274	5	4	-1	4	0.143	0.194	67.363	0	0	2.236	560	5	7	1	4	0.196	0.07	89.048	2.3	3.3	6.547
275	0	4	5	4	0.143	0.194	67.401	1.4	1.9	17.28	561	0	3	7	4	0.196	0.069	89.097	1.4	2	5.661
276	5	4	0	4	0.143	0.193	67.464	0.5	0.6	6.965	562	6	3	3	4	0.196	0.069	89.099	4.8	7.1	10.738
277	2	7	-2	4	0.143	0.193	67.547	8.8	11.6	18.807	563	3	1	-7	4	0.197	0.069	89.184	0.2	0.4	3.69
278	2	6	3	4	0.144	0.192	67.65	2.2	3.5	15.641	564	7	3	0	4	0.197	0.069	89.211	0	0	1.021
279	3	6	2	4	0.144	0.192	67.663	2.5	4.1	19.824	565	7	1	-3	4	0.197	0.068	89.277	1.5	2.6	12.86
280	0	8	0	2	0.146	0.186	68.72	32.6	34.2	19.058	566	4	4	5	4	0.197	0.068	89.316	0.8	1.4	10.175
281	2	5	4	4	0.147	0.183	69.268	10.2	12	14.575	567	5	4	4	4	0.197	0.068	89.337	1.4	2.5	13.917
282	4	5	2	4	0.147	0.183	69.298	0	0.1	0.737	568	3	7	4	4	0.198	0.067	89.56	8.1	15.6	20.977
283	4	0	4	2	0.147	0.182	69.424	63.1	69.4	11.281	569	4	7	3	4	0.198	0.066	89.576	0.3	0.6	4.265
284	2	4	-5	4	0.147	0.182	69.46	0.6	0.6	1.011	570	5	0	-6	2	0.198	0.066	89.738	1.1	3.4	16.942
285	2	7	2	4	0.147	0.182	69.507	1.3	1.5	1.544	571	0	10	0	2	0.198	0.066	89.739	0	0.1	2.49
286	5	4	-2	4	0.147	0.181	69.512	1.6	1.8	1.7											

Tabelle 4 Beobachtete Reflexe für NaCu₂O₂.

Nr.	h	k	l	d / Å	I / %	Nr.	h	k	l	d / Å	I / %	Nr.	h	k	l	d / Å	I / %
1	0	0	2	6.5286	18.6	18	1	0	6	2.0538	1.6	35	1	2	2	1.3950	2.2
2	1	0	1	5.6073	20.3	19	2	1	2	2.0272	3.6	36	1	1	8	1.3902	2.2
3	1	0	2	4.4992	37.9	20	2	0	5	1.9985	5.6	37	4	1	1	1.3646	1.0
4	1	0	3	3.5640	10.4	21	0	1	5	1.9509	4.2	38	3	1	6	1.3355	2.3
5	0	0	4	3.2644	11.2	22	1	1	5	1.8612	1.8	39	2	0	9	1.3144	4.7
6	2	0	1	3.0204	11.8	23	1	0	7	1.7865	1.0	40	4	1	3	1.3087	15.9
7	0	1	1	2.8633	10.7	24	2	1	4	1.7854	1.5	41	0	1	9	1.3006	4.6
8	2	0	2	2.8037	1.5	25	3	1	1	1.6774	1.5	42	2	1	8	1.2962	8.5
9	1	1	1	2.6002	2.6	26	3	1	2	1.6373	5.0	43	1	0	10	1.2778	1.0
10	2	0	3	2.5275	71.9	27	0	0	8	1.6322	5.7	44	2	2	3	1.2690	13.5
11	1	1	2	2.4580	7.0	28	1	0	8	1.5785	1.8	45	4	0	6	1.2637	7.4
12	0	1	3	2.4333	63.0	29	4	0	0	1.5523	13.2	46	1	2	5	1.2529	1.6
13	1	0	5	2.4072	6.0	30	1	1	7	1.5260	1.8	47	5	0	2	1.2199	1.1
14	1	1	3	2.2655	1.0	31	2	1	6	1.5232	34.6	48	0	2	6	1.2166	7.3
15	0																

16	2	1	0	2.1327	100.0	33	3	1	5	1.4196	3.6	50	2	2	5	1.1828	1.6
17	2	1	1	2.1048	1.1	34	1	0	9	1.4128	1.0	35	1	2	2	1.3950	2.2
18	1	0	6	2.0538	1.6	18	1	0	6	2.0538	1.6						

Tabelle 5 Beobachtete Reflexe für Na₇Cu₃O₈.

Nr.	h	k	l	d / Å	I / %	Nr.	h	k	l	d / Å	I / %	Nr.	h	k	l	d / Å	I / %
1	0	0	1	6.9614	15.9	39	1	1	2	2.0731	15.3	77	0	4	-2	1.5216	2.7
2	0	1	0	5.6766	6.1	40	2	-2	0	2.0634	24.0	78	0	1	4	1.5167	5.8
3	0	1	-1	5.4821	76.3	41	2	2	-2	2.0514	8.1	79	3	-2	1	1.5091	4.5
4	1	0	0	5.2504	6.6	42	2	2	-1	2.0001	2.7	80	1	-3	-2	1.4987	1.3
5	1	-1	0	4.1267	1.5	43	0	3	-2	1.9941	1.6	81	0	1	-5	1.4826	1.6
6	1	1	-1	4.1028	5.4	44	1	2	1	1.9852	3.2	82	1	0	-5	1.4769	1.9
7	0	1	1	3.7780	14.1	45	2	-2	-1	1.9809	3.0	83	0	4	-3	1.4720	1.9
8	1	0	1	3.6360	75.1	46	1	1	-4	1.9705	30.4	84	1	4	-2	1.4663	1.8
9	1	1	0	3.6299	100.0	47	1	-2	-2	1.9541	3.3	85	1	-3	4	1.4522	15.2
10	1	-1	-1	3.5574	1.1	48	2	1	1	1.9253	19.4	86	0	4	0	1.4191	1.1
11	1	-1	1	3.5424	2.9	49	1	-2	3	1.9077	1.3	87	1	-4	0	1.4164	1.0
12	1	0	-2	3.5060	1.1	50	1	0	3	1.8960	1.4	88	0	3	-5	1.3877	2.9
13	0	0	2	3.4808	2.7	51	0	2	2	1.8890	2.3	89	4	0	-1	1.3787	1.1
14	0	2	0	2.8383	1.3	52	1	2	-4	1.8710	1.7	90	3	-2	-3	1.3781	1.5
15	0	2	-2	2.7409	25.7	53	1	3	-1	1.8632	3.1	91	1	2	3	1.3738	9.4
16	1	-1	-2	2.6671	28.8	54	1	-3	0	1.8576	20.0	92	0	4	-4	1.3705	5.4
17	1	-1	2	2.6544	11.3	55	1	0	-4	1.8522	4.7	93	3	3	-2	1.3572	1.8
18	1	2	-1	2.6471	11.8	56	0	3	-3	1.8273	4.3	94	3	-3	-1	1.3507	2.2
19	2	0	0	2.6252	5.2	57	2	0	2	1.8180	1.8	95	2	-2	-4	1.3336	11.6
20	1	-2	1	2.6188	1.3	58	2	-2	2	1.7712	3.3	96	2	4	-3	1.3328	1.1
21	1	2	-2	2.5898	1.5	59	3	0	0	1.7502	3.9	97	2	4	-2	1.3236	3.1
22	1	1	-3	2.5799	2.8	60	3	1	-1	1.7426	4.5	98	1	-1	-5	1.3212	1.0
23	2	0	-2	2.5589	4.9	61	0	0	4	1.7404	4.2	99	4	0	0	1.3126	3.6
24	1	0	2	2.5297	19.3	62	3	-1	0	1.7362	2.7	100	2	-4	2	1.3094	2.4
25	2	1	-1	2.5150	2.5	63	2	2	-4	1.7232	6.4	101	4	-1	-3	1.2984	4.1
26	2	-1	0	2.5082	14.1	64	3	-1	-2	1.7183	3.4	102	1	-4	4	1.2811	1.2
27	2	-1	-1	2.4960	5.5	65	3	0	-3	1.7059	2.3	103	4	0	-4	1.2795	3.1
28	0	1	-3	2.4879	3.5	66	3	1	-3	1.7019	2.2	104	3	2	1	1.2744	3.8
29	2	1	-2	2.4682	12.7	67	0	3	1	1.6781	6.1	105	1	-3	5	1.2665	1.6
30	1	0	-3	2.4560	4.1	68	1	3	-4	1.6311	2.9	106	4	2	-2	1.2575	2.4
31	1	2	0	2.3730	20.2	69	2	3	-3	1.6143	3.6	107	3	-2	3	1.2471	2.5
32	0	2	1	2.3469	4.1	70	1	-1	-4	1.6064	1.2	108	0	4	-5	1.2456	4.7
33	1	-2	-1	2.3446	8.1	71	3	-2	-1	1.5805	3.4	109	3	-2	-4	1.2388	2.7
34	0	0	3	2.3205	2.7	72	2	3	-1	1.5734	3.2	110	4	-1	1	1.2363	2.2
35	2	1	0	2.2745	4.0	73	3	-1	-3	1.5732	3.1	111	2	3	-6	1.2282	2.7
36	2	-1	1	2.2436	2.2	74	3	2	-3	1.5638	4.0	112	0	1	-6	1.2277	1.8
37	2	0	1	2.2185	1.1	75	1	2	-5	1.5507	2.2	113	1	4	1	1.2126	1.9
38	2	1	-3	2.1746	17.6	76	2	-3	2	1.5431	1.4	114	3	0	3	1.2120	5.2

Tabelle 6 Beobachtete Reflexe für CsCu₃O₂.

