

Universität Dortmund FB Chemie

Strukturuntersuchungen von Cadmiumhydroxidhalogeniden

mittels Diffraktion, NMR-Spektroskopie und quantenmechanischen Ab Initio Berechnungen

Dem Prüfungsausschuß des Fachbereichs Chemie der Universität Dortmund zur Erlangung des akademischen Grades eines Doktors der Naturwissenschaften vorgelegte

Dissertation

von Diplom-Chemiker Stefan Kister aus Dortmund

Referat:	Prof. Dr. HL. Keller
Korrefera	t:Prof. Dr. H. Jacobs

Ich danke meinem Lehrer Herrn Prof. Dr. H.-L. Keller für die interessante Themenstellung sowie für die wissenschaftliche Betreuung und die hilfreichen Diskussionen während dieser Arbeit.

Herrn Prof. Dr. H. Jacobs danke ich für die Übernahme des Korreferats.

Herrn Dr. W. Kockelmann (ISIS, Rutherford Appleton Laboratory, Chilton, UK) und Herrn Dr. P. Müller (RWTH Aachen) danke ich für die Durchführung der Neutronenbeugungsuntersuchungen sowie Frau H. Schulte für die DSC-Messungen, Frau W. Buss für die Anfertigung von Ramanspektren, Frau C. Zweig für die Rasterelektronenmikroskopaufnahmen sowie Herrn S. Birke und Herrn Dipl.-Chem. H. Balzer für die Messungen am Einkristalldiffraktometer.

Ich danke Herrn Dipl.-Chem. F. Haarmann und Herrn Dr. J. Senker für die fruchtbaren Diskussionen über die Festkörper-NMR-Spektroskopie sowie für die Unterstützung am Bruker MSL Spektrometer.

Allen Mitarbeitern des Arbeitskreises von Herrn Prof. Dr. H.-L. Keller danke ich für ihre Hilfsbereitschaft und Unterstützung.

Für die unermüdliche Geduld beim Korrekturlesen danke ich meiner Freundin F. Jahn und ihren Eltern.

für meine Eltern



Kapitel 1:	Einleitung1		
Kapitel 2:	Experimentelle Grundlagen		
2.1	Präparationstechniken	7	
2.2	Beugungsmethoden	9	
2.3	NMR-spektroskopische Untersuchungen	12	
2.4	Sonstige experimentelle Meßverfahren und Programme	14	
2.5	Quantenmechanische Rechnungen	16	
Kanitel 3:	Cadmiumhydroxidhalogenide Cd(OH)X (X = Cl. Br. I)		

٠

Kapitel 3: Cadmiumhydroxidhalogenide Cd(OH)X (X = Cl, Br, I)

5.1	Cadmiumhydroxidchlorid		
	3.1.1	Präparation	21
	3.1.2	Kristallstruktur von Cd(OH)Cl	22
	3.1.3 Wasserstoffposition, -brückenbindung und Dynamik der		
		Hydroxidgruppe	
	3.1.4	Zusammenfassende Diskussion	73
3.2	Cadm	iumhydroxidbromid	
	3.2.1	Präparation	75
	3.2.2	Kristallstruktur von α-Cd(OH)Br	
	3.2.3	Wasserstoffposition, -brückenbindung und Dynamik der	
		Hydroxidgruppe	96
	3.2.4	Zusammenfassende Diskussion	103
2.2	Cadmiumhydroxidiodid		
3.3	Cadm	iumhydroxidiodid	
3.3	Cadm 3.3.1	iumhydroxidiodid Präparation	105
3.3	Cadm [*] 3.3.1 3.3.2	iumhydroxidiodid Präparation Kristallstruktur von β-Cd(OH)I	105 107
3.3	Cadm 3.3.1 3.3.2 3.3.3	iumhydroxidiodid Präparation Kristallstruktur von β-Cd(OH)I Kristallstruktur von α-Cd(OH)I	105 107 114
3.3	Cadm 3.3.1 3.3.2 3.3.3 3.3.4	iumhydroxidiodid Präparation Kristallstruktur von β-Cd(OH)I Kristallstruktur von α-Cd(OH)I Wasserstoffposition, -brückenbindung und Dynamik der	105 107 114
5.5	Cadm 3.3.1 3.3.2 3.3.3 3.3.4	iumhydroxidiodid Präparation Kristallstruktur von β-Cd(OH)I Kristallstruktur von α-Cd(OH)I Wasserstoffposition, -brückenbindung und Dynamik der Hydroxidgruppe	105 107 114 123
3.3	Cadm 3.3.1 3.3.2 3.3.3 3.3.4 3.3.5	iumhydroxidiodid Präparation Kristallstruktur von β-Cd(OH)I Kristallstruktur von α-Cd(OH)I Wasserstoffposition, -brückenbindung und Dynamik der Hydroxidgruppe Zusammenfassende Diskussion	105 107 114 123 129

Kapitel 4: Basische Quecksilber(II)-halogenide

4.	Quecksilber(II)-blei(II)-oxidhalogenid	
4.1	Einleitung	135
4.2	Kristallstruktur von HgPb ₂ O ₂ Br ₂	137
4.3	Zusammenfassende Diskussion 1	.49

Anhang I: Theoretische Grundlagen zu den quantenmechanischen Ab Initio Rechnungen

1.	Grundlegende Gleichungen	. 151
2.	Approximative Lösungsansätze und Lösungsverfahren	. 152
3.	Berechnung von quantenmechanischen Größen neben der	
	Energie und den HF-Molekülorbitalen	. 162

Anhang II: Theoretische Grundlagen zur NMR-Spektroskopie

1.	Kernmagnetische Wechselwirkungen	169
2.	Einfache NMR-Experimente	176
3.	Pulverspektren	181

Anhang III: Theoretische Grundlagen der Kristallstrukturlösung und

-verfeinerung mit Beugungsmethoden

1.	Strukturlösung mittels Einkristalldiffraktionsmessungen	189
2.	Strukturverfeinerung mit Einkristalldaten	192
3.	Strukturverfeinerung mit Pulverdaten	193

Literaturverzeichnis	1
----------------------	---

Kapitel 1

Einleitung

Die ternären Metall(II)-hydroxidhalogenide sind in zwei große Verbindungsklassen unterteilbar, die sich durch das molare Verhältnis von Hydroxid zu Halogenid unterscheiden: Zum einen die Verbindungsklasse mit einem Verhältnis von Hydroxid zu Halogenid von 3:1 der Formel $M_2(OH)_3X$, zum anderen die Verbindungklasse mit einem Verhältnis von 1 : 1 der Formel M(OH)X (mit M = Metall(II), X = F, Cl, Br, I).

Die erste Verbindungsklasse ist kristallchemisch auf drei Strukturtypen beschränkt, die nach den unterschiedlichen Modifikationen des Minerals $Cu_2(OH)_3Cl$ benannt sind: Atacamit, Paratacamit und Botallackit.

Das Atacamit kristallisiert im Raumgruppentyp P n m a mit den Elementarzellparametern a = 601 pm, b = 913 pm, c = 684 pm [1]. Als charakteristische Baugruppen treten verzerrte Kupferhydroxidchlorid-Oktaeder auf, die über Kanten 3-dimensional miteinander verknüpft sind. Die Raumnetzstruktur besitzt Kanäle entlang der a-Achse (vgl. Abb. 1).



Abb. 1: Ausschnitt aus der Kristallstruktur von Atacamit, Blickrichtung entlang [100]

Paratacamit ($R \ \overline{3} \ (H)$, a = 1365 pm, c = 1404 pm [2]) besitzt dieselbe charakteristische Baugruppe und ein ähnliches Verknüpfungsmuster dieser Baugruppe zu einer Raumnetzstruktur wie Atacamit (vgl. Abb. 2). Die Kanäle, die sich in Paratacamit entlang der b-Achse erstrecken, sind aber nicht so ausgeprägt wie in der Kristallstruktur von Atacamit.



Abb. 2: Ausschnitt aus der Kristallstruktur von Paratacamit, Blickrichtung entlang [010]

Botallackit ($P \ 2_1/m$, a = 572 pm, b = 613 pm, c = 564 pm, $\beta = 93^{\circ}$ [3]) kristallisiert in einer Schichtstruktur (vgl. Abb. 3). Die Kupferionen besetzen nur jede übernächste der Oktaederlückenschichten, die durch die Anionenpackung erzeugt werden. Die Stapelfolge der Anionenschichten ist ABAB....

Die Kupfer(II)-hydroxidchlorid-Oktaeder sind kantenverknüpft und bilden in der ab-Ebene Schichten aus. Die Schichten sind leicht gewellt, die Chloridionen bilden die Spitzen, die Hydroxidionen die Täler der Wellungen. Innerhalb einer Anionenschicht liegen also beide Ionenspezies nebeneinander vor, wobei jede Anionensorte linear in Richtung der b-Achse angeordnet ist. Die Ketten von Chloridionen sind durch jeweils zwei parallele Hydroxid-Ketten getrennt.



Abb. 3: Ausschnitt aus der Kristallstruktur von Botallackit, Blickrichtung entlang [010]

Neben den bekannten Kupferhydroxidchlorid-Verbindungen sind die Verbindungen $Cd_2(OH)_3Cl$ [4] und $Mg_2(OH)_3Cl$ [5] im Atacamit-, $Cu_2(OH)_3X$ (X = Br, I) [6] im Paratacamit- und $Co_2(OH)_3Cl$ [7] im Botallackit-Typ kristallographisch untersucht.

Die Strukturchemie der zweiten Verbindungsklasse M(OH)X ist vielfältiger. So sind zunächst die Raumnetzstrukturen von den Schichtstrukturen zu trennen.

Die Fluoride Zn(OH)F [8], Cd(OH)F [9] und Hg(OH)F [10] bilden Raumnetzstrukturen im modifizierten Rutil-Strukturtyp aus.

Pb(OH)X [11], Ba(OH)X [12,13] (X = Cl, Br, I) und Sr(OH)I [13] sind Verbindungen, die im orthorhombischen Laurionit- bzw. monoklinen Paralaurionit-Typ kristallisieren, die ebenfalls eine Raumnetzstruktur ausbilden. Die Metallatome sind hier trigonal prismatisch umgeben, wobei das Prisma zweifach überkappt ist (6+2 Koordination).

Das Strontiumhydroxidbromid [14] bildet den Übergang zu den Schichtstrukturen. Die kubische Form hat noch eine Raumnetzstruktur, dessen charakteristische Baugruppe ein verzerrtes $SrBr_4$ -Tetraeder ist, das über drei Dreieckseitenflächen mit einem Sauerstoffatom überkappt ist. Die monokline Modifikation ist eine Schichtstruktur aus planaren ${}^2_{\infty}[Sr(OH)_{3/3}Br_{3/3}]$ -Oktaederschichten. In den Anionenschichten liegen die unterschiedlichen Ionensorten nebeneinander vor, wobei jede Ionensorte innerhalb einer Schicht linear angeordnet ist.

3

Tabelle 1: Übersicht über Strukturtypen von M(OH)X-Verbindungen (X = F, Cl, Br, I). Aufgeführt sind besondere Strukturmerkmale und bereits strukturchemisch untersuchte Verbindungen der einzelnen Strukturtypen

Fluoride
Raumnetzstrukturen; modifizierter Rutil-Typ
Zn(OH)F, Cd(OH)F, Hg(OH)F
Laurionit-/Paralaurionit-Typ
orthorhombisch ($P n m a$) / monoklin ($C 2/m$); 6+2 Koordination des M ²⁺ ; Raumnetzstruktur
Pb(OH)X, Ba(OH)X (X = Cl, Br, I), Sr(OH)I
Sr(OH)Br-Typ
 kubisch (P 2₁3) / monoklin (C 2/m); kubische Form besitzt Raumnetzstruktur; monokline Form bildet Schichtstruktur aus planaren ²_∞[M(OH)_{3/3}X_{3/3}]- Oktaederschichten aus; OH und X⁻ gemischt und linear innerhalb einer Schicht Stapelfolge der Anionenschichten ABCD
α-/β-Sr(OH)Br
Cd(OH)Cl-Typ
hexagonal ($P \ 6_3 mc$); Schichtstruktur aus planaren $^2_{\infty}$ [M(OH) _{3/3} X _{3/3}]- Oktaederschichten; OH ⁻ und X ⁻ separiert; Stapelfolge der Anionenschichten ABAC
Sr(OH)Cl, Ca(OH)Cl, Cd(OH)Cl
Zn(OH)Cl-Typ
monoklin ($P 2_{1}/c$) / orthorhombisch ($P bca$); Ausbildung gewellter ² _{••} [M(OH) _{3/3} X _{3/3}]-Oktaederschichten; OH ⁻ und X ⁻ gemischt; Zickzack-Ketten innerhalb einer Anionenschicht; Stapelfolge der Anionenschichten ABAB (monoklin) und ABCD (orthorhombisch), nur orthorhombische Form strukturell charakterisiert β -Zn(OH)Cl β -Co(OH)Br
p-2.i(011)Ci, p-C0(011)Di
Cu(OH)Cl-Tvp

monoklin ($P 2_1/c$) / orthorhombisch ($P bn2_1$); Jahn-Teller-Verzerrung der Cu-Umgebung; monokline Form ähnlich dem Zn(OH)Cl-Typ; orthorhombische Form hat längere Zickzack-Ketten innerhalb eines Anionenstapels

α -/ β -Cu(OH)Cl

Im Unterschied dazu sind die einzelnen Ionensorten im hexagonalen Cd(OH)Cl-Typ in den jeweiligen Anionenschichten der planaren $^{2}_{\infty}$ [Cd(OH)_{3/3}Cl_{3/3}]-Oktaederschichten separiert. Dieser Strukturtyp wird von den Verbindungen M(OH)Cl (M = Sr, Ca, Cd) [14,15,16] ausgebildet.

Die Verbindungen, die in der monoklinen bzw. orthorhombischen Form des Zn(OH)Cl-Typs kristallisieren, werden auch aus $^{2}{}_{\infty}[M(OH)_{3/3}X_{3/3}]$ -Oktaederschichten gebildet. Die Schichten sind hier gewellt, wobei die Spitzen der Wellungen von den Halogenidionen, die Täler von den Hydroxidionen besetzt werden. Die unterschiedlichen Ionensorten kommen also gemeinsam in den einzelnen Anionenschichten vor, wobei diese innerhalb eines Anionenstapels Zickzack-Ketten ausbilden. Bisher sind nur die Verbindungen Zn(OH)Cl [17] und Co(OH)Br [18] in der orthorhombischen Form strukturell bekannt. Die monokline Form ist noch nicht charakterisiert, sondern nur als strukturell sehr ähnlich zur orthorhombischen Form postuliert worden [19].

Die monokline und orthorhombische Kupferverbindung [20,21] bilden wegen des Jahn-Teller-Effekts am Cu(II)-Kation verzerrte Varianten des Zn(OH)Cl-Typs aus.

Die Tabelle 1 gibt einen Überblick über die Strukturtypen der Verbindungsklasse M(OH)X (X = F, Cl, Br, I). Eine ausführliche Beschreibung der unterschiedlichen Strukturvarianten wird in der Diskussion der Kristallstruktur von α -Cd(OH)Br in Abs. 3.2.2 gegeben.