Nr.	h	k	l	d / Å	I / %	Nr.	h	k	l	d / Å	I / %	Nr.	h	k	l	d / Å	I / %
1	0	0	1	11.8360	17.8	19	0	1	3	3.6648	6.8	37	0	2	4	2.5394	4.1
2	0	1	0	9.8947	3.5	20	1	0	3	3.6648	5.3	38	2	0	4	2.5394	3.1
3	1	0	0	9.8947	3.5	21	2	1	1	3.5663	14.0	39	0	3	3	2.5305	1.4
4	1	0	1	7.5918	100.0	22	1	2	1	3.5663	8.7	40	3	0	3	2.5305	1.4
5	0	1	1	7.5918	56.2	23	1	1	3	3.2464	8.5	41	3	1	2	2.4897	0.3
6	0	0	2	5.9180	31.4	24	0	3	1	3.1773	2.1	42	0	4	0	2.4738	1.1
7	1	1	0	5.7130	6.4	25	3	0	1	3.1773	2.1	43	4	0	0	2.4738	1.1
8	1	1	1	5.1451	41.3	26	1	2	2	3.1615	0.6	44	0	1	5	2.3022	0.7
9	0	1	2	5.0789	4.1	27	0	0	4	2.9590	0.3	45	1	0	5	2.3022	0.6
10	1	0	2	5.0789	1.2	28	2	2	0	2.8565	6.5	46	0	4	2	2.2824	1.8
11	0	2	0	4.9475	27.1	29	1	0	4	2.8349	0.3	47	4	0	2	2.2824	1.5
12	2	0	0	4.9475	27.1	30	2	2	1	2.7768	2.3	48	3	1	3	2.2530	1.0
13	2	0	1	4.5648	6.0	31	1	2	3	2.7143	3.2	49	1	3	3	2.2530	0.8
14	0	2	1	4.5648	1.8	32	2	1	3	2.7143	2.6	50	3	2	1	2.2294	0.8
15	1	1	2	4.1103	0.6	33	1	3	1	2.6735	4.0	51	2	3	1	2.2294	0.5

16	0	0	3	3.9453	0.8	34	3	1	1	2.6735	2.6	52	1	4	1	2.1242	0.4
17	2	0	2	3.7958	28.8	35	1	1	4	2.6275	0.3	53	4	1	1	2.1242	0.4
18	0	2	2	3.7958	23.6	36	2	2	2	2.5725	7.2	54	2	2	4	2.0551	1.4

Tabelle 7 Beobachtete Reflexe für Na₁₀Co₄O₁₀.

Nr.	h	k	l	d / Å	I / %	Nr.	h	k	l	d / Å	I / %	Nr.	h	k	l	d / Å	I / %
1	1	1	0	7.0631	26.1	49	3	3	-3	2.1055	2.4	97	9	1	1	1.5055	1.8
2	1	1	-1	6.3165	2.8	50	6	0	-4	2.0941	1.1	98	3	5	1	1.5043	1.6
3	1	1	1	5.6439	8.9	51	3	3	2	2.0756	7.1	99	4	0	6	1.4949	1.2
4	2	0	-2	5.0440	42.8	52	7	1	-1	2.0550	1.3	100	7	3	2	1.4912	1.5
5	1	1	-2	4.6397	48.7	53	1	1	5	2.0393	10.1	101	1	5	-3	1.4908	1.3
6	3	1	-1	4.1816	2.6	54	0	4	0	2.0252	43.8	102	10	0	-2	1.4906	1.3
7	3	1	0	4.1346	4.0	55	6	2	-3	1.9973	1.7	103	1	3	6	1.4816	5.0
8	1	1	2	4.1131	6.5	56	5	1	3	1.9744	6.4	104	5	3	-6	1.4792	1.8
9	0	2	0	4.0503	0.8	57	7	1	-3	1.9689	10.1	105	0	2	7	1.4713	2.1
10	2	0	2	3.9340	16.9	58	4	0	4	1.9670	1.5	106	7	3	-5	1.4641	1.7
11	0	2	1	3.8032	47.7	59	5	1	-5	1.9578	2.3	107	9	1	-5	1.4637	2.3
12	3	1	-2	3.7203	5.4	60	0	2	5	1.9405	2.2	108	1	5	3	1.4603	1.1
13	3	1	1	3.6232	9.4	61	3	3	-4	1.9125	5.3	109	3	5	2	1.4495	1.6
14	4	0	0	3.6061	20.7	62	5	3	1	1.8854	0.0	110	5	5	-1	1.4235	4.0
15	2	2	-1	3.4914	47.7	63	3	3	3	1.8813	5.3	111	4	0	-8	1.4150	1.9
16	1	1	-3	3.4460	9.8	64	2	4	-2	1.8794	5.5	112	5	5	0	1.4126	2.3
17	4	0	-2	3.4437	5.7	65	5	3	-3	1.8781	1.4	113	9	3	-1	1.4056	1.5
18	0	2	2	3.2670	0.9	66	7	1	-4	1.8471	13.8	114	3	3	-7	1.3935	1.1
19	2	2	1	3.2497	17.7	67	0	0	6	1.8423	2.1	115	3	5	-4	1.3905	5.0
20	2	2	-2	3.1581	1.1	68	4	0	-6	1.8393	5.5	116	10	2	-1	1.3892	2.5
21	1	1	3	3.1129	7.3	69	2	4	2	1.8006	2.2	117	8	2	3	1.3892	1.4
22	3	1	2	3.0121	4.2	70	4	4	0	1.7658	3.7	118	1	1	-8	1.3887	4.7
23	2	0	-4	2.8301	4.8	71	7	1	2	1.7467	1.5	119	1	3	-7	1.3856	2.7
24	5	1	-1	2.7977	10.9	72	5	1	4	1.7418	1.4	120	5	1	6	1.3802	1.3
25	0	0	4	2.7635	3.2	73	1	1	6	1.7312	4.0	121	3	1	7	1.3789	1.0
26	2	2	-3	2.7232	41.6	74	6	0	-6	1.6813	3.3	122	3	5	3	1.3783	1.8
27	4	0	2	2.7221	0.6	75	1	3	5	1.6612	11.5	123	9	3	0	1.3782	7.6
28	5	1	0	2.7176	3.4	76	6	2	3	1.6561	1.3	124	9	1	-6	1.3758	4.6
29	5	1	-2	2.7067	1.2	77	8	2	-3	1.6523	5.1	125	5	1	-8	1.3702	1.2
30	4	2	0	2.6933	0.7	78	0	4	4	1.6335	1.4	126	6	2	5	1.3691	7.4
31	1	3	0	2.6541	0.7	79	4	4	2	1.6248	1.5	127	0	4	6	1.3628	1.3
32	1	3	-1	2.6084	30.7	80	7	3	-3	1.6225	16.1	128	4	4	-6	1.3616	1.2
33	3	1	-4	2.5694	31.5	81	6	0	4	1.6224	3.9	129	5	3	-7	1.3514	6.3
34	4	0	-4	2.5220	0.5	82	8	0	2	1.5993	19.5	130	0	6	1	1.3402	4.4
35	4	2	1	2.5103	100.0	83	1	1	-7	1.5833	2.3	131	11	1	-2	1.3364	3.3
36	5	1	1	2.5047	1.3	84	8	2	1	1.5771	2.2	132	9	3	1	1.3326	4.2
37	3	1	3	2.4951	0.8	85	9	1	0	1.5722	5.8	133	11	1	-3	1.3291	3.6
38	6	0	-2	2.4412	48.4	86	4	2	5	1.5699	5.3	134	2	6	-1	1.3249	1.2
39	1	3	-2	2.4371	25.1	87	6	4	-1	1.5693	1.0	135	3	5	-5	1.3115	3.1
40	2	2	3	2.4055	11.0	88	6	4	-2	1.5587	10.8	136	10	2	1	1.3115	2.1
41	4	2	-3	2.4004	12.8	89	7	3	-4	1.5523	13.8	137	10	2	-5	1.3041	2.3
42	2	0	4	2.3872	70.1	90	1	3	-6	1.5475	3.1	138	9	3	-5	1.3033	1.2
43	3	3	0	2.3544	0.7	91	2	4	4	1.5443	17.2	139	2	0	8	1.2979	2.3
44	1	3	2	2.3504	2.0	92	9	1	-4	1.5401	1.0	140	7	1	-8	1.2939	1.0
45	2	2	-4	2.3199	0.9	93	3	5	0	1.5353	1.0	141	6	4	-6	1.2936	1.7
46	1	1	-5	2.1883	1.3	94	5	1	-7	1.5327	5.6	142	5	5	3	1.2677	1.2
47	3	1	-5	2.1535	11.9	95	6	4	-3	1.5187	2.2	143	2	6	-3	1.2675	1.3
48	6	2	-1	2.1167	3.8	96	2	2	-7	1.5129	13.3	144	6	4	4	1.2662	2.1

Tabelle 8 Beobachtete Reflexe für Na₇Co₂O₆.