Die Cadmiumhydroxidhalogenide des Typs Cd(OH)X (X = F, Cl, Br, I) zeigen eine besondere Strukturvielfalt in Abhängigkeit vom Halogen. Cd(OH)F hat eine 3-dimensionale Gerüststruktur im Rutil-Typ, und Cd(OH)Cl kristallisiert in einer Schichtstruktur, die eng mit den einfachen Schichtstrukturtypen CdCl₂ [22] und Cd(OH)₂ [23] verwandt ist. Die Kristallstrukturen des Hydroxidbromids und -iodids sind noch nicht bekannt, aber erste Untersuchungen an Pulverproben [24] geben Hinweise auf Isotypie zu Zn(OH)Cl, d.h. eine monokline und eine orthorhombische Modifikation können unterschieden werden. Zudem sind die Kristallstruktur der monoklinen Form des Zn(OH)Cl-Typs noch nicht bestimmt und die H-Positionen der Hydroxidgruppen weder im Cd(OH)Cl- noch im Zn(OH)Cl-Typ ermittelt worden. Diese festkörperchemisch interessanten, aber noch ungelösten Probleme sollen in dieser Arbeit angegangen werden, um die Strukturchemie der Cadmiumhydroxidhalogenide zu vervollständigen und einen umfassenden Einblick in die Kristallchemie dieser Verbindungen zu erhalten. So sollen neben den noch unbekannten Kristallstrukturen von Cd(OH)Br und Cd(OH)I auch die Wasserstoffposition und die damit verbundenen Fragen nach Wasserstoffbrückenbindungen sowie der möglichen Dynamik der Hydroxidgruppe in diesen Verbindungen untersucht werden.

Die vorliegende Arbeit hat folgenden Aufbau: Das nachfolgende Kapitel 2 gibt einen Überblick über die experimentellen Methoden, die zur Lösung der Problemstellungen herangezogen wurden. Hier werden die Präparationstechniken, die wichtigsten Methoden sowie deren Meßparameter und die zur Messung und Auswertung eingesetzten Programme kurz vorgestellt und erläutert. Schwerpunkte sind die Röntgen- und Neutronenbeugung, Festkörper-NMR-Spektroskopie und die quantenmechanischen Ab Initio Rechnungen, die hauptsächlich zur Aufklärung der Problemstellungen eingesetzt wurden. Das Kapitel 3 bildet das Kernstück der Dissertationsschrift, in dem die kristallchemischen Untersuchungen an den Cadmiumhydroxidhalogeniden Cd(OH)X (X = Cl, Br, I) dargestellt und die Ergebnisse ausführlich beschrieben werden.

Das Kapitel 4 umfaßt ein Randthema der Dissertation, das neben den Untersuchungen an den Cadmiumverbindungen behandelt wurde. Hier werden eine Einführung in die Strukturchemie der Quecksilber(II)-oxidhalogenide gegeben sowie die Kristallstruktur von HgPb₂O₂Br₂ vorgestellt und diskutiert.

Die Anhänge I-III beinhalten in kurzer Form die theoretischen Grundlagen der wichtigsten Untersuchungsmethoden, die zum Verständnis dieser Methoden beitragen. Anhang IV beinhaltet die F_0^2 - und F_C^2 -Tabellen für alle in dieser Arbeit durchgeführten Beugungsexperimente, die zur Strukturbestimmung herangezogen wurden.

Kapitel 2

Experimentelle Grundlagen

2.1 Präparationstechniken

Pulverproben der Cadmium(II)-hydroxidhalogenide sind durch Reaktion von Cadmium(II)-oxid mit einer wäßrigen Lösung des jeweiligen Cadmium(II)halogenids darzustellen, wobei die Suspension je nach Art des Halogenids 2 - 6 h zum Sieden erhitzt werden muß. Das dunkelbraune Oxid wird mit fortschreitender Reaktion farblos, und bei vollständigem Farbwechsel ist die Reaktion zum Hydroxidhalogenid abgeschlossen. Diese Reaktion bildet auch die Grundlage für die Darstellung von Einkristallen auf hydrothermalem Weg [25-27].

Die Reaktionsführung bei der Hydrothermalsynthese der Cadmium(II)hydroxidhalogenide beruht bei allen durchgeführten Experimenten auf demselben Prinzip, das durch Einsatz verschiedener Metall(II)-halogenide, durch Veränderung des molaren Verhältnisses von Oxid zu Halogenid und durch unterschiedliche Temperaturführung variiert wurde. Hierzu wurde ein Gemenge aus CdO und dem entsprechenden Metall(II)-halogenid in einem Achatmörser gut homogenisiert und in Quarzglasampullen gefüllt. Die Gesamteinwaage des Gemenges betrug dabei ca. 0,5 g. Die Quarzglasampullen wurden ca. 2-3 cm über der Pulverfüllung verjüngt und dann mit ca. 0,4 ml destilliertem Wasser befüllt. Die Suspension wurde in flüssigem Stickstoff eingefroren, dann Vakuum angelegt (ca. 0,02 mbar) und die Glasampulle abgeschmolzen. Nach dem Auftauen des Wassers wurden die Quarzglasampullen in Öfen gelegt und einem speziellen Temperaturprogramm unterworfen (vgl. Angaben in den Kapiteln 3.1 bis 3.3). Vielfach war die Reaktion schon nach dem Auftauen fast vollständig abgelaufen, was sich anhand der Pulverfarbe erkennen ließ.

Ein Stahleinsatz in den Öfen diente zur Probenhalterung, die Temperaturführung wurde durch programmierbare Temperaturregler gesteuert, die eine Angleichung an die vorgegebene Soll-Temperatur durch langsames Aufheizen bzw. Abkühlen ermöglichten ("Temperaturrampe"). Die Hydrothermalbedingungen waren bei allen Reaktionen sehr milde, d.h. die Reaktionstemperaturen mit max. 180° C sehr weit vom kritischen Punkt des Wassers entfernt [28], so daß auf den Einsatz von Autoklaven verzichtet werden konnte. Nach Beenden der Präparation wurde das farblose, kristalline Produkt in Glasfiltertiegeln (Porengröße 3 und 4) abfiltriert und im Trockenschrank in abgedeckten Filtertiegeln 4-6 h bei 120°C getrocknet. Die vorhandenen Kristalle wurden unter dem Lichtmikroskop ausgewählt und für die Diffraktionsmessungen isoliert.

Diese einfachen präparativen Arbeiten wurden durch die hohe Giftigkeit und die Gefahr der Krebserzeugung der Cadmiumsubstanzen sehr erschwert. So wurde in speziellen Bereichen (Abzug und Argon-Schutzgas-Kasten) gearbeitet, in denen peinlich auf Sauberkeit und Vermeidung von Stäuben geachtet wurde. Die Einwaagen wurden indirekt in geschlossenen, tarierten Gefäßen vorgenommen, was natürlich die Genauigkeit herabsetzte. Da jedoch viele Reaktionen im Überschuß von Halogenid durchgeführt wurden, konnte diese Unsicherheit hingenommen werden.

Die deuterierten Präparate Cd(OD)X (X = C, Br, I) wurden ebenfalls durch die Reaktion von CdO in wäßriger Cadmium(II)-halogenid-Lösung dargestellt. Die beiden trockenen Pulverproben im molaren Verhältnis CdO : CdX₂ von 1:3 wurden im Argon-Schutzgas-Kasten gut vermengt und in ein spezielles Gefäß mit Young-Hahn gefüllt. Eine Produktmenge von 10 mmol Cd(OD)X wurde angestrebt und durch Einsatz von 5 mmol CdO experimentell gesteuert. Nach Aufkondensieren von ca. 40 ml D₂O wurde das Glasgefäß bei geschlossenem Young-Hahn im Sandbad bei 80° C je nach Art des Cadmiumhalogenids 24 - 72 h erhitzt. Das farblose, mikrokristalline Produkt wurde an Luft abfiltriert, mit D₂O gewaschen und im Vakuum (ca. 0,02 mbar) bei 50°C 48 h getrocknet.

Die verwendeten Chemikalien mit den angebenen Reinheiten, die nicht selbst dargestellt wurden, sind in Tabelle 2 aufgelistet.

Substanz	Reinheit	Herkunft
CdO	> 98%	Fluka, Merck
$CdCl_2$ H_20	99+ %	Janssen
CdBr ₂	98%	Alfa
$CdBr_2$ ·4H ₂ 0	> 97%	Fluka
CdI ₂	p. a.	Fluka
CoCl ₂ ⁻ 6H ₂ O	p. a.	Merck
D_2O	99,9 Atom-% D	Aldrich
-	99,9 Atom-% D	CIL
HgBr ₂	p. a.	Fluka
PbO	99,99%	Alfa

Tabelle 2: Verwendete Chemikalien mit Reinheitsangabe und Herkunft

2.2 Beugungsmethoden

Die Beugungsmethoden zählen zu den wichtigsten Methoden, die zur Analyse und Kristallstrukturbestimmung in dieser Arbeit herangezogen wurden. Die einzelnen Methoden lassen sich in drei Bereiche aufteilen:

- A. Röntgenbeugung an Einkristallen,
- B. Röntgenbeugung an Pulverproben,
- C. Neutronenbeugung an Pulverproben.

A. Röntgenbeugung an Einkristallen

Alle Einkristallstrukturuntersuchungen dieser Dissertation sind mit einem κ-CCD-Diffraktometer der Firma Nonius durchgeführt worden. Einkristalle wurden hierzu unter einem Lichtmikroskop isoliert und mit Vaseline oder Kristallkleber (Paraffin-Toluol-Gemisch) in kleinen Markröhrchen (0,1 - 0,3 mm Durchmesser) fixiert. Das Markröhrchen mit Einkristall wurde auf einem Goniometerkopf befestigt, der dann auf die Goniometerkopf-Halterung des Diffraktometers geschraubt wurde. Mittels einer Videokamera wurde der Kristall auf die Achse des Röntgenprimärstrahls justiert. Als Röntgenstrahlung diente MoK_a-Strahlung, die über einen Graphitkristall monochromatisiert wurde. Die Abtastung war in allen Messungen ein φ -Scan, d.h. es wurde nur um die Kristallachse gedreht (vgl. κ -Geometrie in [29]). Die Schrittweite betrug 1°, so daß eine Messung 360 Einzelbilder (Frames) umfaßte. Je nach Bedarf hatte der Detektor eine kleine Auslenkung (ϑ -offset). Die Meßzeit pro Frame und der Detektorabstand wurden den jeweiligen Einkristallproben angepaßt. Alle in dieser Arbeit aufgeführten Einkristallmessungen am ĸ-CCD-Diffraktometer wurden von Herrn Dipl.-Chem. Harald Balzer und Herrn Sven Birke durchgeführt.

Das Kernstück des Detektors ist ein CCD-Chip, der in einer evakuierten Meßzelle untergebracht ist und über ein Peltier-Element gekühlt wird. Die gebeugten Röntgenstrahlen treffen über ein Beryllium-Fenster auf eine phosphorisierende Schicht aus Gd₂O₂S, das mit Terbium dotiert ist. Dort werden die Röntgenquanten in Lichtquanten umgewandelt. Das enstandene Bild wird über Glasfaserstränge auf die Größe des CCD-Chips verkleinert. Der CCD-Chip wandelt die Photonen in Elektronen um. Die elektrischen Signale werden ausgelesen, in einem Detektor verstärkt und in einem Controller digitalisiert. Die digitalisierten Daten können dann von einem Computer gelesen und bearbeitet werden [30]. Die einzelnen Bilder werden zu einem gemeinsamen Datensatz prozessiert, mit dessen Daten die Programme DENZO und SCALEPACK [31] die Datenreduktion und Zellverfeinerung durchführen. War die Kristallstruktur unbekannt, so wurde zunächst mit diesen Intensitätsdaten und indizierten Elementarzellparametern mit dem Programm XPREP [32] ein möglicher Raumgruppentyp ermittelt. Mit dem Programm SHELXS97 [33] wurde dann eine Strukturlösung mit "Direkten Methoden" (vgl. Anhang III) angestrebt, und mit dem Programm SHELXL97 [34] die Verfeinerung der Kristallstruktur durchgeführt.

B. Röntgenbeugung an Pulverproben

Die Diffraktionsexperimente an Pulverproben wurden an einem D500 Diffraktometer der Firma Siemens durchgeführt. Das Diffraktometer hat Bragg-Bretano-Geometrie und mißt im Θ -/2 Θ -Modus. Die Proben werden als Flachpräparate auf kleinen Glasträgern präpariert, die im Abtastbereich des Röntgenstrahls eine kleine Mulde aufweisen. In diese Mulde wird die Pulverprobe hineingepreßt, so daß eine plane Oberfläche mit dem Glasträger ensteht. Ist wenig Substanz vorhanden, so kann der Glasträger auf der Rückseite mit einem dünnen Vaselinefilm im Bereich der Mulde bestrichen werden, und eine dünne Schicht der Pulverprobe aufgepudert werden. Für kleinste Pulvermengen kann auch ein Silizium-Einkristall-Träger benutzt werden, der so geschliffen ist, daß er im benötigten 2 Θ -Bereich (7° - 90°) keine Reflexe aufweist.

Die Messungen, die standardmäßig zur Anaylse auf röntgenographische Phasenreinheit durchgeführt wurden, umfassen einen 2 Θ -Meßbereich von 7°-60°, mit 0,05° Schrittweite und 3 s Meßzeit pro Schritt. Für die Messungen, die später zur Rietveld-Verfeinerung herangezogen werden sollten, wurden die Schrittweite auf 0,01° und die Meßzeit pro Schritt auf 6 s gewählt. Der 2 Θ -Meßbereich wurde auf 7°-90° erweitert.

Für die Auswertung standen verschiedene Programme zur Verfügung. Für die Analyse auf röntgenographische Phasenreinheit wurden mit dem Programm LAZYPULVERIX [35] Reflex-Strichdiagramme von bekannten Verbindungen berechnet, die mit den gemessenen Diffraktogrammen verglichen wurden. Für Simulationen mit Reflexprofilen wurde das DIFFRACTION-CRYSTALS-Modul im CERIUS²-Programmpaket [36] genutzt.

Die Ermittlung der Elementarzellparameter wurde mit den Programmen ITO [37] und TREOR [38] durchgeführt. Genaue Bestimmung der Reflexlage und eine Analyse von Reflexprofilen mit verschiedensten Funktionstypen waren mit dem Programm AXES [39] möglich. Einzelne Reflexe konnten mit dem Programm PEAKFIT [40] mit verschiedenen Profilfunktionen angepaßt werden.

Für die Kristallstrukturverfeinerung nach der Rietveld-Methode (vgl. Anhang III) wurde ausschließlich das Programm GSAS [41] benutzt.

C. Neutronenbeugung an Pulverproben

Neutronen-Beugungs-Experimente an Cadmiumproben aus natürlichen Vorkommen sind durch die starke Neutronenabsorption des Cadmiums geprägt.

Die Abbildung 4 zeigt das Absorptionsverhalten des Cadmiums in Abhängigkeit von der Wellenlänge der Neutronen [42]. Von den acht Isotopen des Cadmiums (¹⁰⁶Cd, ¹⁰⁸Cd, ¹¹⁰Cd, ¹¹¹Cd, ¹¹²Cd, ¹¹³Cd, ¹¹⁴Cd, ¹¹⁵Cd) [43], die in der Natur vorkommen, bestimmt insbesondere das Isotop ¹¹³Cd (natürliche Häufigkeit 12%) mit über 20000 Barns das Absorptionsverhalten. Die Kernreaktion dieses Isotops mit den Neutronen ist eine Einfangreaktion, wodurch das Cadmium zunächst in einen angeregten Zustand gebracht wird, der im anschließenden radioaktiven γ -Zerfall wieder abklingt (vgl. Gleichung (1)):

$${}^{113}_{48}Cd + {}^{1}_{0}n \longrightarrow {}^{114}_{48}Cd]^* \longrightarrow {}^{114}_{48}Cd + \gamma$$

$$\tag{1}$$



Abb. 4: Neutronenabsorptionsquerschnitt des Cadmiums in Abhängigkeit der Neutronenwellenlänge nach [42]

Ein experimentelles Mittel, diesem stark behindernden Effekt entgegenzuwirken, ist die Verwendung von sogenannten Hohlküvetten, um die Menge an absorbierender Probe zu verringern. Ein Zylinder aus Vanadium (8 mm Durchmesser und ca. 0,1 mm Wandstärke) bildet die äußere Hülle einer solchen Meßzelle (vgl. Abb. 5). In diesen Zylinder wird ein weiterer Hohlzylinder aus Vanadium eingepaßt, dessen Durchmesser geringfügig kleiner ist als der des äußeren Zylinders (7 mm Durchmesser, Wandstärker ebenfalls ca. 0,1 mm). So ensteht ein kleiner Probenraum von 0,5 mm Spaltbreite, der nur eine geringe Probenmenge aufnehmen kann (ca. 1-1,5 g). Der Probencontainer ist über einen Stahldeckel verschraubbar und kann mit einer Golddichtung zum Schutz vor Umgebungsluft und Feuchtigkeit abgedichtet werden. Die Verwendung einer solchen Hohlküvette erfordet eine spezielle Absorptionskorrektur der Meßdaten [44], die aber von den Betreuern an den jeweiligen Geräten noch nicht eingearbeitet wurde.