Nr.	h	k	l	d / Å	I / %	Nr.	h	k	l	d / Å	I / %	Nr.	h	k	l	d / Å	I / %
1	2	0	0	7.0487	1.1	49	8	0	-2	1.8168	2.3	97	1	3	5	1.3751	9.0
2	1	1	0	5.3725	36.2	50	7	1	1	1.7935	1.6	98	7	1	4	1.3738	1.5
3	0	0	2	5.1103	12.0	51	3	3	0	1.7908	2.5	99	5	3	3	1.3706	3.7
4	1	1	-1	4.9609	10.6	52	6	2	-3	1.7645	1.4	100	8	2	-5	1.3655	12.4
5	2	0	-2	4.7637	6.5	53	2	0	-6	1.7631	9.7	101	2	4	2	1.3526	3.4
6	1	1	1	4.5734	7.5	54	8	0	0	1.7621	2.9	102	4	4	0	1.3431	3.2
7	1	1	-2	3.8996	29.9	55	4	2	3	1.7456	4.3	103	4	2	-7	1.3273	10.1
8	2	0	2	3.7069	15.9	56	3	3	-2	1.7445	6.9	104	2	0	-8	1.3183	7.0
9	3	1	-1	3.6832	51.9	57	6	2	1	1.7388	8.5	105	4	4	1	1.3150	1.4
10	3	1	0	3.6539	13.9	58	3	1	-6	1.6785	1.2	106	0	2	7	1.3047	4.6
11	4	0	0	3.5243	53.6	59	0	2	5	1.6718	3.2	107	9	1	-6	1.3040	0.7
12	4	0	-2	3.3315	18.4	60	8	0	-4	1.6657	2.4	108	8	0	4	1.3018	4.0
13	3	1	-2	3.3029	3.8	61	7	1	2	1.6558	0.8	109	10	2	-1	1.2960	1.8
14	3	1	1	3.2404	8.2	62	3	3	-3	1.6537	35.0	110	10	2	-3	1.2907	2.7
15	1	1	-3	3.0147	2.6	63	4	2	-5	1.6518	5.4	111	3	1	-8	1.2894	1.6
16	3	1	-3	2.7867	14.9	64	1	3	3	1.6474	9.8	112	11	1	-1	1.2818	2.9
17	3	1	2	2.7245	13.6	65	5	3	-1	1.6138	1.0	113	8	2	3	1.2774	1.5
18	2	2	0	2.6861	4.2	66	5	3	0	1.5965	1.5	114	2	4	-4	1.2716	1.5
19	2	2	-1	2.6632	10.8	67	5	1	-6	1.5964	1.0	115	3	1	7	1.2707	1.7
20	2	0	-4	2.6299	4.2	68	5	3	-2	1.5916	3.3	116	4	4	2	1.2686	5.5
21	5	1	-1	2.6077	2.2	69	6	0	-6	1.5879	23.5	117	10	2	-4	1.2585	2.5
22	4	0	2	2.6037	43.0	70	2	0	6	1.5660	4.0	118	1	3	6	1.2522	2.2
23	2	2	1	2.5372	100.0	71	1	3	-4	1.5610	3.6	119	9	3	-2	1.2424	1.3
24	5	1	-2	2.5170	94.1	72	6	0	4	1.5423	1.1	120	10	2	1	1.2243	1.0
25	1	1	-4	2.4011	90.5	73	3	3	-4	1.5395	3.2	121	9	1	-7	1.2125	2.1
26	4	0	-4	2.3819	2.1	74	9	1	0	1.5123	11.6	122	11	1	1	1.2060	1.6
27	5	1	1	2.3380	2.7	75	7	1	3	1.5115	1.0	123	7	1	-8	1.2056	1.0
28	2	2	2	2.2867	2.8	76	2	2	-6	1.5073	1.6	124	6	4	-4	1.1768	3.6
29	4	2	0	2.2418	9.1	77	8	2	-3	1.5066	3.2	125	5	1	7	1.1547	2.4
30	2	0	4	2.2250	2.4	78	6	2	3	1.4901	18.3	126	4	2	7	1.1407	1.4
31	1	1	4	2.2241	4.2	79	9	1	-4	1.4724	1.5	127	1	5	-2	1.1348	1.5
32	2	2	-3	2.2183	1.6	80	7	1	-6	1.4585	1.1	128	2	4	-6	1.1212	2.1
33	5	1	-4	2.0549	1.5	81	5	3	-4	1.4529	4.1	129	12	2	-3	1.1180	4.3
34	4	2	-3	2.0325	1.1	82	0	4	0	1.4527	3.0	130	10	2	3	1.1074	1.2
35	2	2	3	2.0151	4.0	83	1	1	-7	1.4455	1.0	131	8	2	5	1.1020	2.0
36	7	1	-1	1.9587	41.5	84	9	1	1	1.4447	3.3	132	8	4	-4	1.0948	1.2
37	6	0	2	1.9517	3.1	85	3	1	6	1.4373	10.0	133	1	5	3	1.0896	1.3
38	2	2	-4	1.9498	2.9	86	5	1	5	1.4368	5.9	134	5	5	-2	1.0730	1.8
39	7	1	-2	1.9453	3.7	87	7	3	-1	1.4176	7.1	135	6	4	-6	1.0718	1.8
40	4	2	2	1.9390	12.6	88	5	1	-7	1.4158	1.4	136	1	5	-4	1.0635	1.9
41	3	1	4	1.9205	3.2	89	3	3	4	1.4030	3.4	137	8	4	2	1.0590	2.3
42	0	2	4	1.9187	2.5	90	4	2	5	1.4002	2.1	138	0	2	9	1.0577	3.4
43	7	1	0	1.9028	1.6	91	2	4	1	1.3993	3.1	139	6	4	4	1.0575	1.4
44	1	3	1	1.8741	1.7	92	0	4	2	1.3974	5.2	140	9	1	-9	1.0414	1.1
45	6	2	-1	1.8644	3.2	93	10	0	-4	1.3963	4.6	141	14	0	-2	1.0402	1.8
46	4	0	4	1.8535	1.0	94	7	3	0	1.3960	2.5	142	11	3	1	1.0400	1.9
47	1	1	5	1.8509	22.4	95	7	3	-3	1.3815	2.5	143	7	3	-8	1.0398	1.0
48	1	3	-2	1.8176	10.8	96	1	1	7	1.3751	1.2						

Tabelle 9 Beobachtete Reflexe für Na₉Co₂O₇.

Nr.	h	k	l	d / Å	I / %	Nr.	h	k	l	d / Å	I / %	Nr.	h	k	l	d / Å	I / %
1	0	1	0	9.9046	9.4	67	1	3	4	1.9735	30.9	133	1	7	0	1.3995	2.3
2	1	1	0	6.8737	5.0	68	1	4	3	1.9584	7.8	134	2	0	7	1.3926	3.5
3	1	1	1	5.6987	3.0	69	3	1	4	1.9501	6.8	135	4	5	3	1.3907	15.5
4	0	0	2	5.0962	19.6	70	1	5	0	1.9395	9.5	136	5	3	4	1.3867	16.4

5	0	2	0	4.9519	13.3	71	3	4	1	1.9193	27.5	137	1	4	6	1.3859	9.9
6	2	0	0	4.7738	21.0	72	4	1	3	1.9162	31.3	138	0	6	4	1.3853	5.6
7	0	1	2	4.5312	75.3	73	4	3	1	1.9004	4.1	139	4	0	6	1.3840	5.5
8	1	2	0	4.3959	71.8	74	3	3	3	1.8996	28.1	140	6	2	3	1.3837	2.2
9	2	0	1	4.3232	84.4	75	2	0	5	1.8747	2.1	141	1	2	7	1.3822	8.6
10	2	1	0	4.3004	2.0	76	1	2	5	1.8492	24.6	142	5	4	3	1.3814	3.4
11	1	1	2	4.0937	28.0	77	0	5	2	1.8462	4.9	143	5	5	0	1.3747	2.7
12	1	2	1	4.0365	21.2	78	3	2	4	1.8457	4.7	144	1	6	4	1.3710	2.3
13	2	1	1	3.9621	22.3	79	3	4	2	1.8247	3.9	145	3	3	6	1.3645	2.6
14	0	2	2	3.5512	8.1	80	4	2	3	1.8168	9.0	146	5	5	1	1.3624	2.7
15	2	0	2	3.4840	17.1	81	1	5	2	1.8126	3.7	147	2	5	5	1.3615	4.2
16	2	2	0	3.4368	4.1	82	4	3	2	1.8084	4.9	148	6	0	4	1.3497	2.2
17	1	2	2	3.3285	51.1	83	2	5	1	1.8007	14.0	149	1	7	2	1.3496	2.3
18	0	3	0	3.3013	2.9	84	5	2	0	1.7816	2.3	150	4	6	1	1.3457	6.5
19	2	1	2	3.2865	35.4	85	0	4	4	1.7757	9.9	151	3	6	3	1.3455	7.1
20	2	2	1	3.2566	33.4	86	5	1	2	1.7596	12.6	152	2	7	1	1.3447	4.8
21	1	1	3	3.0456	4.6	87	2	2	5	1.7532	6.8	153	2	4	6	1.3441	5.4
22	3	1	0	3.0299	2.9	88	4	0	4	1.7420	5.1	154	5	2	5	1.3415	3.0
23	3	1	1	2.9043	4.8	89	2	5	2	1.7220	9.7	155	7	1	1	1.3395	3.9
24	2	2	2	2.8493	10.6	90	4	4	0	1.7184	5.5	156	6	4	0	1.3386	3.9
25	0	3	2	2.7707	1.9	91	1	3	5	1.7065	8.7	157	6	1	4	1.3373	6.6
26	2	0	3	2.7679	5.0	92	0	0	6	1.6987	7.0	158	1	3	7	1.3194	2.1
27	1	2	3	2.6880	16.0	93	3	4	3	1.6940	2.0	159	4	6	2	1.3119	3.3
28	3	2	0	2.6773	6.4	94	3	1	5	1.6913	2.6	160	7	1	2	1.3061	4.4
29	2	1	3	2.6658	91.8	95	5	2	2	1.6818	9.2	161	6	2	4	1.3022	4.1
30	1	3	2	2.6610	83.0	96	0	1	6	1.6742	3.5	162	3	5	5	1.2972	2.8
31	2	3	1	2.6237	23.4	97	0	6	0	1.6507	10.0	163	6	4	2	1.2947	2.7
32	3	1	2	2.6044	5.3	98	5	1	3	1.6416	2.6	164	1	7	3	1.2941	2.3
33	3	2	1	2.5894	91.9	99	5	3	1	1.6316	4.3	165	5	3	5	1.2839	5.9
34	0	0	4	2.5480	13.2	100	4	4	2	1.6283	2.1	166	3	7	1	1.2826	3.6
35	0	1	4	2.4675	3.1	101	3	2	5	1.6218	17.7	167	3	2	7	1.2791	6.4
36	2	3	2	2.3963	4.2	102	2	5	3	1.6108	12.2	168	1	5	6	1.2778	1.9
37	1	1	4	2.3891	100.0	103	0	2	6	1.6068	10.3	169	5	5	3	1.2744	6.2
38	4	0	0	2.3870	3.3	104	6	0	0	1.5913	5.5	170	0	0	8	1.2740	2.1
39	3	2	2	2.3702	11.2	105	1	2	6	1.5845	11.2	171	2	7	3	1.2598	2.4
40	1	4	1	2.3331	76.3	106	5	3	2	1.5723	9.9	172	5	1	6	1.2589	2.0
41	4	0	1	2.3241	2.0	107	2	6	0	1.5601	6.2	173	1	1	8	1.2527	4.8
42	4	1	0	2.3204	8.7	108	1	4	5	1.5527	3.6	174	7	3	1	1.2511	3.5
43	1	3	3	2.2980	2.1	109	1	6	2	1.5495	2.9	175	1	4	7	1.2444	1.9
44	3	3	0	2.2912	2.6	110	1	5	4	1.5433	9.1	176	4	0	7	1.2430	2.8
45	0	2	4	2.2656	2.8	111	2	6	1	1.5421	8.2	177	2	0	8	1.2309	2.5
46	4	1	1	2.2626	82.8	112	4	1	5	1.5314	6.7	178	5	2	6	1.2294	2.6
47	3	1	3	2.2612	2.7	113	3	3	5	1.5229	6.1	179	1	8	0	1.2277	3.3
48	2	0	4	2.2479	51.5	114	2	2	6	1.5228	2.8	180	7	3	2	1.2237	3.1
49	3	3	1	2.2354	3.0	115	6	0	2	1.5189	4.8	181	1	2	8	1.2236	2.9
50	0	4	2	2.2270	56.4	116	5	1	4	1.5102	3.5	182	1	8	1	1.2189	3.7
51	1	2	4	2.2044	10.3	117	4	5	1	1.5075	3.1	183	4	7	1	1.2085	2.5
52	2	4	0	2.1980	2.0	118	6	1	2	1.5014	6.8	184	6	5	2	1.2053	1.9
53	2	1	4	2.1921	27.0	119	5	4	1	1.4957	5.4	185	0	8	2	1.2030	4.3
54	1	4	2	2.1688	31.0	120	2	6	2	1.4917	4.5	186	2	7	4	1.1974	2.4
55	4	0	2	2.1615	7.3	121	5	3	3	1.4864	7.9	187	0	6	6	1.1838	4.3
56	4	2	0	2.1501	35.8	122	4	2	5	1.4793	3.3	188	1	3	8	1.1795	2.3
57	2	4	1	2.1486	13.7	123	3	6	0	1.4653	2.6	189	8	1	1	1.1770	3.7
58	2	3	3	2.1210	7.5	124	5	2	4	1.4601	2.1	190	3	4	7	1.1676	6.1
59	4	1	2	2.1118	5.6	125	6	2	2	1.4521	4.8	191	6	0	6	1.1613	2.4
60	4	2	1	2.1038	28.9	126	3	6	1	1.4504	3.7	192	4	7	3	1.1458	3.5
61	3	2	3	2.1028	10.7	127	6	0	3	1.4410	5.8	193	6	6	0	1.1456	2.6
62	3	3	2	2.0897	13.0	128	4	4	4	1.4247	3.6	194	7	3	4	1.1299	5.4
63	2	2	4	2.0468	7.8	129	3	4	5	1.4106	18.1	195	2	1	9	1.0951	2.6
64	2	4	2	2.0182	9.6	130	3	5	4	1.4035	2.3	196	2	9	1	1.0664	2.1
65	0	3	4	2.0171	4.4	131	4	3	5	1.4031	4.3	197	2	6	7	1.0644	3.2
66	4	2	2	1.9810	4.2	132	0	4	6	1.4007	4.4	198	7	2	6	1.0398	2.1

Tabelle 10 Beobachtete Reflexe für Na₆Co₂O₆.