Abb. 5: Prinzipskizze der Hohlküvette aus Vanadium

Die Diffraktionsmessungen wurden an zwei verschiedenen Diffraktometern mit unterschiedlichen Methoden von Betreuern an den jeweiligen Geräten durchgeführt. Die Messungen nach der Time-of-Flight-Methode wurden an der ISIS-Spallations-Quelle (England) am ROTAX-Diffraktometer von Dr. Winfried Kockelmann (ISIS, Rutherford Appleton Laboratory, Chilton, UK) angefertigt. Die TOF-Messungen werden mit einem Detektor bei konstantem Beugungswinkel (Bank 2 mit $2\Theta = 44,9^{\circ}$, Bank 3 mit $2\Theta = 125,5^{\circ}$) mit Neutronen von unterschiedlicher Geschwindigkeit (Flugstrecke/Flugzeit = L/t) durchgeführt, d.h. die Messungen sind energiedispersiv und über die Verknüpfung der Bragg-Gleichung (vgl. Anhang III) mit der deBroglie-Beziehung, mit den Netzebenenabständen d_{hkl} in Beziehung zu setzen [45]:

Bragg :
$$\lambda = 2d_{hkl} \sin \Theta$$

deBroglie : $\frac{h}{\lambda} = m_N \frac{L}{t}$ $\Rightarrow t = 505.56 \cdot L \cdot d_{hkl} \cdot \sin \Theta$ (2)

Die Messungen am DR1-Reaktor in Ris¢ (Dänemark) wurden auf konventionelle Weise an einem Dreiachs-Diffraktometer (TAS1) von Dr. Paul Müller (RWTH Aachen) durchgeführt. Der 2 Θ -Bereich umfaßte dabei 20°-70°, die Wellenlänge der Neutronen war 2,0158 Å.

Detailierte Angaben zu den jeweiligen Diffraktometern sind im Internet auf den Webseiten der Forschungsinstitute abrufbar [46-47]. Zur Auswertung standen dieselben Programme zur Verfügung, die auch schon zur Auswertung der Röntgenpulverdiffraktogramme beschrieben wurden.

2.3 NMR-spektroskopische Untersuchungen

Als Gerät für die Festkörper-NMR-Untersuchungen stand ein Bruker MSL 400 P Spektrometer zur Verfügung, das mit einem Kryomagneten der Firma Oxford Instruments mit einer Stärke von 9,4 T ausgestattet war. Es wurden statische und MAS-Spektren angefertigt.

Für die MAS-Spektren wurden kleine ZrO_2 -Rotoren (Durchmesser 4 mm) der Firma Spintec Spektroskopie GmbH mit der Probensubstanz befüllt und mit Kel-F-Steckkappen verschlossen. Als Probenkopf diente ein spezieller MAS-Meßkopf der Firma Bruker Physik (HP.WB 73A MAS 4BL CP.BB) mit variabler Bandbreite von 40 - 120 MHz. Es wurden Messungen an ¹¹³Cd- (Resonanz-Frequenz 88,741 MHz) und ²⁰⁷Pb-Kernen (Resonanz-Frequenz 83,459 MHz) vorgenommen, die beide eine Kernspinquantenzahl von 1/2 aufweisen. Als Pulsprogramm wurde "Solidpap.pc" verwendet, das als eines der standardmäßigen Pulsprogramme am Spektrometer installiert war. Die Pulsfolge ist ein einfacher 90°-Puls, dessen Phasenlagen 0°, 90°, 180° und 270° zur Minimierung von Meßfehlern während der Aquisition zyklisch durchlaufen wurden. Es konnten 90°-Pulszeiten von 3 bis 3,5 µs erreicht werden. Als Totzeit wurden standardmäßig 10 µs angenommen, die Aquisitionszeit wurde je nach Relaxationszeit der Probe zwischen 4 s und 20 s gewählt. Die DwellTime wurde je nach Spannweite der Spektren zwischen 0,5 und 4 µs festgelegt, was einen

durchlaufen:

Frequenzbereich von 2 bis 0,25 MHz abdeckt. Zur Ermittlung des isotropen Verschiebungssignals wurden MAS-Spektren bei verschiedenen Rotor-Rotationsgeschwindigkeiten angefertigt, da nur das isotrope Signal eine von der Rotorgeschwindigkeit unabhängige Frequenz aufweist (vgl. Anhang II). Maximal konnte ein v_{rot} von 13 kHz erreicht werden.

Die Fourier-Transformation des FIDs und die Spektrenbearbeitung sowie -auswertung wurden mit dem Programm WIN-NMR [48] durchgeführt. Die Hauptachsenelemente des Verschiebungstensors wurden aus den MAS-Spektren nach der Herzfeld-Berger-Methode [49] mit dem Programm HBA [50] ermittelt (vgl. Anhang II).

Hierzu benötigt das Programm HBA lediglich die Frequenzlagen und Intensitäten des isotropen Signals sowie der Rotationsseitenbanden. Mit diesen Daten konnte dann wiederum ein Spektrum mit dem Programm WSOLIDS [51] simuliert und mit dem experimentellen Spektrum verglichen werden. Mit Hilfe dieser Simulationen kann auch die chemische Verschiebung des isotropen Signals aus einem einzigen MAS-Spektrum ermittelt werden. Hierzu werden verschiedene Spektren mit möglichen isotropen Verschiebungslinien berechnet. Das simulierte Spektrum, das optimal an das experimentelle Spektrum angepaßt werden kann, liefert sehr zuverlässig die chemische Verschiebung des isotropen Signals (vgl. Anhang II). Diese Methode ist besonders hilfreich bei Spektren mit großer Spannweite und somit einer großen Anzahl von Rotationsseitenbanden. Hierzu sind ansonsten viele Messungen mit unterschiedlichen Rotor-Rotationsgeschwindigkeiten nötig, um das isotrope Signal von den Rotationsseitenbanden experimentell zu trennen.

Für die statischen ²H-NMR-Messungen im Temperaturbereich zwischen Raumtemperatur und 410 K wurde ein Crosspolarisationskopf (HP.WB.73A SOL5 CP.BB) der Firma Bruker Physik mit einer variablen Bandbreite von 40 -120 MHz verwendet. Die Proben wurden in max. 40 mm langen Duranglas-Röhrchen mit einem Durchmesser von 5 mm präpariert. Der obere und untere Teil der Probenröhrchen wurde mit kleinen Glasstopfen versehen (jeweils 15 mm), so daß der Probenraum auf 10 mm beschränkt war. Die Probe wurde so auf die Größe der zylindrischen Meßspule zusammengedrückt und in der richtigen Position gehalten. Das Abschmelzen war ohne Zersetzung der Probensubstanz an den Enden möglich, jedoch zeigten die Glasstopfen ein unterschiedliches Ausdehnungsverhalten im Vergleich zum Glas der NMR-Röhrchen. Dies führte nach dem Abkühlen in einigen Fällen zu leichten Rissen in der Glaswand des NMR-Röhrchens in der Nähe der Stopfen. Für die mechanische Handhabung hatte dies zwar keine Folgen, jedoch waren die Proben nun nicht mehr abgeschlossen. Als Pulsprogramm wurde eine sogenannte "Solid-Echo"-Pulsfolge benutzt (vgl. Anhang II), die in dem standardmäßig implementierten Pulsprogramm Quadecho.pc eingearbeitet ist. Grundlage bilden zwei 90°-Pulse (vgl. Gleichung

$$\left[\left(\frac{\pi}{2}\right)_{x}-\left(\frac{\pi}{2}\right)_{y}\right]_{y}\left[\left(\frac{\pi}{2}\right)_{-x}-\left(\frac{\pi}{2}\right)_{y}\right]_{y}\left[\left(\frac{\pi}{2}\right)_{-x}-\left(\frac{\pi}{2}\right)_{-y}\right]_{y}\left[\left(\frac{\pi}{2}\right)_{x}-\left(\frac{\pi}{2}\right)_{-y}\right]\right]$$
(3)

(3)), die zur Vermeidung von Meßfehlern einen Quadraturphasenzyklus [52-53]

Die Aufnahme des FIDs wurde so eingerichtet, daß die Meßdaten kurz vor der Echo-Spitze aufgenommen wurden. Nach Abschluß der Aquisition konnte dann durch eine "left-shift"-Korrektur exakt die Echo-Spitze im FID erreicht werden.

Die ²H-Spektren der Cadmiumhydroxidhalogenide sind durch eine große Quadrupol-Kopplungs-Konstante und lange T₁-Zeiten geprägt. Dies erschwerte sehr stark die Aufnahme der Spektren. Zum einen war die Leistungsfähigkeit des Spektrometers nicht ausreichend, um kürzere 90°-Pulszeiten als 3 µs zu erreichen. Wie Simulationen zeigten (vgl. Abs. 3.1.3), reichen diese Pulslängen aber nicht aus, um die sehr breiten Spektren (ca. 260 kHz) verzerrungsfrei aufzunehmen. Dies macht sich besonders in der schlechten Auflösung der Fußbereiche sowie in der leichten Ausbeulung zwischen den beiden Maxima des Pake-Dubletts bemerkbar. Zum anderen war die Asymmetrie des Frequenzfilters im Bruker Meßkopf ein weiterer erschwerender Faktor, da sich wegen der großen Breite der Spektren unterschiedliche Intensitäten der beiden Maxima des Pake-Dubletts ausbildeten. Eine Korrektur durch Verschieben des Frequenztunings von der optimalen Einstellung war wegen der langen T₁-Zeiten (ca. 300 s) sehr mühsam, denn die Effekte durch das neue Tuning konnten nur sehr langsam begutachtet werden. Durch die knapp bemessenen Zeiträume für die Experimente wurde deshalb auf diese zeitintensive Korrektur verzichtet. Die DwellTime wurde für alle Spektren auf 0,5 µs festgelegt, so daß der große Frequenzbereich der Spektren ausreichend abgedeckt war. Die Pulszeiten lagen im Bereich von 3 bis 4 µs je nach "Tagesform" des Spektrometers.

Die Temperierung bei den temperaturabhängigen Messungen wurde über einen N_2 -Gas-Strom geregelt, der über eine elektrische Widerstandsheizung unterhalb der Probenkammer aufgeheizt wurde. Die Temperaturfühlung im Bruker Meßkopf war jedoch etwas vor der Probenkammer angeordnet, so daß bei den Hochtemperaturmessungen die wirkliche Temperatur an der Probe je nach Gas-Strom-Fluß und eingestellter Solltemperatur ca. 10 - 20 K unterhalb des eingestellten Temperaturwertes lag.¹

Die Fourier-Transformation und Bearbeitung der Spektren wurden wiederum mit dem WIN-NMR Programm [48] durchgeführt. Für die Auswertung der Quadrupolspektren waren Simulationen unerläßlich, die mit dem Programm MXQET [54] vorgenommen wurden.

2.4 Sonstige experimentelle Meßverfahren und Programme

Neben den Beugungs- und NMR-spektroskopischen Untersuchungen wurden auch Ramanspektren, DSC-Messungen und Rasterelektronenmikroskop-Aufnahmen in dieser Arbeit herangezogen. Da diese Methoden nicht schwerpunktsmäßig eingesetzt wurden, sollen die meßtechnischen Einstellungen hier nur kurz erläutert werden.

Die Ramanspektren wurden mit einem Spektrometer T64000 der Firma Jobin-Yvon aufgenommen. Zur Erregung der Ramanstreuung wurde ein Argonlaser

¹ Dies wurde durch Messungen mit unabhängiger Temperaturfühlung von Herrn Dipl.-Chem. Frank Haarmann und Herrn Dr. Große direkt an der Probe festgestellt [56].

Stabilite 2017 der Firma Spectra-Physics mit einer Wellenlänge von 514,5 nm verwendet. Die Leistung des Lasers wurde zwischen 40 und 400 mW auf jede Probe abgestimmt. Für die Tieftemperaturmessungen im Bereich von 10 - 300 K diente ein Bad-Kryostat Spectro 4 der Firma Konti-Spectro, CryoVac Gesellschaft für Tieftemperaturtechnik mbH&Co KG. Das Isoliervakuum wurde mittels einer Turbomolekular-Drag-Pumpe TMH/U 065 (p < 10^{-5} mbar) der Firma Balzers erreicht, der eine Membranvakuumpumpe MZ 2T (p $\ge 10^{-8}$ mbar) vorgeschaltet war. Eine ausführliche Beschreibung des Ramanspektrometers und der Tieftemperatureinrichtung findet sich in [55].

Die Pulverproben wurden in Schmelzpunktbestimmungsröhrchen mit 1 mm Durchmesser gefüllt und je nach Messung auf eine bestimmte Länge abgeschmolzen. Alle Raman-Messungen wurden in Zusammenarbeit mit Frau Wilga Buss durchgeführt. Die Spektren wurden mit dem Programm SPECTRAMAX [57] bearbeitet. Insbesondere eine Untergrundkorrektur war wegen der starken Fluoreszenserscheinungen der Cadmiumhydroxidhalogenidproben nötig. Die Ramanspektren wurden auch zur Überprüfung des Deuterierungsgrades der Cd(OD)X-Verbindungen eingesetzt.

Die DSC-Messungen wurden mit einer DSC 1 der Firma Perkin Elmar im Temperaturbereich von 310 - 620 K von Frau Helga Schulte durchgeführt. Die Pulverproben wurden in kleine, abgeschlossene Goldpfännchen gepreßt. Die Einwaagen an Probensubstanz lagen dabei zwischen 10 und 15 mg, teilweise wurden die Proben in den Goldpfännchen bei 150°C 1-2 Tage getempert. Es wurden Heiz- und Abkühlkurven gemessen, die Heiz- und Abkühlraten betrugen standardmäßig 10 K/min.

Für die Erstellung von Kristallbildern wurden Aufnahmen mit einem Rasterelektronenmikroskop "Stereoscan" System Link/AN 10000 der Firma Cambridge von Frau Charlotte Zweig angefertigt. Die an das Rasterelektronenmikroskop angeschlossene energiedispersive Röntgen-fluoreszenz-Analyse-Einheit konnte wegen der fehlenden Informationen über den Gehalt an Wasserstoff und Sauerstoff in den Cadmiumhydroxidhalogeniden nicht genutzt werden. Das Atomverhältnis der Schweratome Cadmium und Halogenid wurde aber immer im richtigen Bereich von 1:1 gefunden.

Neben den zur Messung und Auswertung benutzten Programmen sind noch folgende Programmpakete auf einem PowerMacintosh Rechner benutzt worden: Für die Darstellung von mathematischen Zusammenhängen, 3- und 2dimensionalen Funktionen bzw. Datensammlungen sowie für die Anpassung von experimentellen Daten das Programm MATHEMATICA [58], für die Kristallstrukturzeichnungen das Programm ATOMS [59] und für Molekülstrukturen das Programm MACMOLPLOT [60].