Nr.	h	k	l	d / Å	I / %	Nr.	h	k	l	d / Å	I / %	Nr.	h	k	l	d / Å	I / %
1	0	0	1	5.7316	51.7	70	2	3	2	1.6507	1.8	139	2	4	3	1.3016	3.2
2	1	0	0	5.7131	50.5	71	1	-3	0	1.6478	1.0	140	2	-3	1	1.2954	2.5
3	0	1	0	5.2984	66.7	72	3	1	2	1.6466	32.7	141	2	0	-4	1.2942	1.5
4	0	1	1	5.1490	58.4	73	3	-1	-2	1.6135	10.4	142	0	4	4	1.2873	11.1
5	1	0	-1	4.0994	100.0	74	3	0	-2	1.6052	13.2	143	4	2	2	1.2822	3.5
6	1	1	0	4.0631	49.6	75	3	2	2	1.5773	5.6	144	3	2	-2	1.2805	1.9
7	1	0	1	3.9950	25.6	76	0	2	4	1.5757	22.7	145	2	-3	-4	1.2787	6.9
8	1	1	1	3.9452	35.1	77	2	0	3	1.5695	5.6	146	1	4	4	1.2724	1.3
9	1	-1	0	3.7283	6.0	78	2	3	0	1.5636	6.1	147	0	2	5	1.2700	1.4
10	1	-1	-1	3.7147	2.9	79	0	1	4	1.5631	17.3	148	2	0	4	1.2678	10.6
11	0	1	-1	3.2545	23.2	80	1	1	-3	1.5526	7.1	149	1	3	-2	1.2671	2.1
12	0	1	2	3.1515	4.2	81	2	-3	-1	1.5439	2.3	150	1	-4	0	1.2666	1.1
13	0	2	1	2.9330	24.6	82	3	-2	-1	1.5404	2.2	151	4	0	2	1.2653	1.2
14	0	0	2	2.8659	8.2	83	2	-3	-2	1.5381	3.3	152	1	-2	3	1.2567	1.0
15	2	0	0	2.8565	9.5	84	1	-2	2	1.5379	14.3	153	0	1	-4	1.2539	4.1
16	1	-1	1	2.7493	6.6	85	1	2	4	1.5280	1.6	154	3	1	-3	1.2508	1.8
17	1	-1	-2	2.7330	39.0	86	0	3	-1	1.5144	2.4	155	2	4	0	1.2432	1.8
18	1	2	1	2.7010	7.5	87	2	3	3	1.5122	1.0	156	3	-3	0	1.2427	2.7
19	0	2	0	2.6491	56.9	88	1	3	-1	1.4939	12.3	157	3	-3	-3	1.2382	3.6
20	2	1	0	2.6099	68.7	89	3	-2	-2	1.4885	7.5	158	1	-2	-5	1.2364	4.3
21	1	0	-2	2.5885	20.2	90	3	1	-2	1.4691	1.0	159	2	-4	-3	1.2287	1.0
22	2	0	-1	2.5832	13.2	91	0	4	2	1.4666	1.6	160	1	-3	2	1.2279	1.4
23	0	2	2	2.5745	6.5	92	3	2	-1	1.4640	7.9	161	4	2	-1	1.2235	4.9
24	2	1	1	2.5645	8.5	93	0	3	4	1.4625	3.0	162	4	1	-2	1.2226	2.3
25	1	0	2	2.5355	80.5	94	2	2	-2	1.4568	1.5	163	4	-2	-2	1.2180	1.0
26	2	0	1	2.5307	1.9	95	1	4	2	1.4494	5.2	164	1	3	5	1.2146	2.1
27	1	-2	-1	2.5263	4.1	96	2	-3	0	1.4475	14.5	165	4	-2	0	1.2143	3.4
28	2	-1	-1	2.4361	6.7	97	1	-3	1	1.4354	6.4	166	3	4	2	1.2110	2.0
29	2	-1	0	2.4286	88.6	98	2	-3	-3	1.4334	4.4	167	1	-1	-5	1.2097	2.4
30	1	2	2	2.4023	76.8	99	0	4	1	1.4329	2.1	168	3	1	4	1.2066	3.5
31	1	-2	0	2.3282	7.3	100	1	3	4	1.4324	3.0	169	1	1	5	1.2059	1.0
32	1	-2	-2	2.2957	37.8	101	4	0	0	1.4282	3.1	170	2	3	-2	1.1999	1.2
33	2	1	-1	2.2225	37.6	102	3	3	1	1.4209	6.7	171	3	-2	2	1.1978	1.3
34	0	1	-2	2.1613	1.4	103	2	1	-3	1.4194	6.6	172	4	1	3	1.1860	2.7
35	2	1	2	2.1410	10.4	104	1	4	1	1.4192	8.2	173	0	4	-1	1.1837	1.5
36	0	2	-1	2.0869	16.2	105	3	1	3	1.4179	1.7	174	3	4	3	1.1741	1.7
37	2	-1	1	2.0785	4.1	106	3	-1	-3	1.4096	8.9	175	1	5	2	1.1671	4.5
38	1	1	-2	2.0590	83.7	107	3	3	2	1.4054	1.3	176	2	-4	0	1.1641	5.0
39	2	0	-2	2.0497	1.1	108	1	-3	-4	1.4018	2.0	177	4	-1	2	1.1628	1.1
40	0	2	3	2.0146	4.0	109	1	0	-4	1.3984	2.3	178	4	0	-3	1.1583	2.0
41	1	2	-1	2.0108	11.7	110	4	1	1	1.3982	2.0	179	4	-2	-3	1.1446	1.0
42	1	-1	2	1.9860	3.1	111	4	0	-1	1.3943	2.8	180	1	-4	1	1.1406	1.9
43	1	-1	-3	1.9758	1.8	112	2	2	4	1.3932	2.1	181	2	-1	-5	1.1373	2.0
44	2	-2	-1	1.9672	19.8	113	1	-4	-2	1.3932	8.7	182	4	3	3	1.1321	1.8
45	0	3	2	1.9164	4.7	114	3	-1	2	1.3917	7.9	183	1	5	1	1.1301	1.0
46	0	0	3	1.9105	24.1	115	1	4	3	1.3916	5.4	184	2	-3	-5	1.1199	2.9
47	3	0	0	1.9043	6.9	116	2	3	-1	1.3849	5.1	185	1	0	5	1.1184	2.5
48	1	-2	-3	1.8776	3.3	117	1	0	4	1.3815	2.5	186	5	0	1	1.1150	1.1
49	2	-2	0	1.8640	18.0	118	4	0	1	1.3775	1.6	187	4	2	-2	1.1112	1.8
50	1	3	2	1.8602	27.7	119	2	-2	2	1.3746	2.1	188	3	2	-3	1.1084	2.4
51	1	0	-3	1.8260	5.1	120	2	-1	-4	1.3728	2.6	189	4	-3	-1	1.1055	2.7
52	3	1	1	1.8223	19.0	121	2	1	4	1.3697	6.1	190	5	1	-1	1.1015	1.7
53	3	0	-1	1.8212	10.7	122	2	-2	-4	1.3665	4.7	191	3	4	4	1.0977	1.2
54	1	0	3	1.7980	3.2	123	3	0	-3	1.3664	2.4	192	5	2	1	1.0955	2.8
55	3	0	1	1.7934	7.5	124	2	-1	3	1.3634	6.3	193	4	1	-3	1.0890	1.1
56	1	-3	-1	1.7899	2.1	125	3	-2	1	1.3556	4.3	194	2	5	1	1.0859	3.1
57	1	-3	-2	1.7766	15.3	126	4	-1	-1	1.3553	7.2	195	1	3	-3	1.0793	1.6
58	0	3	0	1.7661	15.1	127	2	4	2	1.3505	2.5	196	5	-1	-2	1.0664	1.4
59	3	-1	-1	1.7519	7.1	128	4	-1	0	1.3501	1.5	197	3	2	5	1.0628	1.4
60	2	2	-1	1.7506	1.2	129	1	-4	-3	1.3454	1.5	198	2	5	4	1.0606	1.9
61	3	-1	0	1.7449	2.7	130	4	1	-1	1.3415	2.2	199	4	4	1	1.0585	4.3

62	0	3	3	1.7163	14.2	131	4	2	1	1.3277	4.2	200	5	-1	1	1.0560	2.7
63	2	1	3	1.7021	6.8	132	2	3	4	1.3263	5.0	201	4	1	4	1.0529	1.2
64	3	1	-1	1.6942	8.2	133	0	4	0	1.3246	2.7	202	5	0	2	1.0521	1.5
65	2	-1	-3	1.6926	2.2	134	1	4	0	1.3155	2.6	203	3	-2	-5	1.0504	3.0
66	2	-1	2	1.6801	1.9	135	3	3	3	1.3151	4.9	204	4	-2	-4	1.0463	1.0
67	2	2	3	1.6769	6.6	136	0	2	-3	1.3057	1.3	205	3	4	-1	1.0445	1.9
68	2	3	1	1.6723	4.3	137	4	2	0	1.3049	4.2	206	1	4	-2	1.0408	2.0
69	3	2	1	1.6607	2.7	138	3	-3	-2	1.3021	7.7						

Tabelle 11 Beobachtete und berechnete Intensitäten der Rietveld-Verfeinerung von Rb_3CoO_2 .