2.5 Quantenmechanische Rechnungen

Die experimentellen Methoden zur Untersuchung der Kristallchemie der Cadmiumhydroxidhalogenide wurden in dieser Arbeit auch intensiv durch quantenmechanische Rechnungen unterstützt.

Von molekularer Seite wurde ein Cluster-Ansatz gewählt, d.h. es wurde ein Ausschnitt aus dem Festkörper festgelegt, der einer Umgebung eines zentralen Atoms oder einer Atomgruppe im Kristall entsprach, hier im wesentlichen die Umgebung der Hydroxidgruppe. Der Cluster wurde isoliert betrachtet (Cluster im Vakuum), und es wurde keine Temperatur berücksichtigt (T = 0 K).

Von quantenmechanischer Seite wurde die Schrödinger-Gleichung approximativ mit einem Self-Consistent-Field-Verfahren gelöst, das auf einer beschränkten Hartree-Fock-Methode (RHF) basiert (vgl. Anhang I). Teilweise wurde die RHF-Methode durch post-Hartree-Fock-Verfahren wie die Störungsmethode MP2 nach M¢ller-Plesset [61] erweitert. Semiempirische Rechnungen wurden ebenfalls durchgeführt, vornehmlich als Testrechnung zur Kontrolle der Durchführbarkeit von Ab Initio Rechnungen (testen des Konvergenzverhaltens des SCF-Verfahrens). Die theoretischen Grundlagen hierzu befinden sich im Anhang I.

Aus einer konventionellen Lösung der Schrödinger-Gleichung (einfache Energie-Berechnung) werden die Gesamtenergie, die Wellenfunktion und ein Satz von Molekülorbitalen erhalten. Wichtige Einflußparameter auf die Güte der Rechnungen sind die Methode (RHF, MP2 oder andere) und die Basis-Sätze für die einzelnen Atome. Da alle hier berechneten Cluster eine gerade Anzahl an Elektronen besaßen, wurde vornehmlich die RHF-Methode benutzt. Bei Berechnungen mit allen Elektronen des Clusters wurden ausschließlich Gaußfunktionen (GTOs, Gauss Type Orbitals) verwendet, die entweder in den jeweiligen Programmen implementiert oder in Datenbanken abrufbar waren [62-63]. Die Benennung dieser Funktionen ist nach einem bestimmten Schema festgelegt, das an einem Beispiel des 3-21G Basis-Satzes des Cadmiumatoms erläutert werden soll (vgl. Tabelle 3).

Die Elektronen werden je nach Art der Orbitale mit unterschiedlichen Gauß-Funktionstypen beschrieben, z.B. mit S-, P-, D- und F-Funktionstypen. Die L-Funktionstypen sind eine Kombination aus S- und P-Funktionen und werden deshalb auch als SP-Funktionen bezeichnet. Die Basis-Funktionen $\phi(r)$ haben für alle Orbitale O denselben Aufbau, der in Gleichung (4) beispielhaft beschrieben ist:

$$\phi_{O}(r) = \sum_{k=1}^{N} A_{O,k} \cdot G(\alpha_{O,k}, r)$$
(4)

Diese werden aus einer Summe von Gaußfunktionen G, die einem der genannten Funktionstypen entsprechen, mit dem atomspezifischen Exponenten α und Faktor A gebildet. Die L-Funktion hat für die s- und p-Orbitale denselben Exponenten, jedoch einen unterschiedlichen Faktor. N steht in Gleichung (4) für die Anzahl der Gaußfunktionen, die für eine Orbitalfunktion herangezogen werden. Im Symbol 3-21G des Beispiel-Basis-Satzes für Cadmium (vgl. Tabelle 3) kommt zum Ausdruck, daß die Rumpfelektronen jeweils mit N = 3 Gaußfunktionen, die

Valenzelektronen mit einer gesplitteten Funktion beschrieben werden, die jeweils aus zwei Gaußfunktionen und einer weiteren besteht. Diese Aufspaltung führt zu einer größeren Flexibilität der Funktionen im Valenzelektronenbereich, der bei den meisten chemischen Eigenschaften eine dominierende Rolle einnimmt. In Tabelle 3 sind den einzelnen Funktionstypen die jeweiligen Orbitale des Cadmiumatoms gegenübergestellt, deren Elektronen mit diesem Funktionstyp beschrieben werden.

Funktions-	Exponent	Faktor 1	Faktor 2	Elektronenkonfiguration
Тур	α	А	А	des Cadmiumatoms
S	11686,09	0,061427		
S	1770,111	0,368157		> 1 s ²
S	389,209	0,689572		
L	527,6004	-0,112592	0,151805	
L	114,8329	0,08327	0,60776	$2 s^2 2 p^6$
L	36,95829	0,969798	0,399963	
L	33,01548	-1,406471	-1,609024	
L	29,54543	1,218156	1,959568	$3 s^2 3 p^6$
L	6,278508	1,05552	0,708027	
D	95,47274	0,123083		
D	26,48196	0,491677		$> 3 d^{10}$
D	8,282886	0,581541		
L	6,150596	-0,422921	0,014482	
L	2,259746	0,498771	0,518661	$4 s^2 4 p^6$
L	0,841426	0,785076	0,542666	
				Rumpfelektronen
				Valenzelektronen
D	4,082141	0,337941		\mathbf{i}
D	1,357279	0,759168		$4 d^{10}$
D	0,420831	1		
				`
L	0,949069	-0,221555	-0,00154	\mathbf{i}
L	0,101488	1,080944	1,000412	$\sum 5 s^2$
L	0,035987	1	1	/

Tabelle 3: 3-21G Basis-Satz für Cadmium [65]

Werden Polariastionsfunktionen an die Basis-Sätze der Atome angefügt, so wird dies mit einem * im Symbol des Basis-Satzes gekennzeichnet. Die Polarisationsfunktionen sind vom Funktionstyp der nächsthöheren Orbitale mit einem Faktor von eins. Für den 3-21G* Basis-Satz bedeutet das, daß allen Atomen ab der dritten Periode der Hauptgruppenelemente eine D-Funktion hinzugefügt wird [64]. Ein Doppelstern hinter dem Basis-Satz-Symbol zeigt an, daß zusätzlich den H-Atomen eine Polariationsfunktion vom P-Typ angefügt wurde. Durch den Einsatz von Polarisationsfunktionen wird eine weitere Flexibilität im Valenzelektronenbereich erreicht, und diese stellen ein wichtiges Mittel zur Skalierbarkeit von Ab Initio Rechnungen dar.

Durch die Näherungen auf quantenmechanischer und mit dem Cluster-Ansatz auf molekularer Ebene ist nicht zwangsläufig eine Übereinstimmung zwischen den Berechnungen und den experimentell ermittelten Werten gegeben bzw. angestrebt. Die Rechnungen wurden vielmehr so angelegt, daß eine Problemstellung mit verschiedenen Basis-Sätzen und Methoden berechnet wurde. Damit konnte die Güte der Ergebnisse abgeschätzt werden, indem die Konvergenz der Rechnungen mit der Vergrößerung der Basis-Sätze und Methodik überprüft wurde. Nach dem HF-Prinzip sollte dies zu erwarten sein, denn mit Vergrößerung der Basis nähert sich das Ergebnis dem HF-Limit an (vgl. Anhang I).

Neben den Energieberechnungen wurden auch die Gradienten, lokalisierte Molekülorbitale (LMOs) [66] und die Elektronen-Lokalisierungs-Funktion (ELF) [67] berechnet. Die Gradienten sind die Ableitung der Energie nach den Kernkoordinaten und spielen ein wichtige Rolle bei den Geometrieoptimierungen und den Berechnungen der Schwingungsfrequenzen, woran sich die zweiten Ableitungen anschließen (vgl. Anhang I). Da die Molekülorbitale aus einer konventionellen HF-Rechnung nur ein Satz von Orbitalen aus vielen möglichen sind und diese keinem chemischen Bild entsprechen, wurden LMOs aus den HF-Molekülorbitalen berechnet, die diesem Bild näher kommen (vgl. Anhang I). Die Elektronen-Lokalisierungs-Funktion ist eine weitere, unabhängige Methode zur Darstellung von Elektronenstrukturen in Molekülen und Festkörpern. Hierzu werden die Wellenfunktionen benötigt, die aus einer HF-SCF-Rechnung erhalten werden.

Als Programme standen die Pakete GAMESS [68] und GAUSSIAN [69] auf verschiedenen Computerplattformen zur Verfügung. Detailierte Informationen über diese Programmpakete lassen sich über das Internet abrufen [70-71]. Die Ab Initio Rechnungen sind sehr CPU-lastige und speicherintensive Anwendungen (CPU-Rechenzeit verläuft mit N⁴, N = Anzahl der Basis-Funktionen). Die Leistungsfähigkeit moderner Workstations machte aber den größten Teil der hier durchgeführten Rechnungen problemlos möglich. So konnte der Großteil der Rechnungen mit dem Programm GAMESS [68] auf einem PowerMacintosh 8600 (PPC 604 250 MHz, 256 MB RAM) ausgeführt werden. Für größere Berechnungen wurde das Programm GAUSSIAN [69] auf einer SGI O2 Workstation (MIPS R10000 195 MHz, 256 MB RAM) herangezogen. Für noch aufwendigere Berechnungen stand im HRZ der Universität Dortmund eine massivparallel rechnenende IBM RS/6000 SP Maschine zur Verfügung (1 SMP Wide Node mit 8 PPC 604 112 MHz, 26 Thin Nodes 120 MHz, 3 Wide Notes 135 MHz). Die Abbildung 6 veranschaulicht das "Wachsen" der Computerhardware

mit steigendem Rechenaufwand. Es ist zu beachten, daß die O2 und die RS/6000 SP Maschinen von mehreren Benutzern gleichzeitig für Berechnungen verwendet wurden und so die theoretische Rechenleistung sich stark relativiert.



Abb. 6: Eingesetzte Computerhardware für die unterschiedlichen Problemgrößen

Die ELF-Berechnungen wurden ausschließlich auf der O2 Workstation durchgeführt, da hier die Wellenfunktion mit GAUSSIAN [69] berechnet und ohne großen Aufwand dem ELF-Programm TOPMOD [72] zur Verfügung gestellt werden konnte. Für die ELF-Berechnungen wurde ein 3-dimensionales Punktegitter über den Cluster-Raum gelegt, an dem die ELF-Werte berechnet wurden. Die Abstände der einzelnen Gitterpunkte wurde zwischen 0,1 und 0,2 Å gewählt. Der Dampingfaktor lag bei allen ELF-Rechnungen bei 0,001.

Die LMOs wurden ausschließlich mit GAMESS auf dem PowerMacintosh berechnet. Die ELF konnte mit dem Programm SCIAN [73] auf der O2 Maschine in unterschiedlichen Variationen dargestellt werden (Isofläche und Schnitte). Die Darstellungen der LMOs und die ELF-Isoflächen wurden mit dem Programm MACMOLPLOT [58] erzeugt, das auch zur Darstellung von Molekülstrukturen benutzt wurde.

Cadmiumhydroxidhalogenide Cd(OH)X (X=Cl, Br, I)

3.1 Cadmiumhydroxidchlorid

3.1.1 Präparation

Hoard und Grenko [16] beschreiben eine einfache Methode zur Darstellung einkristalliner Präparate von Cd(OH)Cl. Sie temperierten eine Suspension aus CdO in einer wäßrigen CdCl₂-Lösung für einige Tage bei 210°C. Erste Versuche, die Präparation nach dieser Vorschrift durchzuführen, zeigten jedoch keinen Erfolg. Es wurden unterschiedliche molare Zusammensetzungen CdO / CdCl₂ sowie Temperaturprogramme erfolglos getestet. Auch Lutz [74] konnte nach dieser Vorschrift keine Einkristalle von Cd(OH)Cl erhalten.

Erst bei den Präparationsversuchen zur Darstellung von Hydroxidchloriden mit zwei unterschiedlichen Metall(II)-atomen wurden bei der Umsetzung von CdO in einer wäßrigen CoCl₂-Lösung zufällig Präparate erhalten, die kleine Einkristalle von Cd(OH)Cl enthielten. Hierzu wurden CdO und CoCl₂ 6 H₂O im molaren Verhältnis 1:5 in einer Quarzglasampulle mit ca. 0,4 ml dest. Wasser versetzt, mit flüssigem Stickstoff eingefroren, dann unter Vakuum (ca. 0,02 mbar) abgeschmolzen und einem Temperaturprogramm unterworfen:

Ein Stahleinsatz im Ofen diente zur Probenhalterung. Die Temperatureinstellung wurde durch einen Programmregler automatisch vorgenommen, wobei die Solltemperaturen langsam auf einer "Temperaturrampe" angefahren wurden. Das Produkt war ein mikrokristallines Pulver, in dem sich einige wenige farblose Plättchen befanden.

Phasenreine Pulverpräparate von Cd(OH)Cl sind durch die Reaktion von CdO in wäßriger CdCl₂ Lösung herzustellen, wobei die entstandene Suspension nur einige Stunden zum Sieden erhitzt werden mußte. Das molare Verhältnis CdO : CdCl₂ konnte dabei im Bereich von 1:3 bis 1:5 variiert werden.

Für das deuterierte Pulverprodukt Cd(OD)Cl, das zur NMR-Spektroskopie und zur Neutronenbeugung herangezogen wurde, konnte das Reaktionsprinzip ebenso ausgenutzt werden. $CdCl_2$ wurde zunächst im HCl-Gas-Strom getrocknet und zweimal sublimiert. Im Argon-Schutzgas-Kasten wurden dann CdO und CdCl₂ in einem Glasgefäß mit Young-Hahn vermengt. Auf das Gemenge wurde D₂O aufkondensiert und dann die Suspension im geschlossenen Young-Hahn-Gefäß bei 80°C im Sandbad 72h erhitzt. Nach erfolgter Reaktion wurde das farblose Produkt an Luft abfiltriert, mit D₂O gewaschen und im Vakuum bei 50°C 48h getrocknet.

Die röntgenographische Phasenreinheit wurde mit Diffraktionsmessungen festgestellt. Im Ramanspektrum waren keine Linien der O-H-Vibration und –Libration zu erkennen, sondern nur die entsprechenden Absorptionen der O-D-Schwingungen.

3.1.2 Kristallstruktur von Cd(OH)Cl

Aus dem Produktgemenge der CdO/CoCl₂ Reaktion wurde ein sehr kleines, farbloses, hexagonales Plättchen isoliert und auf einem κ -CCD-Diffraktometer vermessen. Tabelle 4 faßt die Meß- und kristallographischen Daten zusammen.