Nr.	h	k	l	Mult	Hw	ETA/M	2 θ	Icalc	Iobs	Sigma	Nr.	h	k	l	Mult	Hw	ETA/M	2 θ	Icalc	Iobs	Sigma
1	2	0	0	2	0.155	0.541	16.659	0	0.1	55.556	85	1	3	3	8	0.223	0.446	68.116	0.6	0	22.123
2	1	0	1	4	0.156	0.538	18.52	88.1	76.9	26.844	86	5	0	3	4	0.224	0.446	68.529	5.2	0	30.861
3	0	1	1	4	0.156	0.532	21.335	36.8	19.7	26.664	87	2	4	2	8	0.226	0.445	69.081	0.9	0.6	4.569
4	2	1	0	4	0.156	0.532	21.442	8.1	3.9	17.75	88	4	4	1	8	0.226	0.444	69.206	73.7	60.5	17.241
5	1	1	1	8	0.157	0.529	22.931	46.5	44.8	24.555	89	4	2	3	8	0.227	0.444	69.42	0.9	0.7	3.016
6	2	0	1	4	0.157	0.528	23.547	18	12.3	31.079	90	6	2	2	8	0.227	0.444	69.628	86.4	71.1	15.841
7	0	2	0	2	0.158	0.522	26.995	2	1.2	45.689	91	2	3	3	8	0.228	0.443	70.047	7	1.1	14.654
8	2	1	1	8	0.158	0.522	27.19	10.1	6.2	44.594	92	0	0	4	2	0.229	0.443	70.165	2.8	1.1	6.94
9	3	0	1	4	0.16	0.516	30.201	12.2	37.2	54.091	93	5	1	3	8	0.229	0.443	70.197	6.9	3.1	10.145
10	2	2	0	4	0.161	0.513	31.889	89	73.5	24.188	94	6	3	1	8	0.229	0.442	70.379	14.9	11.4	9.375
11	1	2	1	8	0.162	0.511	32.938	207.5	195.5	12.588	95	7	2	1	8	0.229	0.442	70.393	24.7	19.6	12.091
12	3	1	1	8	0.162	0.511	33.172	24.6	21.9	7.603	96	1	0	4	4	0.231	0.441	70.803	129.8	120.6	11.126
13	0	0	2	2	0.163	0.51	33.402	519.2	496.2	10.054	97	8	0	0	2	0.231	0.441	70.827	66.2	61.5	8.122
14	4	0	0	2	0.163	0.51	33.684	866.9	844.2	10.757	98	5	3	2	8	0.231	0.441	70.892	0.8	0.7	1.221
15	1	0	2	4	0.164	0.508	34.479	424.3	393.1	12.522	99	7	0	2	4	0.232	0.441	71.298	29.4	23.3	19.414
16	2	2	1	8	0.165	0.505	36.12	3332.4	3377.9	11.422	100	3	4	2	8	0.235	0.439	72.267	81.5	70.2	17.503
17	4	1	0	4	0.165	0.505	36.403	28.8	31.9	5.233	101	1	1	4	8	0.235	0.438	72.447	0.6	0.4	3.101
18	1	1	2	8	0.166	0.503	37.146	6.8	0.9	12.917	102	8	1	0	4	0.236	0.438	72.472	9.3	6.2	14.194
19	2	0	2	4	0.166	0.503	37.547	3.5	3	7.246	103	2	0	4	4	0.236	0.438	72.702	0.1	0	5.174
20	4	0	1	4	0.167	0.502	37.739	224.6	217.5	18.158	104	7	1	2	8	0.237	0.438	72.938	5.3	1.7	21.69
21	2	1	2	8	0.169	0.498	40.038	62.4	44.4	19.469	105	3	3	3	8	0.238	0.437	73.215	0.4	0.3	1.92
22	4	1	1	8	0.169	0.498	40.22	10.2	5.1	15.513	106	8	0	1	4	0.238	0.437	73.314	82.7	78.9	18.81
23	3	2	1	8	0.17	0.496	40.947	292.6	276.8	14.77	107	0	5	1	4	0.24	0.436	73.874	0.7	0.3	17.169
24	3	0	2	4	0.172	0.494	42.236	192	201.9	17.626	108	2	5	0	4	0.24	0.436	73.914	1.1	0.2	22.031
25	0	2	2	4	0.174	0.492	43.458	3.3	1.4	24.099	109	2	1	4	8	0.241	0.435	74.33	12.1	5.6	26.657
26	4	2	0	4	0.174	0.491	43.685	34.3	46.5	21.535	110	1	5	1	8	0.242	0.435	74.499	1.6	0.1	14.698
27	1	2	2	8	0.175	0.49	44.325	83.3	81.2	17.293	111	5	4	1	8	0.243	0.434	74.897	0.1	0	1.476
28	0	3	1	4	0.175	0.49	44.474	9.7	10	10.099	112	8	1	1	8	0.243	0.434	74.937	2.8	1.7	6.956
29	3	1	2	8	0.175	0.49	44.508	9.4	10.2	12.696	113	5	2	3	8	0.244	0.434	75.103	123.4	93.7	16.037
30	2	3	0	4	0.175	0.49	44.53	0.7	0.7	4.048	114	6	0	3	4	0.245	0.433	75.487	3	1.3	11.709
31	1	3	1	8	0.176	0.488	45.326	4.9	2.5	39.999	115	3	0	4	4	0.246	0.432	75.826	85.2	47.9	16.118
32	5	0	1	4	0.177	0.487	45.863	0.1	0.3	46.677	116	2	5	1	8	0.248	0.431	76.362	1	0.5	4.871
33	2	2	2	8	0.178	0.485	46.851	48.2	57.8	24.245	117	4	4	2	8	0.249	0.431	76.637	229.7	199.2	13.898
34	4	2	1	8	0.179	0.485	47.011	2.3	2.3	11.847	118	0	2	4	4	0.249	0.431	76.682	21.2	18.5	4.551
35	2	3	1	8	0.18	0.484	47.81	2.2	1.6	8.604	119	6	1	3	8	0.25	0.43	77.094	9.6	9.8	14.759
36	5	1	1	8	0.18	0.483	48	6.3	6.2	4.835	120	1	2	4	8	0.251	0.429	77.299	9.6	8	14.189
37	4	0	2	4	0.18	0.483	48.169	454.9	411.3	14.764	121	8	2	0	4	0.251	0.429	77.322	7	5.7	12.568
38	4	1	2	8	0.184	0.479	50.231	16.1	8.7	35.286	122	3	1	4	8	0.251	0.429	77.43	0.8	0.6	5.785
39	3	2	2	8	0.185	0.478	50.844	2.1	0	56.565	123	4	3	3	8	0.252	0.429	77.565	4	1.9	15.567
40	6	0	0	2	0.186	0.477	51.52	0.1	0	22.174	124	6	3	2	8	0.252	0.429	77.765	1.3	0.5	9.123
41	3	3	1	8	0.186	0.476	51.748	6.2	8.1	29.875	125	7	2	2	8	0.252	0.429	77.778	10.6	3.8	26.863
42	1	0	3	4	0.187	0.476	51.839	7.9	18	33.238	126	7	3	1	8	0.255	0.427	78.499	0.7	0	52.718
43	0	1	3	4	0.189	0.474	53.049	19	12.4	29.497	127	2	2	4	8	0.257	0.426	79.141	0	0	11.303
44	6	1	0	4	0.19	0.473	53.488	5.5	0	28.526	128	6	4	0	4	0.258	0.426	79.256	0.1	0	21.981
45	1	1	3	8	0.19	0.473	53.798	0.6	0.1	12.971	129	3	5	1	8	0.258	0.426	79.437	0.8	0.4	23.274
46	5	2	1	8	0.191	0.472	54.026	32.8	23.8	14.412	130	1	4	3	8	0.258	0.425	79.51	4.8	2.2	43.029
47	4	3	0	4	0.191	0.472	54.058	10.3	7.6	7.764	131	8	2	1	8	0.259	0.425	79.737	0.7	0	31.301
48	2	0	3	4	0.191	0.472	54.099	11.4	8.3	9.668	132	4	0	4	4	0.261	0.424	80.13	1.3	0	33.944
49	6	0	1	4	0.192	0.471	54.483	8.5	2.4	20.183	133	8	0	2	4	0.262	0.423	80.605	54.9	33.1	22.86
50	1	3	2	8	0.192	0.471	54.606	0.9	0	8.417	134	4	5	0	4	0.265	0.422	81.306	2.4	0.5	13.326
51	5	0	2	4	0.193	0.47	55.076	150	134.6	13.484	135	2	4	3	8	0.265	0.422	81.34	7.2	2	21.133
52	0	4	0	2	0.194	0.469	55.654	340.2	364.4	12.159	136	6	4	1	8	0.266	0.421	81.655	5.6	5.6	9.821
53	2	1	3	8	0.195	0.469	56.003	15.6	19.7	12.342	137	4	1	4	8	0.266	0.421	81.71	7.9	7.8	8.848
54	4	2	2	8	0.195	0.468	56.084	3	3.6	7.026	138	1	5	2	8	0.267	0.421	81.756	0.6	0.6	2.016
55	6	1	1	8	0.195	0.468	56.378	33.3	34.7	17.127	139	6	2	3	8	0.267	0.421	81.857	53.8	49.6	13.11
56	2	3	2	8	0.196	0.467	56.79	16	10.8	17.787	140	5	4	2	8	0.268	0.421	82.144	95.5	100.9	15.262
57	4	3	1	8	0.196	0.467	56.93	6	4.7	16.901	141	8	1	2	8	0.268	0.421	82.183	15.6	16.9	7.171
58	5	1	2	8	0.196	0.467	56.958	1	0.9	8.49	142	3	2	4	8	0.268	0.421	82.188	1.3	1.4	2.108
59	3	0	3	4	0.198	0.465	57.729	54.3	46.7	19.974	143	5	3	3	8	0.271	0.419	83.057	2.9	0.7	27.812
60	2	4	0	4	0.2	0.464	58.519	0	0	1.092	144	7	0	3	4	0.273	0.418	83.443	34.		