Tabelle 4: Meß- und kristallographische Daten von Cd(OH)Cl

Raumgruppentyp	P 6 ₃ mc (Nr. 186)
Kristallsystem	hexagonal
Elementarzellparameter	a = 366, 5(1) pm
	c = 1025, 2(2) pm
Formeleinheiten pro Elementarzelle	2
Kristallform	hexagonales Plättchen
Diffraktometer	κ-CCD(Nonius)
Strahlung	MoK_{lpha}
Monochromator	Graphit
Meßbereich min.; max. 2Θ	8°; 72°
Abtastung	φ-Scan
Reflexbereich h, k, l	$\pm 5, \pm 6, \pm 16$
Frames	360
Step	1°
Meßzeit pro Frame / s	15
Detektorabstand / mm	25
ϑ-offset	10°
Datenreduktion und Zellverfeinerung	DENZO/SCALEPACK [31]
Interner R-Wert	0,3254
Zahl der gemessenen Reflexe	1758
Zahl der unabhängigen Reflexe	261
Lin. Absorptionskoeffizient / mm ⁻¹	9,88
Absorptionskorrektur	keine
Completeness	79,9%
Strukturlösung	Modell nach [16]
Strukturverfeinerung $\mathbf{P}_{\mathbf{r}}(\mathbf{E}_{\mathbf{r}}) = \mathbf{A} \mathbf{\sigma} \mathbf{E}_{\mathbf{r}} \mathbf{E}_{\mathbf{r}} (\mathbf{a} \mathbf{H} \mathbf{a} \mathbf{E}_{\mathbf{r}})$	Full-Matrix-Least-Square-Verfahren (SHELXL-97 [34])
$K_1(F_0 > 40 F_0); K_1 \text{ (alle } F_0)$	0,0045; 0,0739
WK_2 (alle F_0^-); GOOF	0,1665; 1,102
Restelektronendichte max.; min. / (e/Å ³)	3,61 (2 pm vom Cd); -2,84

Cadmiumhydroxidchlorid

Die erhaltene Strukturlösung zeigt im wesentlichen die Kristallstruktur, die Hoard und Grenko [16] aus Pulver- und Einkristallmessungen (Laue-Methode) vorschlagen. Eine Strukturlösung mit Kobalt auf der Position von Cadmium ergab kein sinnvolles Ergebnis, ebensowenig eine Teilbesetzung der Position mit Kobalt und Cadmium. Röntgenographisch konnte damit ein Kobaltanteil ausgeschlossen werden. Der große interne R-Wert ist auf die geringe Güte der Messung zurückzuführen, da der Kristall nur sehr klein war und somit nur geringe Intensitäten gemessen wurden. Zudem kommt die relativ inhomogene Form des Kristalls, die eine Absorptionskorrektur erfordert hätte. Diese war aber zum Zeitpunkt der Dissertation noch nicht vollständig in das Meßprogramm des κ -CCD Diffraktometers integriert. Tabelle 5(a) stellt die eigenen Ergebnisse den Ergebnissen von Hoard und Grenko [16] gegenüber. Tabelle 5(b) zeigt die Koeffizienten U_{ij} und den äquivalenten isotropen Temperaturfaktor U_{eq} des Auslenkungstensors \tilde{U} (vgl. Anhang III).

		Kister (1998)			H	Hoard/Grenko (1934)			
<u>Raumgruppentyp</u>		P 6 ₃ mc				P 6 ₃ mc			
Elementarzellparameter									
a / pm		366,5(1)				366			
c / pm		1025,2(2)				1027			
<u>Atomlagen</u>	<u>Symmetrie</u>	Х	у	Z		х	У	Z	
Cd	3m	1/3	2/3	0		1/3	2/3	0	
Cl	3m	1/3	2/3	0,3361(5)		1/3	2/3	0,34(1)	
0	3m	0	0	0,074(1)		0	0	0,10(1)	

Tabelle 5(a): Gegenüberstellung der kristallographischen Daten von Cd(OH)Cl

Tabelle 5(b): Tensorkomponenten U_{ij} / $(10^{-2} Å^2)$ und äquivalenter isotroper Temperaturfaktor U_{eq} / $(10^{-2} Å^2)$

Atom	U ₁₁	U ₂₂	U ₃₃	U ₂₃	U ₁₃	U ₁₂	U_{eq}
Cd	1,57(6)	1,57(6)	3,74(6)	0	0	0,79(3)	2,29(6)
Cl	2,1(2)	2,1(2)	2,7(3)	0	0	1,1(1)	2,3(1)
0	2,6(6)	2,6(6)	2,3(6)	0	0	1,3(3)	2,5(4)

Cd(OH)Cl kristallisiert in einem eigenen Strukturtyp, der stark mit den Strukturtypen von β -Cd(OH)₂ [23] und CdCl₂ [22] verwandt ist. Die Schichtstruktur wird aus kantenverknüpften [Cd(OH)_{3/3}Cl_{3/3}] - Oktaedern gebildet. Innerhalb dieser elektrisch neutralen Oktaederschichten liegen die Hydroxidionen und die Chloridionen in getrennten Anionenschichten vor, die die Cadmiumschicht umgeben (vgl. Abb. 7 (a)).



Abb. 7(a): Schichtstruktur von Cd(OH)Cl, Blickrichtung entlang [010]



Abb. 7(b): Schichtstruktur von Cd(OH)₂, Blickrichtung entlang [010]



Abb. 7(c): Schichtstruktur von CdCl₂, Blickrichtung entlang [010]
Cadmiumhydroxidchlorid

Im Vergleich der Stapelfolgen ist die Folge der Anionenschichten in Cd(OH)Cl ABAC..., in Cd(OH)₂ AB... und in CdCl₂ ABC... (vgl. Abb. 7 (a)-(c)). Das Cadmium besetzt in allen Verbindungen die Oktaederlücken jeder zweiten Oktaederlückenschicht, d.h. für Cd(OH)Cl ergibt sich A[Cd]B[]A[Cd]C[]..., für Cd(OH)₂ A[Cd]B[]A[Cd]B[]... und für CdCl₂ A[Cd]B[]C[Cd]A[]....

Das Oktaeder um Cadmium kann auch als verzerrtes trigonales anti-Prisma beschrieben werden (vgl. Abb. 9(a)). Die Abstände Cd-Cl in der ersten Koordinationssphäre liegen mit 270,2(3) pm etwas oberhalb des Wertes, der von Hoard und Grenko (269 pm) ermittelt wurde. Im Vergleich zu CdCl₂ ist der Cd-Cl-Abstand etwas aufgeweitet (266 pm). Der Winkel Cl-Cd-Cl beträgt 85,4(1)°, bei Hoard und Grenko 85,5° und im leicht verzerrten Oktaeder in der Kristallstruktur von CdCl₂ 92,9° und 87,1°. Der Abstand des Cadmiumions zum Sauerstoffatom der Hydroxidgruppe ist mit 225,2(5) pm deutlich kürzer als bei Hoard und Grenko (234 pm) und im Vergleich zum Hydroxid (232 pm). Der Winkel O-Cd-O liegt mit 108,9(3)° über dem Winkelwert von 102,3° bei Hoard und Grenko und weicht stark von den Werten des leicht verzerrten Oktaeders im Cadmiumhydroxid ab (97,9° und 82,1°). Die hochsymmetrische Umgebung des Cadmiumions wird auch in ¹¹³Cd-NMR-spektroskopischen Messungen belegt (vgl. Abb. 8).



Abb. 8: ¹¹³Cd-NMR-Spektrum von Cd(OH)Cl mit simuliertem Spektrum

Die Tensorkomponenten der chemischen Verschiebung wurden mit dem HBA-Programm [50] nach der Methode von Herzfeld-Berger aus MAS-Spektren ermittelt. Hierzu wurden die Frequenzen und Intensitäten des isotropen Signals sowie der Rotationsseitenbanden mit dem WIN-NMR Programm [48] aus dem experimentellen Spektrum entnommen. Der Verschiebungswert des isotropen Signals wurde auf 0 ppm gesetzt. Die Simulation wurde dann mit dem Programm WSOLIDS [51] mit den erhaltenen Parametern (δ_{iso} , Ω und κ) durchgeführt. Tabelle 6 faßt die NMR-spektroskopischen Daten zusammen.

Meßtechnische Daten				
Sendefrequenz	88,741 MHz	Verzögerungszeit D0	20 s	
Frequenzoffset O1	17000 Hz	Rotationsfrequenz	10000 Hz	
Pulszeit D1	3,5 µs	Totzeit D3	10 µs	
Dwelltime DW	1 µs			
	·			
	Experimentelle Daten der	chemischen Verschiebung		
	Signalfrequenzen	Relative Intensitäten		
$v_{iso} \equiv$	0 Hz	100		
$v_{rot} + =$	10315 Hz	7,4		
v_{rot} - =	-10132 Hz	4,1		
	Herzfeld-B	erger-Analyse		
	$\delta_{11} = 53(2) \text{ ppm}$	$\Omega = 158(2) \text{ ppm}$		
	$\delta_{22} = 52(2) \text{ ppm}$	$\kappa = 0,99(4)$		
	$\delta_{33} = -105(2) \text{ ppm}$	$\eta = 0,01(3)$		
	$\delta_{iso} \equiv 0 \text{ ppm}^{-1}$	$\delta_{CS} = 105(2) \text{ ppm}$		

Tabelle 6: ¹¹³Cd-NMR-Spektroskopische Daten

Die Tensorkomponenten δ_{11} und δ_{22} sind im Rahmen der Fehler gleich, und somit ist keine Asymmetrie des Tensors anzunehmen (der Asymmetrieparameter ist mit η = 0,01 sehr klein und mit relativ großem Fehler von ± 0,03 behaftet). Da in die chemische Verschiebung im wesentlichen Effekte der lokalen Umgebung eingehen, ist nach dem von-Neumann-Prinzip² [75] wegen der axialsymmetrischen Form des Verschiebungstensors ($\delta_{11} \approx \delta_{22}$) auf die axialsymmetrische kristallographische Umgebung des Cadmiums zu schließen. Die Anisotropie der Verschiebung $\delta_{CS} = 105(2)$ ppm ist vergleichbar mit der von CdCl₂ ($\delta_{CS} = 115(8)$ ppm) [76].

Die Sauerstoffumgebung kann als Prisma beschrieben werden, das aus drei Cadmiumionen derselben Schicht und drei Chloridionen aus der anderen Schicht gebildet wird (vgl Abb. 9(b)). Wegen der unterschiedlichen Atomlage des Sauerstoffatoms aus der eigenen Strukturlösung im Vergleich zu der von Hoard und Grenko [16] (vgl. Tab. 5(a) z = 0,07 bzw. z = 0,1) ist hier der Unterschied zwischen den beiden Strukturlösungen am deutlichsten zu erkennen.

Im vereinfachten Fall können die Lagen der Schichten aus Cd- und Cl-Atome in beiden Strukturvorschlägen als nahezu gleich angenommen werden. So liegt das Sauerstoffatom in der eigenen Strukturlösung in Abb. 9(b) näher an den Cd-Atomen als im Strukturvorschlag von Hoard und Grenko [16]. Dies hat zur Folge, daß der Abstand der einzelnen Schichten³ bei Hoard und Grenko mit 244 pm kleiner ist als im eigenen Strukturvorschlag (268(1) pm) und die Abstände zu den unterschiedlichen Chloridionen umgekehrt angeordnet sind. Der Abstand zu den nächsten Chloridionen in derselben Schicht ist in der eigenen Strukturlösung mit 323,7(5) pm kürzer als der Abstand zu den nächsten Chloridionen der anderen Schicht (341,2(5) pm).

² kurz: Die Symmetrie der physikalischen Eigenschaft beinhaltet immer die Punktgruppe der Kristallsymmetrie.

³ Abstand der Ebene, die durch die OH-Gruppe der einen Schicht gebildet wird, zu der Ebene, die durch die Chloridionen der anderen Schicht gebildet wird.



Abb. 9(a): Umgebung von Cadmium



Abb. 9(b): Umgebung von Sauerstoff



Abb. 9(c): Umgebung von Chlor

Im Strukturvorschlag von Hoard und Grenko [16] sind die Abstände zu Chloridionen derselben Schicht (r(O-Cl) = 342 pm) größer als die Abstände zu Chloridionen der anderen Schicht (r(O-Cl) = 322 pm).

Die Chlorumgebung ist ein Anti-Prisma (vgl. Abb. 9(c)), das aus drei Sauerstoffen der anderen Schicht und drei Cadmiumatomen aus derselben Schicht gebildet wird. Die Tabelle 7 faßt Abstandswerte und Winkel für Cd(OH)Cl aus der Einkristallstrukturlösung zusammen.

Tabelle 7: Abstände und Winkel aus der Einkristallstrukturlösung von Cd(OH)Cl,Radius für die Abstandswahl r < 400 pm.

Abstände / pm		Winkel / °	
Cd-O	225,2(5)	O-Cd-O	109,0(3)
Cd-Cl ^{gleiche Schicht}	270,2(3)	Cl-Cd-Cl	85,4(1)
Cd-Cl ^{nächste Schicht}	344,6(5)	Cl-Cd-O	81,1(2)
Cd-Cd	366,5(1)		161,5(3)
Cl-O ^{gleiche Schicht}	323(1)	Cd-O- Cl ^{nächste Schicht}	124,0(3)
Cl-O ^{nächste Schicht}	341(1)		71,7(2)
Cl-Cl	366,5(1)	Cl-O-Cl ^{nächste Schicht}	113,01(2)
0-0	366,5(1)		177,5(3)
		Cd-Cl-O ^{nächste Schicht}	104,2(1)
			166,8(2)
		O-Cl- O ^{nächste Schicht}	142,78(2)
			100,85(2)

3.1.3 Wasserstoffposition, -brückenbindung und Dynamik der Hydroxidgruppe

Aus der Einkristallröntgenstrukturanalyse ließ sich die Position des Wasserstoffatoms der Hydroxidgruppe aufgrund des kleinen Atomformfaktors für Wasserstoff nicht ermitteln. Da auch Untersuchungen an den isotypen Verbindungen Ca(OH)Cl [15]⁴ und Sr(OH)Cl [14]⁵ keine eindeutigen, experimentellen Ergebnisse für die Position der Atomlage des Wasserstoffatoms geben, ist die H-Position dieses Strukturtyps also noch nicht bekannt.Aus der kristallographischen Umgebung des Sauerstoffatoms der Hydroxidgruppe lassen sich zwei energetisch sinnvolle Modelle für die Positionen des Wasserstoffatoms ableiten.

⁴ Neutronenbeugungsuntersuchung mit unbekannten Nebenphasen und unzureichender Beschreibung der meßtechnischen Daten sowie R-Werten.

⁵ Röntgenbeugungsuntersuchung am Pulver und Bestimmung der H-Atomlage aus Maple-Berechnungen.

Modell 1: Die O-H-Bindung liegt entlang der 3-zähligen Drehachse.

Das H-Atom liegt auf einer 2-zähligen Lage (3m) mit den fraktionellen Koordinaten $0 \ 0 \ z$ (vgl. Abb. 10). Die resultierenden Wasserstoffbrückenbindungen zu den drei Cl-Atomen müßten dann wegen der starken Winkelung als sehr schwach angenommen werden. Eine Hydroxiddynamik ist unwahrscheinlich.



Abb. 10: Modell 1 der H-Atomlage

Wird der Abstand r(O-H) mit 97 pm für das Hydroxidion angenommen⁶, ergeben sich für die folgenden Abstände des Wasserstoffatoms zu den anderen Atomen in der nächsten Umgebung: r(H-Cl) = 272 pm, r(H-Cd) = 274 pm. Der Winkel Cd-O-H liegt mit 110° sehr nahe an einer ideal tetraedrischen Anordnung um das Sauerstoffatom.

<u>Modell 2</u>: Die Hydroxidgruppe ist um den Winkel ϑ ausgelenkt.

Das H-Atom liegt auf der 6-zähligen Lage (m) mit den fraktionellen Koordinaten $x \ 2x \ z$. Es liegt eine Teilbesetzung dieser Lage vor, so daß eine statische oder dynamische Fehlordnung möglich wird. Der Auslenkwinkel ϑ gibt dabei den Winkel der O-H-Bindung zur 3-zähligen Drehachse an. Drei plausible Grenzfälle sind zu unterscheiden:

- (a) Das H-Atom ist zu einem der Chloratome (Abb. 11(a)) geneigt, so daß sich eine lineare Wasserstoffbrückenbindung einstellt; die Atomlage ist zu einem Drittel besetzt.
- (b) Das H-Atom ist zwischen zwei Chloratomen (Abb. 11(b)) ausgerichtet, so daß sich eine gewinkelte H-Brücke ausbildet; die Atomlage ist ebenfalls zu einem Drittel besetzt.
- (c) Das H-Atom besetzt beide Positionen (a) und (b) mit einer Teilbesetzung zu einem Sechstel der Atomlagen.