65	3	3	2	8	0.204	0.461	60.314	5.7	0.7	25.261	149	7	1	3	8	0.279	0.415	85.012	0.3	0	13.122
66	2	4	1	8	0.206	0.459	61.254	3.4	3.9	8.822	150	1	3	4	8	0.28	0.415	85.2	0.8	0.1	8.627
67	2	2	3	8	0.206	0.459	61.482	155.2	154.4	12.539	151	8	3	0	4	0.28	0.415	85.223	7.2	1.2	24.312
68	6	2	1	8	0.207	0.458	61.836	475.7	530.8	12.344	152	9	1	1	8	0.28	0.415	85.325	0.1	0	2.09
69	5	2	2	8	0.208	0.457	62.384	58.5	70.2	15.289	153	5	0	4	4	0.281	0.414	85.585	59.4	29.5	19.726
70	4	0	3	4	0.209	0.457	62.583	7.1	8.3	14.049	154	7	3	2	8	0.282	0.414	85.67	4.9	2.2	8.03
71	6	0	2	4	0.209	0.456	62.802	0.9	0.7	13.325	155	4	2	4	8	0.285	0.413	86.419	19.7	11	29.51
72	5	3	1	8	0.21	0.455	63.178	1.8	0	25.296	156	3	5	2	8	0.285	0.412	86.593	0.7	0.3	11.115
73	7	0	1	4	0.211	0.455	63.607	22.2	16.4	25.261	157	8	2	2	8	0.287	0.412	86.888	0.8	0.2	12.757
74	4	1	3	8	0.213	0.453	64.327	5.8	4.8	23.019	158	2	3	4	8	0.287	0.412	87.008	8.8	2.1	32.576
75	6	1	2	8	0.214	0.453	64.544	1.5	2	7.475	159	5	1	4	8	0.288	0.411	87.149	1.7	0.1	24.161
76	3	4	1	8	0.214	0.453	64.63	4.5	5.8	8.154	160	8	3	1	8	0.29	0.411	87.594	1.4	0	57.715
77	3	2	3	8	0.215	0.452	64.851	241	250.3	14.753	161	4	4	3	8	0.294	0.409	88.587	6.5	0	42.162
78	4	3	2	8	0.215	0.452	65.052	8.3	10.6	8.971	162	6	4	2	8	0.295	0.408	88.782	0.6	0	17.777
79	7	1	1	8	0.216	0.451	65.336	1.5	0.7	13.471	163	0	6	0	2	0.295	0.408	88.887	0.1	0	9.908
80	0	4	2	4	0.219	0.449	66.483	151.9	154.3	11.445	164	5	5	1	8	0.296	0.408	89.117	1.3	0	23.436
81	4	4	0	4	0.219	0.449	66.653	252.9	255.1	11.259	165	7	4	1	8	0.298	0.407	89.501	17.2	13.9	13.769
82	1	4	2	8	0.22	0.448	67.137	128.3	139.9	14.337	166	6	3	3	8	0.299	0.407	89.687	6	5.3	3.62
83	0	3	3	4	0.221	0.448	67.467	9.4	7.1	17.209	167	7	2	3	8	0.299	0.407	89.7	106.1	92.9	15.061
84	6	3	0	4	0.222	0.447	67.846	1.3	0	21.473											

Tabelle 12 Beobachtete Reflexe für $Rb_2Co_2O_3$.

Nr.	h	k	l	$d_{exp}, \text{\AA}$	I_{exp}	Nr.	h	k	l	$d_{exp}, \text{\AA}$	I_{exp}	Nr.	h	k	l	$d_{exp}, \text{\AA}$	I_{exp}
1	1	0	1	6,6132	0,6	15	2	1	2	2,9012	66,0	29	4	0	2	2,3650	1,1
2	2	0	0	5,8666	2,2	16	3	0	2	2,7933	29,1	30	3	2	1	2,2921	17,2
3	0	1	1	4,8267	9,0	17	1	2	1	2,7527	27,7	31	2	1	3	2,2533	2,1
4	2	0	1	4,7291	12,2	18	4	0	1	2,7530	31,8	32	5	0	1	2,2540	11,7
5	1	1	1	4,4644	1,9	19	4	1	0	2,6404	11,5	33	2	2	2	2,2343	0,1
6	2	1	0	4,2118	5,1	20	1	0	3	2,6002	21,2	34	3	0	3	2,2040	2,0
7	0	0	2	3,0099	8,1	21	2	2	1	2,5501	0,2	35	4	1	2	2,2035	1,4
8	1	0	2	3,7889	4,9	22	3	1	2	2,5388	0,5	36	5	1	1	2,1201	0,1
9	2	1	1	3,7288	6,1	23	4	1	1	2,5060	13,8	37	4	2	0	2,1068	4,8
10	3	0	1	3,5147	12,5	24	0	1	3	2,4425	26,9	38	3	1	3	2,0800	0,3
11	1	1	2	3,2096	45,2	25	2	0	3	2,4267	9,1	39	3	2	2	2,0544	28,9
12	3	1	1	3,0410	100,0	26	0	2	2	2,4159	8,8	40	4	2	1	2,0367	15,9
13	0	2	0	3,0282	92,4	27	1	1	3	2,3896	10,2	41	5	0	2	2,0233	4,1
14	4	0	0	2,9344	29,3	28	1	2	2	2,3655	0,7	42	1	2	3	1,9745	10,1

Tabelle 13 Beobachtete Reflexe für $K_6Co_2O_5$.

Nr.	h	k	l	$d / \text{\AA}$	$I / \%$	Nr.	h	k	l	$d / \text{\AA}$	$I / \%$	Nr.	h	k	l	$d / \text{\AA}$	$I / \%$
1	0	0	2	5.9131	4.0	21	2	2	4	1.8311	13.3	41	4	2	2	1.4312	5.7
2	1	0	1	5.7608	3.1	22	1	1	6	1.8156	1.6	42	4	1	4	1.4071	7.5
3	1	1	0	4.6645	5.5	23	3	2	1	1.8081	1.1	43	3	3	4	1.3762	1.1
4	1	1	1	4.3393	29.5	24	3	2	2	1.7478	1.3	44	4	1	5	1.3252	1.4
5	1	1	2	3.6624	4.9	25	3	1	4	1.7045	1.0	45	2	1	8	1.3216	1.4
6	2	0	0	3.2984	2.1	26	2	0	6	1.6920	12.7	46	4	2	4	1.3199	2.4
7	0	0	4	2.9565	29.5	27	4	0	0	1.6492	4.4	47	3	1	7	1.3129	1.6
8	2	1	0	2.9501	11.3	28	2	1	6	1.6389	3.7	48	4	3	2	1.2877	1.3
9	2	0	2	2.8806	100.0	29	4	1	0	1.5999	3.0	49	4	3	3	1.2511	1.3
10	2	1	1	2.8625	2.3	30	4	0	2	1.5886	1.7	50	2	2	8	1.2486	3.2
11	2	1	2	2.6398	30.7	31	1	1	7	1.5885	2.1	51	4	1	6	1.2422	2.7
12	2	1	3	2.3620	3.0	32	3	2	4	1.5558	1.6	52	3	3	6	1.2207	1.8
13	2	2	0	2.3323	36.8	33	3	3	0	1.5549	2.2	53	3	1	8	1.2061	1.3
14	2	1	4	2.0884	16.4	34	4	1	2	1.5444	9.0	54	4	3	4	1.2048	1.3
15	3	1	0	2.0860	1.0	35	3	3	2	1.5037	2.7	55	4	2	6	1.1810	2.0
16	3	1	1	2.0543	7.2	36	0	0	8	1.4783	3.2	56	5	2	3	1.1698	1.8
17	0	0	6	1.9710	1.3	37	4	2	0	1.4751	1.2	57	5	0	5	1.1522	1.0
18	3	1	2	1.9672	1.0	38	2	1	7	1.4661	1.0	58	6	1	2	1.0667	1.0
19	3	0	3	1.9203	2.6	39	3	2	5	1.4472	3.3						
20	2	1	5	1.8454	2.2	40	4	0	4	1.4403	2.3						

Tabelle 14 Beobachtete Reflexe für Rb₃AgO₂.

Nr.	h	k	l	d / Å	I / %	Nr.	h	k	l	d / Å	I / %	Nr.	h	k	l	d / Å	I / %
1	1	1	1	7.6626	2.2	29	4	0	0	3.2000	30.9	56	0	3	4	2.7476	1.0
2	0	1	2	6.2571	0.1	30	0	3	3	3.1885	0.7	57	1	1	5	2.7325	22
3	1	0	2	6.2518	0.1	31	2	3	2	3.1875	5.8	58	3	1	4	2.6829	0.3
4	0	2	1	5.8619	0.1	32	3	2	2	3.1839	1.0	59	2	4	2	2.6648	5.2
5	2	0	1	5.8434	0.3	33	3	0	3	3.1820	0.1	60	4	2	2	2.6596	4.0
6	1	2	0	5.7413	0.2	34	0	4	1	3.1342	1.2	61	4	0	3	2.6585	0.3
7	2	1	0	5.7288	0.7	35	0	2	4	3.1286	0.2	62	1	4	3	2.6093	0.4
8	1	2	1	5.3294	0.9	36	2	0	4	3.1258	0.1	63	3	4	0	2.5661	0.4
9	2	1	1	5.3192	0.4	37	4	0	1	3.1230	0.1	64	1	2	5	2.5640	2.1
10	0	2	2	4.7829	1.5	38	1	4	0	3.1154	2.3	65	4	3	0	2.5634	1.4
11	2	0	2	4.7729	1.3	39	4	1	0	3.1051	12.8	66	2	1	5	2.5629	1.2
12	2	2	0	4.5338	1.0	40	1	3	3	3.0940	28.7	67	3	3	3	2.5541	24.2
13	1	1	3	4.2257	5.4	41	3	1	3	3.0886	18.1	68	3	4	1	2.5259	1.0
14	3	0	1	4.0892	0.1	42	1	4	1	3.0443	9.8	68	2	3	4	2.5248	6.1
15	3	1	1	3.8966	0.3	43	1	2	4	3.0391	2.2	70	3	2	4	2.5230	1.3
16	0	2	3	3.8328	0.3	44	2	1	4	3.0372	8.7	71	1	5	1	2.4813	10.4
17	2	0	3	3.8278	0.4	45	4	1	1	3.0347	1.3	72	5	1	1	2.4730	7.9
18	1	2	3	3.6718	0.7	46	3	3	1	2.9575	16.6	73	0	5	2	2.4187	1.2
19	2	1	3	3.6685	0.4	47	0	4	2	2.9309	0.1	74	4	3	2	2.4136	0.5
20	3	0	2	3.6658	0.7	48	1	4	2	2.8570	0.5	75	0	4	4	2.3914	1.6
21	2	3	0	3.5592	0.1	48	2	3	3	2.8540	0.2	76	4	0	4	2.3865	2.3
22	1	3	2	3.5331	1.1	50	3	2	3	2.8513	3.4	77	3	0	5	2.3789	3.6
23	2	3	1	3.4543	0.5	51	4	1	2	2.8490	0.8	78	0	1	6	2.3479	0.8
24	0	1	4	3.4505	0.1	52	2	4	1	2.8148	1.6	79	1	0	6	2.3476	0.7
25	3	2	1	3.4496	1.8	53	2	2	4	2.8107	100.0	80	4	1	4	2.3463	1.0
26	1	1	4	3.3316	0.1	54	4	2	1	2.8087	0.5	81	4	4	0	2.2670	24.5
27	2	2	3	3.2882	0.6	55	1	0	5	2.7965	1.0	82	5	0	3	2.2563	3.8

Tabelle 15 Beobachtete Reflexe für Rb₃Ag_{0.5}Cu_{0.5}O₂.