⁶ Dies ist näherungsweise der Wert des freien Hydroxidions, wie er experimentell [78] oder aus quantenmechanischen Rechnungen [79] ermittelt wurde.

Der Bereich des Auslenkwinkels soll aus energetischen Gründen auf Werte zwischen $0 \le \vartheta \le 38,3^{\circ}$ beschränkt werden⁷. Mit r(O-H) = 97 pm und der maximalen Auslenkung von 38,3° ergeben sich für die Modelle 2(a) und 2(b):

- 2(a) r(H-Cl) = 244 pm bzw. 313 pm (2x), r(H-Cd) = 215 pm bzw. 291 pm (2x),Winkel Cd-O-H 72° bzw. 124° (2x)
- 2(b) r(H-Cl) = 269 pm (2x) bzw. 332 pm, r(H-Cd) = 243 pm (2x) bzw. 312 pm,Winkel Cd-O-H 89° (2x) bzw. 148°



Abb. 11: Modell 2(a) und 2(b) für die H-Atomlage

Das Modell 2 weicht relativ stark von einer ideal tetraedrischen Umgebung des Sauerstoffatoms ab. Dieses Modell wäre ähnlich den Sauerstoffumgebungen wie sie in Cd(OH)F [10] vorliegen. Dort ist das OHCd₃-Tetraeder ebenfalls stark deformiert, und es werden mit ca. 154° gewinkelte OH...F-Brückenbindungen ausgebildet. Zur Klärung dieser Problemstellung – welche der Modellvorstellung 1 oder 2 realisiert wird - wurde eine Vielzahl an Methoden eingesetzt:

- DSC-Messungen zur Untersuchung von möglichen Phasenumwandlungen.
- Neutronenbeugungsuntersuchungen zur Ermittlung der Atomlage des Wasserstoffatoms.
- Raman-spektroskopische Messungen in Abhängigkeit von der Temperatur zur Untersuchung der OH-Librations- und OH-Vibrations-Schwingungen.
- ²H-NMR-spektroskopische Messungen in Abhängigkeit von der Temperatur zur Untersuchung des möglichen dynamischen Verhaltens der Hydroxidgruppe.
- Quantenmechanische Ab Initio Rechnungen an Clusterionen zur Untersuchung der Energiehyperfläche für eine mögliche Rotation der Hydroxidgruppe und Untersuchung der Molekülorbitale für eine Diskussion über die lokalen Bindungsverhältnisse im Cd(OH)Cl.

⁷ Bei 38,3° wird der Winkel O-H-Cl bei Modell 2(a) genau 180° (Dies entspricht einer linearen Wasserstoffbrückenbindung).

DSC-Messungen

Zur Untersuchung von Phasenumwandlungen (Ordnung/Unordnung) wurden DSC-Messungen im Temperaturbereich von 310 bis 620 K angefertigt. Es konnten keine eindeutigen Hinweise auf eine Phasenumwandlung festgestellt werden. Es zeigte sich ab ca. 510 K ein exothermer Effekt (Maximum 2 bei ca. 560 K), der beim ersten Aufheizen neuer Proben zu erkennen war (vgl. Abb. 12). Erst bei längerer Wartezeit (ca. 3 Tage) trat dieser Effekt auch bei bereits gemessenen Proben wieder auf. Nach pulverdiffraktometrischer Analyse einer frisch aufgeheizten, neuen Probe (vgl. Abb. 13) erscheint die folgende, reversible Zersetzungsreaktion plausibel:

$$4 \operatorname{Cd}(OH)Cl \rightleftharpoons \operatorname{Cd}_3O_2Cl_2 + \operatorname{Cd}Cl_2 + 2 \operatorname{H}_2O \tag{6}$$

Die Ursache für den sehr kleinen, exothermen Effekt bei ca. 360 K (Maximum 1) konnte nicht geklärt werden. Da die Temperatur unterhalb der Siedetemperatur des Wassers liegt, kann eine Verdampfung von anhaftendem Wasser ausgeschlossen werden.



Abb. 12: Diagramm der DSC-Messung von Cd(OH)Cl Pulver im geschlossenen Goldpfännchen; Aufheiz- und Abkühlkurve



Abb. 13: (a)Pulverdiffraktogramm einer Cd(OH)Cl-Probe kurz nach der DSC-Aufheizkurve, Pulverpräparat auf Si-Einkristallträger (b) simuliertes Pulverdiffraktogramm von CdCl₂ nach [22]
(c)simuliertes Pulverdiffraktogramm von Cd₃O₂Cl₂ nach [77]

Neutronenbeugung

Die Neutronenbeugung ist zur Ermittlung von Wasserstoffpositionen in kristallinen Festkörpern die Methode der Wahl. Cadmiumverbindungen haben aber eine sehr hohe Neutronenabsorption, so daß Messungen hieran sehr schwierig sind (vgl. Abs. 2.2). So ist zunächst nur ein Diffraktogramm bei Raumtemperatur in einer Hohlküvette am ROTAX-TOF-Diffraktometer (siehe auch Abs. 2.2) aufgenommen worden. Es wurde an zwei Bänken gemessen: Bei Bank 2 ist $2\Theta = 44.9^{\circ}$, und bei Bank 3 ist $2\Theta = 125,5^{\circ}$. Trotz der hohen Absorption, die sich in den schwachen Intensitäten der Reflexe bemerkbar macht (vgl. Abb. 14 und 15), sind die Diffraktogramme von relativ guter Qualität. So wurde mit dem Programm GSAS [41] eine Strukturverfeinerung nach der Rietveld-Methode (vgl. Anhang III) durchgeführt. Hierzu wurden die Strukturdaten von Cd(OH)Cl aus der eigenen Einkristallmessung als Startkonfiguration eingesetzt. Das Wasserstoffatom wurde in einem Abstand von 97 pm zum Sauerstoffatom plaziert und je nach Modell 1 oder 2 auf die entsprechende Atomlage gesetzt. Der Auslenkungswinkel für Modell 2 wurde auf den maximalen Wert von $38,3^{\circ}$ festgelegt. Die Bereiche um d = 2.14 Å wurden aus dem Spektrum enfernt, da diese ein Reflex des Küvettenmaterials (Vanadium) enthalten. Für Modell 1 und Modell 2b (Wasserstoff ist zwischen zwei Chloridionen ausgelenkt) faßt die Tabelle 8 die Parameter der Verfeinerung zusammen. Es wurden auch Verfeinerungen für die Modelle 2a (H direkt auf ein Chlorid ausgelenkt) und 2c (H besetzt beide mögliche Positionen, 1/6 Besetzung der Atomlagen) unternommen. Es ergab sich aber (außer den modellspezifischen Parametern) qualitativ und quantitativ kaum ein Unterschied zu den verfeinerten Parametern, wie sie für Modell 2b erhalten wurden. Modell 2b wurde beispielhaft ausgewählt, da dieses die niedrigste Energie in den PES-Berechnungen hatte (s.u.). Der Auslenkwinkel zwischen der O-H-Bindung und der 3-zähligen Drehachse wurde von den im Modell 2b vorgegebenen 38,3° auf 7,7° während der Rietveld-Verfeinerung verkleinert. Da die isotropen Temperaturfaktoren für Deuterium sowohl für Modell 2b als auch für Modell 1 sehr groß sind, läßt sich auch für Modell 1 eine Auslenkung berechnen. Hierzu wird die maximale Auslenkung des H-Atoms in der xy-Ebene durch den Wert des isotropen Temperaturfaktors gegeben. Es ergibt sich dann ein Auslenkungswinkel von ca. 11°. Da die Profil-Anpassungen und R-Werte bei beiden Strukturmodellen ebenfalls nahezu identisch sind, kann eine Unterscheidung der Modelle 1 und 2b mit den TOF-Daten also nicht exakt getroffen werden.

Cadmiumhydroxidchlorid

Tabelle 8: Zusammenfassung der kristallographischen Daten und Parametern aus der Rietveld-Anpassung für Modell 1 und 2b

		Modell 1		Modell 2b			
<u>Kristallstruktu</u>	rmodell						
Elementarzellpara	meter	a = 366,5(2) pm		a = 365,7(1) pm		pm	
(verfeinert)		c =	= 1023	,4(4) pm	с	= 1021,3(4) pm
Atomlagen x	y z						
C	d	1/3	2/3	0	1/3	2/3	0
C	21	1/3	2/3	0,3337(9)	1/3	2/3	0,3339(7)
()	0	0	0,0790(9)	0	0	0,0793(8)
Ι)	0	0	0,1712(9)	0,040(8	3) 0,020(4)	0,1715(9)
Isotrope Temperat $U_{iso} / Å^2$	urfaktoren						
C	d		0,03	0(4)		0,029(4)	
C	21		0,01	8(2)		0,020(2)	
()		0,01	7(2)		0,016(2)	
Ι)		0,03	6(2)		0,029(2)	
Diffraktogram	mparameter						
Detektor bei 20	Bank 2 / Bank 3	4	4,9° /	125,5°	44,9° / 125,5°		
d _{min} / Å	Bank 2 / Bank 3	3 1,1988 / 0,8019 1,1988 / 0,801		019			
Profilfu	inktion	TOF Profile Function		ТО	F Profile Fu	inction	
		Тур 3 [41]		Typ 3 [41]			
Untergrundf	unktion	Shifted Chebyshev [41]		Shifted Chebyshev [41]			
		6 Koeffizienten			6 Koeffizier	iten	
Absorptions	korrektur	linear		linear			
Anzahl der Reflex	e Bank 2 / Bank 3	26 / 67		26 / 67			
Anzahl der V	ariablen	45		46			
<u>R-Werte</u>							
wR _p (alle)	Bank 2 / Bank 3	0,	0196 /	0,0240	(0,0196 / 0,0	239
R _p (alle)	Bank 2 / Bank 3	0,	0177 /	0,0202	(0,0177 / 0,0	202
$R(F_o^2)$	Bank 2 / Bank 3	0,	0834 /	0,1457	(0,0850 / 0,1	421
$R_{Bragg}(F_o)$	Bank 2 / Bank 3	0,	0475 /	0,1007	(),0466 / 0,0	994
"reduziertes" χ^2		1,360		1,357			



(a)



Abb. 14: Rietveld-Profil-Anpassung für Diffraktogramm von Cd(OD)Cl, Raumtemperatur, Bank 2, (a) Modell 1, (b) Modell 2b



Abb. 15: Rietveld-Profil-Anpassung für Diffraktogramm von Cd(OD)Cl, Raumtemperatur, Bank 3, (a) Modell 1, (b) Modell 2b

Die Unterschiede in den verfeinerten Strukturmodellen 1 und 2b sind nur sehr gering. Tabelle 9 faßt die wesentlichen Strukturparameter zusammen.

Abstand	Modell 1	Modell 2b
Cd-O	226,5(6) pm	226,2(6) pm
Cd-Cl	271,5(6) pm	270,8(6) pm
O-D	94(1) pm	95(1) pm
H-Cl	269(1) pm	263(1) pm / 280(3) pm
O-Cl	328,3(9) pm	327,8(9) pm
(gleiche Schicht)		
O-Cl	335,7(9) pm	334,9(9) pm
(nächste Schicht)		
<u>Winkel</u>		
Cd-O-D	110,9(4)°	106(1)° / 120(2)°

 Tabelle 9:
 Abstände und Winkel für Modell 1 und Modell 2b nach Rietveld-Verfeinerung

Es wurde getestet, die Auslenkung der OH-Gruppe durch Temperaturerhöhung zu beeinflussen. Temperaturabhängige TOF-Messungen sollten zeigen, ob die thermische Auslenkung der OH-Gruppe durch Temperaturerhöhung vergrößert werden kann und dadurch eine sich einstellende Dynamik erkennbar wird. Durch das Einbringen der Neutronenküvette in den Ofen wurde jedoch ein starker Intensitätsverlust erzeugt, der eine exakte Auswertung, wie sie für diese Problemstellung nötig wäre, unmöglich macht. Zudem sind weitere Fremdreflexe des Ofenmaterials (durch Leermessung bestätigt) im d-Wertebereich zwischen 2,1 bis 2,3 Å erkennbar (vgl. Abb. 16). Die Intensität des stärksten Fremdreflexes überragt in Bank 3 sogar die Intensität des stärksten Reflexes der Cd(OD)Cl Probe, was das Intensitätsproblem eindrucksvoll verdeutlicht. So führte eine Verfeinerung mit dem Programm GSAS auch nicht zur Lösung der Problemstellung.



Abb. 16: Temperaturabhängige TOF-Neutronenbeugungsdiffraktogramme

- (a) Bank 2 und Bank 3 bei T = 300 K
- (b) Bank 2 und Bank 3 bei T = 430 K

Ergänzend zu den TOF-Neutronenmessungen wurden Neutronenstreuexperimente (Dänemark) einem Dreiachs-Diffraktometer in Ris¢ konstanter an mit Neutronenwellenlänge (2,0158 Å) durchgeführt. Hier sollten Intensitätsvergleiche an ausgewählten Reflexen, die relativ stark von einer Auslenkung der OH-Gruppe betroffen wären, zur Lösung des Auslenkungsproblems herangezogen werden. Zunächst wurden Diffraktogramm-Simulationen mit dem Programm Cerius² [36] angefertigt, um die Intensitätsverteilung der einzelnen Reflexe zu ermitteln und geeignete Reflexe auszuwählen. Die Tabelle 10 faßt die Intensitäten der einzelnen Reflexe (hier Modell 2a als Grundlage) für die verschiedenen Auslenkungswinkel zusammen.

Die Absorptionskante für natürliches Cadmium liegt bei einer Neutronenwellenlänge von ca. 0,48 Å (vgl. Abs. 2.2). Dadurch ist das Experiment stark eingeschränkt: Bei kleiner Wellenlänge ist die Absorption gering (eine Wellenlänge von < 0,33 Å wäre hierfür nötig), aber die Auflösung der Reflexe sehr schlecht, bei größerer Wellenlänge (z.B. ist am Neutronenreaktor in Ris¢ $\lambda \approx 2$ Å möglich) ist die Absorption hoch, jedoch die Auflösung relativ gut. So wurde ein Experiment mit einer Neutronenwellenlänge von 2,0158 Å durchgeführt, da bei dieser Wellenlänge die Absorption auf ein relativ erträgliches Maß abgesunken ist und die Auflösung genügend gut ist. Die Abbildung 17 zeigt das erhaltene Diffraktogramm.

Cadmiumhydroxidchlorid

Tabelle 10: Relative Intensitäten der Reflexe von Cd(OD)Cl im Bereich von $2\Theta = 20 \dots 70^{\circ}$ aus Simulationen mit $\lambda = 2,0158$ Å in Abhängigkeit vom OH-Auslenkungswinkel ϑ .

h k l	d / Å	2 \Omega / °
002	5,126	22,68
100	3,174	37,03
101	3,032	38,83
102	2,699	43,86
004	2,563	46,31
103	2,326	51,37
104	1,994	60,72
110	1,833	66,74
	,	,

Relative Intensitäten der h k l (1 0 2 \equiv 100%)								
$\vartheta/^{\circ}$	002	100	101	004	103	104	110	
0	0,99	8,58	29,54	5,78	57,30	11,13	88,19	
5	1,02	8,46	29,66	5,86	57,50	11,07	87,61	
10	1,09	8,09	30,03	613	58,00	10,95	85,84	
15	1,24	7,51	30,70	6,61	58,75	10,75	83,13	
20	1,45	6,76	31,73	7,33	59,69	10,51	79,78	
25	1,77	5,90	33,15	8,32	60,77	10,25	76,16	
30	2,22	4,98	34,96	9,69	61,91	10,01	72,53	
35	2,82	4,06	37,18	11,45	63,20	9,78	69,28	
38,3	3,33	3,48	38,85	12,85	64,13	9,64	67,43	





Abb. 17: Neutronendiffraktogramm von Cd(OD)Cl im Bereich von $2\Theta = 20 \dots 70^{\circ}$, die Reflexe der Cd(OD)Cl Probe sind mit einem "X" markiert, die bekannten Fremdreflexe durch ihr chemisches Symbol, die unbekannten Reflexe durch ein "?".