Nr.	h	k	l	d / Å	I / %	Nr.	h	k	l	d / Å	I / %	Nr.	h	k	l	d / Å	I / %
1	1	0	1	7.5996	4.8	32	3	1	4	2.2181	1.1	63	5	2	2	1.6292	1.7
2	1	0	2	5.5586	0.1	33	3	2	3	2.2084	2.5	64	4	4	0	1.5940	1.0
3	1	1	2	4.7318	1.7	34	1	1	6	2.2077	3.8	65	4	4	1	1.5839	1.1
4	2	0	1	4.2949	1.5	35	4	1	1	2.1612	4.9	66	5	2	3	1.5775	8.2
5	1	0	3	4.1723	1.0	36	4	0	2	2.1474	1.7	67	3	3	6	1.5773	7.0
6	2	1	0	4.0325	1.3	37	4	1	2	2.0890	0.9	68	3	2	7	1.5700	5.1
7	2	1	1	3.8775	0.3	38	3	2	4	2.0406	4.1	69	1	0	9	1.5456	1.2
8	0	0	4	3.5299	0.9	39	3	3	2	2.0351	1.9	70	2	2	8	1.5441	2.0
9	2	1	2	3.5015	6.6	40	4	0	3	2.0330	0.7	71	5	0	5	1.5199	5.9
10	1	0	4	3.2870	0.3	41	2	1	6	2.0325	1.5	72	5	3	2	1.5106	10.3
11	2	0	3	3.2557	6.4	42	4	2	1	1.9960	0.6	73	4	0	7	1.5032	0.6
12	2	2	0	3.1880	55.9	43	4	1	3	1.9833	7.6	74	6	0	0	1.5028	1.4
13	2	2	1	3.1097	9.3	44	1	0	7	1.9684	2.9	75	3	1	8	1.5007	0.6
14	1	1	4	3.0882	0.1	45	4	2	2	1.9387	2.2	76	4	1	7	1.4827	1.5
15	2	1	3	3.0623	29.2	46	3	2	5	1.8722	9.6	77	2	1	9	1.4621	3.0
16	3	0	1	2.9397	28.1	47	4	2	3	1.8533	3.0	78	5	2	5	1.4402	3.1
17	3	1	1	2.7950	0.3	48	5	0	1	1.7888	4.3	79	6	1	3	1.4139	1.7
18	2	0	4	2.7793	100.0	49	0	0	8	1.7649	2.0	80	5	1	6	1.4137	4.7
19	3	0	2	2.7654	3.4	50	4	2	4	1.7508	5.5	81	5	4	1	1.4013	2.7
20	1	0	5	2.6948	24.0	51	5	0	2	1.7473	0.7	82	3	0	9	1.3908	4.0
21	2	1	4	2.6560	0.6	52	4	3	2	1.7473	1.0	83	5	0	7	1.3444	1.1
22	3	1	2	2.6439	10.4	53	4	1	5	1.7291	0.9	84	4	2	8	1.3280	2.2
23	2	2	3	2.6395	1.6	54	3	2	6	1.7138	0.9	85	5	2	7	1.2883	1.3
24	3	0	3	2.5331	17.7	55	5	0	3	1.6840	1.5	86	7	2	1	1.2338	2.4
25	3	2	1	2.4625	15.2	56	4	3	3	1.6840	7.9	87	0	0	12	1.1766	1.3
26	2	0	5	2.3932	1.8	57	3	0	7	1.6749	1.1	88	5	2	9	1.1448	2.3
27	2	2	4	2.3659	7.0	58	5	2	0	1.6744	0.5	89	3	2	11	1.1420	1.3
28	3	2	2	2.3573	6.5	59	5	2	1	1.6627	1.2	90	7	2	5	1.1343	1.1

29	1	0	6	2.2770	0.3	61	2	0	8	1.6435	5.2	91	5	5	6	1.1212	3.4
30	4	0	0	2.2542	20.6	62	4	2	5	1.6409	0.8	92	2	2	12	1.1038	1.3
31	4	0	1	2.2260	1.8	32	3	1	4	2.2181	1.1						

Tabelle 16 Beobachtete Reflexe für $\text{Na}_5[\text{CoO}_2]\text{CO}_3$.

Nr.	h	k	l	d / Å	I / %	Nr.	h	k	l	d / Å	I / %	Nr.	h	k	l	d / Å	I / %
1	0	0	1	8.2721	3.7	12	1	1	3	2.1104	2.7	22	2	2	1	1.6116	1.5
2	1	0	0	4.6495	54.4	13	2	1	0	2.0785	22.1	23	1	0	5	1.5563	3.4
3	1	0	1	4.0515	100.0	14	0	0	4	2.0648	21.4	24	3	0	0	1.5496	0.4
4	1	1	0	3.2866	9.7	15	2	0	2	2.0252	2.1	25	2	0	4	1.5433	18.9
5	1	0	2	3.0874	8.0	16	2	1	1	2.0156	7.0	26	2	2	2	1.5266	1.0
6	1	1	1	3.0538	3.1	17	1	0	4	1.8869	12.4	27	3	0	1	1.5224	2.6
7	0	0	3	2.7535	1.3	18	2	1	2	1.8564	7.1	28	3	1	0	1.4691	1.2
8	1	1	2	2.5716	77.8	19	1	1	4	1.7480	1.2	29	2	1	4	1.4647	11.5
9	1	0	3	2.3673	0.9	20	0	0	5	1.6517	0.8	30	3	0	2	1.4501	1.4
10	2	0	0	2.3238	81.4	21	2	2	0	1.6430	13.3	31	3	1	1	1.4465	0.6

Publikationen

M. Sofin, M. Jansen *Z. Anorg. Allg. Chem.* 2001, 627, 2115.

M. Sofin, K. Friese, J. Nuss, E.-M. Peters, M. Jansen, *Z. Anorg. Allg. Chem.* 2002, 628, 2500.

M. Sofin, E.-M. Peters, M. Jansen, *Z. Anorg. Allg. Chem.* 2002, 628, 2697.

M. Sofin, E.-M. Peters, M. Jansen, *Z. Naturforsch.* 2002, 57 b, 1461.

M. Sofin, R. Bircher, E.-M. Peters, H.-U. Güdel, M. Jansen, *Angew. Chem.* 2003, 115, 3651;

Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 2003, 30, 3227.

Danksagung

Herrn Prof. Dr. M. Jansen danke ich für die interessante Themenstellung und die ständige Unterstützung bei der Durchführung dieser Arbeit.

Weiterhin danke ich:

Herrn Prof. Dr. Th. Schleid für die Anfertigung des Mitberichtes,

Frau E.-M. Peters, Frau Dr. K. Friese sowie Herrn Dr. J. Nuss, für die Durchführung Einkristallstrukturanalysen,

den Herren Dr. D. Fischer, Dr. M. Pompetzki, A. Reich und Dr. C. Schön für die Durchsicht dieser Arbeit,

den Herren Dr. D. Trinschek, Dr. H. Haas, Dr. U. Kessler, Dr. A. Hönnerscheid, P. Dietzel und Dr. M. Becker für die hilfreiche und anregende Diskussionen,

Frau E. Brücher für die Messungen magnetischer Eigenschaften und Herrn Prof. Dr. H.-U. Güdel sowie R. Bircher für die Hilfe bei ihrer Interpretation,

Herrn K. Hertel für die DTA- und Heiz-Guinier-Messungen,

Herrn Dr. C. Oberndorfer für die DTA-Messungen,

Frau N. Sofina für die Leitfähigkeits- und DSC-Messungen,

Herrn G. Schwering für die DSC-Messungen,

Frau G. Siegle für die Leitfähigkeitsmessungen,

und allen Mitarbeitern des Arbeitskreises für die freundliche Arbeitsatmosphäre.