Das Diffraktogramm ist zum einen wegen des Absorptionsverhaltens des Cadmiums durch schwache Intensität der Reflexe, zum anderen durch Fremdreflexe geprägt, die ähnlich den Vanadiumreflexen bei den TOF-Messungen apparativ verursacht werden.8 So konnten Reflexe von Vanadium (Küvetten-Material) und Aluminium (Material des Meßkopfes) zugeordnet werden. Der intensitätsschwache Reflex der Probe bei 2 Θ gleich 22,68° ist nicht zu erkennen. Die Probenreflexe bei 2 Θ gleich 38.39°, 43.8° und 66.58° haben relativ gute, bei 20 gleich 37.18° und 46.38° nur sehr schwache Intensitäten. Die Reflexe bei 2 Θ gleich 51,3° und 60,28° sind durch Fremdreflexe überlagert. Bei 20 gleich 52,25° liegt ein Fremdreflex von Aluminium mit schwächerer Intensität als der Reflex der Probe. Ein sehr intensiver Fremdreflexe von Aluminium liegt bei 20 gleich 59,5°. Die kleine Schulter des starken Aluminiumreflexes bei niedrigerem 20-Wert (58,88°) kann als weiterer Fremdreflex interpretiert werden, der durch die V2A-Stahl-Halterung der Hohlküvette verursacht sein kann (Modell: Ni, fcc, a = 355,3 pm). Der Reflex von Vanadium liegt bei 20 gleich 56,08°, hat relativ schwache Intensität und stört wegen seiner separierten Lage die Auswertung nicht. Die drei Reflexe bei 20 gleich 29,89°, 41,3° und 63,49° haben in etwa die gleiche Intensität, können jedoch keinem Material- oder Probenreflex zugeordnet werden. Die integrierten Intensitäten wurden aus den Rohdaten mit dem Programm PEAKFIT [40] ermittelt. Die Abbildungen 18 (a) bis (e) zeigen die Anpassung der jeweiligen Reflexe mit Gaußfunktionen.

⁸ Eine Röntgenbeugungsuntersuchung der Probe nach der Neutronenmessung zeigte keine signifikanten Verunreinigungen an.



Abb. 18: Reflexprofilanpassung mit PEAKFIT (a) Reflexe 1 0 0 und 1 0 1, (b) Reflex 1 0 2 , (c) Reflex 1 1 0



Abb. 18: Reflexprofilanpassung mit PEAKFIT (d) Reflexe 1 0 3, (e) Reflex 1 0 4

Die aus den angepaßten Daten erhaltenen, integrierten und relativen Intensitäten sind in Tabelle 11 zusammengestellt. In Abbildung 19 sind die experimentell ermittelten, relativen Intensitäten mit den Intensitätsdaten aus den Simulationen aufgetragen.

h k l	Integr. I ^{Peakfit}	Rel. I ^{Peakfit}	R-Wert
100	71	9	0,988
101	642	84	0,988
102	762	100	0,995
103	591	78	0,985
104	100	13	0,984
110	565	74	0,990

Tabelle 11: Zusammenstellung integrierter und relativer Intensitäten und von Güteparametern für die jeweilige Anpassung aus der Analyse mit dem Programm PEAKFIT.



Abb. 19: Relative Reflexintensitäten aus Simulationen in Abhängigkeit vom Auslenkungswinkel der Hydroxidgruppe und Niveaulinien der Intensitäten aus experimentellen (h k l mit*) Neutronendaten

Wie in Abbildung 19 leicht zu erkennen ist, sind die experimentell ermittelten Intensitätsdaten von so schlechter Qualität, daß damit eine Unterscheidung der verschiedenen Modelle für die H-Position nicht möglich ist. Die experimentellen Intensitäten des relativ starken 1 0 1, des 1 0 4 und des 1 0 3 Reflexes, die

allerdings von Fremdreflexen überlagert sind, können überhaupt nicht mit den Intensitäten aus den Simulationen vereinbart werden. Der zweite relativ starke Reflex 1 1 0 hat eine Intensität, die einer OH-Auslenkung von 28° entspräche. Der schwache Reflex 1 0 0 hat eine Intensität, die eher für das Modell 1 (keine Auslenkung der OH-Gruppe) spricht.

Zusammenfassend läßt sich festhalten, daß weder die TOF-Neutronenmessungen, noch die konventionelle Neutronenbeugungsmethode mit konstanter Wellenlänge eine eindeutige Klärung über die Auslenkung der Hydroxidgruppe von der 3zähligen Drehachse geben. Die TOF-Messungen lassen den Schluß zu, daß eine Auslenkung nur im Bereich kleiner Winkel (um ca. 10°-15°) zu erwarten ist. Durch Kombination mit Raman-, NMR-spektroskopischen Methoden und quantenmechanischen Rechnungen soll dieses Bild weiter verfeinert werden.

Raman-Spektroskopie

Zur Untersuchung der Temperaturabhängigkeit der Vibrations- und Librations-Moden der Hyroxidgruppe wurden temperaturabhängige Ramanspektren von Cd(OH)Cl im Temperaturbereich von 10 bis 300 K aufgenommen (vgl. Abb. 20).



Abb. 20: Temperaturabhängige Ramanspektren von Cd(OH)Cl, Librations- und Vibrations-Moden

Alle Spektren sind durch starke Fluoreszens beeinflußt, so daß eine Untergrundkorrektur vor der Auswertung durchgeführt wurde. Dies hat natürlich eine größere Unsicherheit der ermittelten Schwingungen zur Folge, die bei den Interpretationen zu berücksichtigen ist. Als vernünftiger Fehler kann eine Unsicherheit von \pm 3 cm⁻¹ angenommen werden. Die Librations-Mode zeigt nur eine sehr geringe Abhängigkeit von der Temperatur. Die kleine Verschiebung zu höheren Wellenzahlen entspricht dem Verhalten von wasserstoffbrückengebundenen Molekülen, die lineare Wasserstoffbrückenbindungen ausbilden [55]. Die Differenz zwischen Raumtemperatur und 10 K ist aber noch im Bereich der abgeschätzten Fehlerbreite. Hinzu kommt die starke Verschmierung der Linienform mit zunehmender Temperatur, die eine exakte Ermittlung der Wellenzahl erschwert (eine Kurvenanpassung zur Ermittlung der Schwingungsfrequenzen ist zwar viel genauer, jedoch wegen der nötigen Untergrundkorrektur hier nicht vorgenommen worden).

Die Vibrations-Mode zeigt ebenfalls bei Temperaturerhöhung eine geringe Verschiebung, jedoch zu niedrigen Wellenzahlen, was dem Verhalten einer gewinkelten Wasserstoffbrückenbindung entspricht. Die Wellenzahlen liegen bei allen Temperaturen niedriger als die Wellenzahl des freien Hydroxidions ($v_{vib} = 3556 \text{ cm}^{-1}$ [78]). Die Orientierung an der Schwingung des freien Hydroxidions und der daraus resultierenden Einteilung von Hydroxiden mit wasserstoffbrückengebundenem Hydroxid ($v_{vib} < 3556 \text{ cm}^{-1}$) und Hydroxiden, die keine Wasserstoffbrückenbindung ausbilden ($v_{vib} \ge 3556 \text{ cm}^{-1}$), ist aber nur bei sehr starken Wasserstoffbrückenbindungen, d.h. sehr großen Verschiebungen zu niedrigen Wellenzahlen sinnvoll.

Hermansson [79] hat mit quantenmechanischen Ab Initio Rechnungen an Hydroxidverbindungen gezeigt, daß viele Einflußparameter auf die Verschiebung der OH-Vibration einwirken. Den wesentlichen Einfluß üben elektrostatische Kräfte aus, die auf der Sauerstoffseite durch Kationen oder H-Brückendonatoren entstehen, oder auf der Wasserstoffseite durch Anionen bzw. H-Brückenakzeptoren:

- Starke elektrostatische Felder erzeugen eine Verschiebung, die proportional zu -x² (x = Elektrisches Feld) ist, d.h. zunächst eine Verschiebung zu höheren Wellenzahlen, die erst bei sehr hohen Feldern wieder kleiner werden.
- Polarisation, die durch Kationeneinwirkung (synergetischer Effekt [80-82]) oder durch H-Brückenausbildung erzeugt wird, kann eine Verschiebung zu niedrigen Wellenzahlen bewirken.
- Ebenso die Polarisation durch ein Anion, das nicht an Wasserstoffbrückenbindungen beteiligt ist, kann zu niedrigen Wellenzahlen der OH-Vibration führen.

Da der Einfluß der verschiedenen Komponenten sehr stark vom jeweiligen System abhängt, ist bei kleinen Verschiebungen der OH-Vibration zu niedrigen Wellenzahlen nicht eindeutig auf wasserstoffbrückengebundenes Hydroxid zu schließen. Da auch die Temperaturabhängigkeiten dieser gegenläufigen Effekte nicht bekannt sind, sind auch temperaturabhängige schwingungsspektroskopische Messungen nicht eindeutig bezüglich der Ermittlung von Wasserstoffbrückenbindungen, wenn die Verschiebungen der OH-Vibration nur sehr gering sind.

²H-NMR-Spektroskopie

Zur Ermittlung von dynamischen Effekten, die durch eine rotierende Hydroxidgruppe im Cd(OH)Cl hervorgerufen werden könnten, wurden ²H-NMR-Spektren von Cd(OD)Cl bei den Temperaturen 298K, 350K, 370K, 390K und 410K angefertigt (zu den Temperaturangaben sei besonders auf Abs. 2.3 verwiesen).

Die Aufnahme der experimentellen Spektren (Abb. 21-25) ist stark durch lange T₁-Zeiten (> 300s) und große Quadrupolkopplungskonstanten ((255 kHz) geprägt. Die mit dem Spektrometer erzielbaren 90°-Pulszeiten von 3,5 µs sind für solch breite Spektren etwas zu lang, wie es die Simulationen weiter unten zeigen. Die exakte Ermittlung der T₁-Zeiten konnte wegen der knappen Meßzeiträume nicht durchgeführt werden. So wurde eine Akkumulationszeit von 900s gewählt, um Effekte eines nicht relaxierten Systems zu vermeiden. Da das Signal-Rausch-Verhältnis ebenfalls sehr klein ist, betrug die Meßzeit für jedes Spektrum fast vier Tage, um eine annähernd gute Qualität zu erhalten. Als Pulsprogramm diente das "Quadecho.pc" von der Fa. Bruker (vgl. Abs. 2.3). Die Verzögerungszeit nach dem zweiten 90°-Puls wurde so gewählt, daß das FID kurz vor der Echo-Spitze aufgenommen wurde. Durch anschließende "left-shift"-Korrektur konnte dann das gewünschte FID (vom Maximum des Echos) fouriertransformiert werden. Die erste Messung bei Raumtemperatur und die T₁-Zeitabschätzung von Cd(OD)Cl wurden von Herrn Dr. Jürgen Senker (Universität Bayreuth) durchgeführt (vgl. Abb. 21 (a)). Die anderen Spektren wurden am hauseigenen Bruker MSL Spektrometer aufgenommen.⁹ Nach der Aufnahme eines Spektrums bei 410 K wurde wieder auf Raumtemperatur abgekühlt und erneut ein Spektrum bei Raumtemperatur aufgenommen (vgl. Abb. 21 (b)).



Abb. 21: ²H-NMR-Spektrum von Cd(OD)Cl, T = 298 K

⁹ Das Signal, das zwischen den Pakedubletts der Quadrupolspektren erscheint, kann nur auf eingedrungenes Wasser zurückgeführt werden, das dann nach H-D-Austauschreaktion mit dem deuterierten Präparat ein Signal im ²H-Spektrum erzeugt. Die Asymmetrie in den Spektren vom eigenen Bruker Spektrometer ist durch die Asymmetrie des Frequenzfilters im Bruker Meßkopf gegeben. Eine Korrektur dieser Asymmetrie ist zwar manuell möglich, jedoch wegen der langen Meßzeiten für die Proben und den kurzen Meßzeiträumen hier nicht optimal durchgeführt worden.

¹⁰ Spektrum von Dr. J. Senker (Universität Bayreuth).





Die Quadrupolspektren haben für alle Temperaturen eine nahezu identische Form, so daß keine Dynamik der Hydroxidgruppe anzunehmen ist. Die QCC-Werte für die jeweilige Temperatur wurden mittels der Frequenzdifferenz der beiden Pake-Spitzen unter Vernachlässigung der Asymmetrie im Spektrum ermittelt (vgl. Anhang II). Wird stattdessen eine statische Quadrupolkopplungskonstante von 260 kHz angenommen, so variiert die Asymmetrie von 0,02 bei Raumtemperatur bis zu 0,04 bei 410 K. Der Einfluß der Temperatur läßt also keine große Veränderung im dynamischen Verhalten der Hydroxidgruppe erkennen.

Es bleibt die Frage offen, wie empfindlich die Deuterium-NMR-Spektroskopie bezüglich des Auslenkungswinkels der OH-Gruppe mit einer verbundenen Rotation ist. Hierzu wurden mit dem Programm MXQET [54] Simulationspektren berechnet. Der ²H-Kern im Deutero-oxidion hat eine Quadrupolwechselwirkung, die klein gegenüber der Zeeman-Wechselwirkung ist. Durch die starke kovalente Bindung zum Sauerstoff kann der Quadrupolwechselwirkungstensor demnach als axialsymmetrisch angesehen werden. So kann auf einfache Art das Quadrupolspektrum simuliert werden (vgl. Anhang II.3 und [54]). Ein Wechselwirkungstensor (repräsentiert u.a. durch die QCC vgl. Tabelle 12) wird

entsprechend der OH-Position im Cluster gegenüber der Magnetfeldachse ausgelenkt. Durch Euler-Transformation wird das Koordinatensystem des Moleküls in das Koordinatensystem des Wechselwirkungstensors überführt. Das typische NMR-Zeitfenster für Hydroxidsysteme liegt bei 103 ... 107 Hz [83]. Die simulierten Spektren für die verschiedenen Rotationsmodelle, Auslenkungswinkel und Geschwindigkeiten zeigen die Abbildungen 26-30.

Tabelle 12 gibt eine Übersicht über die wichtigsten Parameter, die in die MXQET-Rechnungen eingehen.

	-
Statische Quadrupolkopplungskonstante QCC	260 kHz
Asymmetrieparameter η	0
Verzögerungszeit	20 µs
Pulslänge	3,5 µs
Punkte pro Spektrum	1024
"Dipolar Broadening"	1 kHz
Eulerwinkel für Transformation	α, β, γ je nach Auslenkungsmodell
Sprungmodell für die OH-Bewegung	3 Flop, 6 Flop, 6 Flop NN^{\ddagger}
NMR Zeitfenster	$10^3 - 10^7 { m ~Hz}$

Tabelle 12: Übersicht über die Parameter, die in die MXQET-Simulationen eingehen

[‡]NN = nur nächste Nachbarsprünge



Abb. 26: MXQET Simulationsspektren für 5° Auslenkung (Frequenz in kHz)



Abb. 27 : MXQET Simulationsspektren für 10° Auslenkung (Frequenz in kHz)



Abb. 28 : MXQET Simulationsspektren für 15° Auslenkung (Frequenz in kHz)



Abb. 29 : MXQET Simulationsspektren für 25° Auslenkung (Frequenz in kHz)



Abb. 30 : MXQET Simulationsspektren für 35° Auslenkung (Frequenz in kHz)

Die leichte Ausbeulung zwischen den Spitzen in den simulierten Pake-Spektren bei niedrigen Geschwindigkeiten weicht von der typischen Form eines Quadrupolspektrums etwas ab (siehe auch Anhang II.3). Dies ist auf die zu lange $\pi/2$ -Pulszeit (3,5 µs) für derart breite Spektren zurückzuführen. Abbildung 31 zeigt am Beispiel des Quadrupolspektrums, das das Strukturmodell mit der OH-Gruppe entlang der 3-zähligen Achse zur Grundlage hat, daß eine kürzere $\pi/2$ -Pulszeit (2,5 µs) zu der typischen Form für Quadrupolspektren führt. Es ist aber in den Simulationen die längere $\pi/2$ -Pulszeit gewählt worden, um einen besseren Vergleich mit den experimentellen Spektren ziehen zu können. Diese sind wegen der geringen Leistungsfähigkeit des MSL Spektrometers auf eine $\pi/2$ -Pulszeit von 3,5 µs begrenzt.



Abb. 31: (a)Quadrupolspektrum für Modell 1 mit 2,5 μ s $\pi/2$ -Pulszeit (b)Quadrupolspektrum für Modell 1 mit 3,5 μ s $\pi/2$ -Pulszeit

Die Simulationen zeigen, daß erst ab einem Auslenkungswinkel von größer 15° eine erkennbare Struktur in den Quadrupolspektren auftritt. Da die experimentellen Spektren bei allen Temperaturen keine Strukturen aufweisen, sind neben der plausiblen Lösung – OH-Gruppe ist nicht ausgelenkt – auch die Möglichkeiten einer Auslenkung kleiner 15° oder bei höherer Auslenkung sehr langsamer Rotationsgeschwindigkeiten nicht auszuschließen. Bei einer Auslenkung kleiner 15° wäre kein experimenteller Zugang mit der ²H-NMR-Spektroskopie möglich. Da die Messungen für ein Spektrum fast vier Tage umfassen, ist auch eine weitere Temperaturerhöhung kaum zu erreichen, denn der im Experiment benötigte Magnet wird stark gekühlt und darf eine gewisse Temperatur nicht überschreiten (dies wäre wegen des Wärmeaustausches zwischen beheiztem Meßkopf und dem Magneten über eine so lange Meßdauer nicht mehr gewährleistet). So ließe sich auch letztere Möglichkeit nicht mit konventionellen NMR-Methoden erfassen.

Quantenmechanische Rechnungen

Zur Betrachtung des energetischen Verlaufs einer möglichen Rotation der OH-Gruppe und zur Analyse der lokalen Bindungsverhältnisse wurden quantenmechanische Ab Initio Rechnungen an Clustermolekülen durchgeführt. Es wurden das freie Hydroxidion sowie Clusterionen, die der kristallographischen Umgebung der OH-Gruppe entsprechen, zu den Rechnungen herangezogen.

Das freie Hydroxidion wurde bereits von Hermansson [79] mit quantenmechanischen Methoden berechnet. Um Vergleiche zur Hydroxidgruppe in den Clusterionen ziehen zu können, wurden ebenfalls Rechnungen am freien Hydroxid vorgenommen. So liegt ein Satz von Berechnungen an freiem und gebundenem Hydroxid vor, der auf ähnlichem theoretischen Niveau basiert.

Von OH⁻ wurden Schwingungsfrequenzen mit verschiedenen Basis-Sätzen und unterschiedlichen theoretischen Niveaus berechnet, die als Grundlage optimierte Molekülstrukturen des jeweiligen Basis-Satzes haben.¹¹ So kann der Einfluß der Basis-Sätze auf die erhaltenen Ergebnisse sehr gut abgeschätzt werden. Die Simulationen am Hydroxidion sind mit einer C_{4v} Symmetrie-Vorgabe (höchstmögliche Symmetrie für C_{∞v} Punktgruppe in GAMESS [68]) berechnet worden. Die Tabelle 13 faßt die Ergebnisse der Rechnungen kurz zusammen.

Basis-Satz	Methode	$r_{opti}(O-H) / pm$	$v_{\rm vib}$ / cm ⁻¹
PM3 [84-86]	semiempirisch	94,1	3891
SBK [87-88]	Pseudopotential	98,8	3597
3-21G [89-90]	RHF	102,9	2923
3-21G**	RHF	98,7	3291
3-21G**	MP2	99,4	3219
6-31G [91-92]	RHF	98,1	3472
6-31G**	RHF	95,8	3827
6-31G**	MP2	97,4	3664
6-311G [93]	RHF	97,3	3525
6-311G**	RHF	95,3	3838
6-311G**	MP2	96,9	3647

Tabelle 13: Ab Initio Rechnungen am Hydroxidion

¹¹ Eine Berechnung der Hessian-Matrix (d.h. Berechnung der Kraftkonstantenmatrix) sollte an geometrieoptimierten Molekülen (Energieminimum der Potential-Hyperfläche) durchgeführt werden, da nur dort garantiert ist, daß $F = \frac{\partial E}{\partial x} = 0$ und somit alle Elemente der Kraftkonstantenmatrix $k = \frac{\partial^2 E}{\partial x^2} > 0$ positive, physikalisch sinnvolle Werte annehmen. Dies ist ja auch die Bedingung für ein Minimum auf der Potentialfläche, vgl. Anhang I.

Zum Vergleich hat Hermansson [79] mit einem erweiterten Basis-Satz auf MP4-HF-Niveau ein O-H-Gleichgewichtsabstand von 96,9 pm und eine Schwingungsfrequenz von 3562 cm⁻¹ erhalten. Aus Rotationsspektren des freien Hydroxidions sind die O-H-Vibration bei 3556 cm⁻¹ und ein O-H-Bindungsabstand von 96,4 pm experimentell ermittelt worden [78].



Abb. 32: Startgeometrie des Clusters [Cl₃Cd₃OHCl₃]⁻

Als Clusterion wurde aus der Einkristallstruktur von Cd(OH)Cl (vgl. Abb. 9(b)) die Umgebung des Sauerstoffatoms mit einem Radius $r \le 350$ pm ausgewählt. Um nun eine energetisch günstige Position des Wasserstoffatoms zu berechnen, wurde eine Geometrieoptimierung an diesem Clusterion durchgeführt. Da eine Optimierung des gesamten Clusters zu einem Auseinanderbrechen der molekularen Struktur führt, wie sie in der Kristallstruktur vorliegt, wurde eine Optimierung mit Einschränkung vorgenommen: Nur die Koordinaten des Wasserstoffatoms wurden freigegeben. Als Startgeometrie (vgl. Abb. 32) wurde der Wasserstoff in einem Abstand von 97 pm vom Sauerstoff direkt auf ein Chlorid der nächsten Schicht ausgerichtet. Es wurden keine Symmetrievorgaben (C 1) für den Cluster vorgegeben. Simulationen wurden mit verschiedenen Methoden und Basis-Sätzen mit den Programmen GAMESS [68] und GAUSSIAN [69] angefertigt. Die Ergebnisse sind in Tabelle 14 zusammengefaßt. Unabhängig von Methode und Basis-Satz ist aber bei allen Optimierungen die Ausrichtung der O-H-Gruppe entlang der 3-zähligen Drehachse (Modell 1) die energetisch bevorzugte Position.

Basis-Satz	Methode	Punktgruppe nach Optimierung	$r_{_{opti}}$ / pm	$a_{opti}(Cd-O-H) \ / \ ^{\circ}$
PM3 [†]	semiempirisch	C_{3v}	97,3	110
\mathbf{SBK}^{\dagger}	Pseudopotential	C_{3v}	99,1	110
3-21G [†]	RHF	C_{3v}	99,3	110
3-21G** [†]	RHF	C_{3v}	96,5	110
3-21G** [‡]	MP2	C_{3v}	97,9	110

Tabelle 14: Zusammenfassung der Geometrieoptimierungen an $[Cl_3Cd_3OHCl_3]^-$ mit GAMESS[†] und GAUSSIAN[‡]

Da die Geometrieoptimierungen nur sehr wenig Informationen über die unterschiedlichen Energien der möglichen Positionen des Wasserstoffatoms geben, wurde eine Energiehyperfläche für eine Rotation der Hydroxidgruppe berechnet. Bei dieser Rotationsbewegung um die 3-zählige Drehachse bewegt sich das H-Atom auf einer Oberfläche ($\phi = 0^{\circ} \dots 360^{\circ}$), die durch den Auslenkwinkel ϑ beschränkt wird (vgl. Abb. 33). Für die Berechnung der Energiehyperfläche wurden nun an ausgewählten Punkten (vgl. Tabelle 15) auf dieser Oberfläche Geometrieoptimierungen mit GAMESS durchgeführt. An jedem Punkt auf der Hyperfläche wurden der O-H-Bindungsabstand optimiert und die Gesamtenergie des Clusters bestimmt. Das Ergebnis ist eine ausrelaxierte Potentialenergiefläche ("Relaxed Potential Energy Surface"). Diese RPES wurde zusätzlich mit Simulationen verglichen, die auf single-point-Berechnungen mit einem konstanten Abstand r(O-H) = 97 pm basieren. Aus Symmetriegründen läßt sich die Berechnung der gesamten Energiehyperfläche (360° auf dem φ -Kreis) auf einen 60° Auschnitt (dies entspricht einem H-Atom-Dreieck in Abb. 33) beschränken.



Abb. 33: Rotationsfläche für die mögliche Hydroxidrotation um die 3-zählige Drehachse

Das Sauerstoffatom wurde in den Ursprung des Molekül-Koordinatensystems gelegt. Das Kugelkoordinatensystem, das durch den Auslenkungswinkel ϑ sowie den Rotationswinkel φ gegeben wird, wurde zuvor mit der Euler-Transformation (0 0 30°) in das Molekülkoordinatensystem gedreht, d.h. der Winkel φ wurde im Bereich von 30° bis 90° variiert. Die Umrechnung der Kugelkoordinaten in kartesische Koordinaten erfolgte mit einem Kugelradius von 97 pm, der dem O-H-Abstand aus Berechnungen [79] sowie experimentellen Messungen [78] an der freien Hydroxidgruppe entspricht.

Das aus den kartesischen Koordinaten erhaltene Punktenetz in der xy-Ebene zeigt Abb. 34. Alle Punkte sind durch eine Delaunay-Triangulation miteinander verbunden.



Abb. 34: Punktenetz der xy-Ebene im kartesischen Koordinatensystem

Tabelle 15.	Koorumaten		Fulkte ful ul	e OII-Rotation
Punkt-Nr.	ϑ / \circ	φ/°	x / Â	y / Â
1	0	0	0.0000	0.0000
2	5	Ő	0.0733	0.0423
3	10	0	0.1459	0.0843
1	15	0	0,1455	0,0045
5	20	0	0,2175	0,1250
5	20	0	0,2875	0,1000
0 7	23	0	0,3332	0,2031
/	50 25	0	0,4202	0,2420
8	33 28 2	0	0,4821	0,2783
9	38,3	0	0,5209	0,3007
10	5	10	0,0648	0,0544
11	10	10	0,1291	0,1083
12	15	10	0,1924	0,1615
13	20	10	0,2543	0,2134
14	25	10	0,3142	0,2636
15	30	10	0,3717	0,3119
16	35	10	0,4264	0,3578
17	38,3	10	0,4608	0,3866
18	5	20	0,0544	0,0648
19	10	20	0,1083	0,1291
20	15	20	0,1615	0,1924
21	20	20	0,2134	0,2543
22	25	20	0,2636	0,3142
23	30	20	0,3119	0,3717
24	35	20	0,3578	0,4264
25	38,3	20	0,3866	0,4608
26	5	30	0,0423	0,0733
27	10	30	0,0843	0,1459
28	15	30	0,1256	0,2175
29	20	30	0,1660	0,2875
30	25	30	0,2051	0,3552
31	30	30	0,2426	0,4202
32	35	30	0,2783	0,4821
33	38,3	30	0,3007	0,5209
34	5	40	0,0289	0,0795
35	10	40	0,0576	0,1584
36	15	40	0.0859	0,2360
37	20	40	0,1135	0.3119
38	25	40	0.1403	0.3854
39	30	40	0.1660	0.4560
40	35	40	0.1904	0.5231
41	38.3	40	0.2057	0.5652
42	5	50	0.0147	0.0833
43	10	50	0.0293	0.1660
44	15	50	0.0436	0.2474
45	20	50	0,0576	0.3269
46	25 25	50	0.0712	0.4039
47	30	50	0.0843	0 4779
48	35	50	0,0013	0,5482
40	38.3	50	0,1044	0,5402
50	5	60	0,1044	0.0846
50	10	60	0,0000	0 1685
57	15	60	0,0000	0,1005
52	15 20	60	0,0000	0.2210
55	20	60	0,0000	0,3319
J4 55	23 30	60	0,0000	0,4102
55 56	30 25	60	0,0000	0,4033
50 57	20 2	60	0,0000	0,5507
57	30,3	00	0,0000	0,0015

 Tabelle 15:
 Koordinaten der einzelnen Punkte für die OH-Rotation

 Tabelle 16:
 Werte der optimierten O-H-Abstände und der Gesamtenergie der relaxierten PES auf RHF / 3-21G Niveau

Punkt-Nr	r / Å	E / Hartree	$\Delta E / (kJ/mol)$
1	0,9925	-19139,8015463735	0,0
2	0,9924	-19139,8009402481	1,6
3	0,9921	-19139,7991318081	6,3
4	0,9916	-19139,7961310037	14,2
5	0,9907	-19139,7919629534	25,2
6	0,9895	-19139,7866814619	39,0
7	0,9879	-19139,7803531332	55,6
8	0,9859	-19139,7730634264	74,8
9	0,9845	-19139,7677894910	88,6
10	0,9924	-19139,8009404586	1,6
11	0,9922	-19139,7991303155	6,3
12	0,9916	-19139,7961238634	14,2
13	0,9908	-19139,7919476244	25,2
14	0,9895	-19139,7866479659	39,1
15	0,9879	-19139,7802809112	55,8
16	0,9860	-19139,7729371374	75,1
17	0,9845	-19139,7676051683	89,1
18	0,9924	-19139,8009400297	1,6
19	0,9922	-19139,7991264448	6,4
20	0,9917	-19139,7961088776	14,3
21	0,9909	-19139,7919055028	25,3
22	0,9897	-19139,7865510046	39,4
23	0,9881	-19139,7800856517	56,3
24	0,9861	-19139,7725823793	76,0
25	0,9845	-19139,7671011203	90,4
26	0,9924	-19139,8009391160	1,6
27	0,9922	-19139,7991214166	6,4
28	0,9918	-19139,7960897361	14,3
29	0,9911	-19139,7918473968	25,5
30	0,9900	-19139,7864157159	39,7
31	0,9884	-19139,7798178438	57,0
32	0,9863	-19139,7720872066	77,3
33	0,9846	-19139,7664015371	92,3
34	0,9924	-19139,8009390978	1,6
35	0,9922	-19139,7991148769	6,4
36	0,9919	-19139,7960696396	14,4
37	0,9912	-19139,7917932739	25,6
38	0,9902	-19139,7862824946	40,1
39	0,9886	-19139,7795396694	57,8
40	0,9864	-19139,7715840181	78,7
41	0,9845	-19139,7656815905	94,2
42	0,9924	-19139,8009386966	1,6
43	0,9923	-19139,7991105324	6,4
44	0,9919	-19139,7960517713	14,4
45	0,9914	-19139,7917491714	25,7
46	0,9904	-19139,7861842365	40,3
47	0,9888	-19139,7793370643	58,3
48	0,9865	-19139,7712107753	79,6
49	0,9845	-19139,7651377407	95,6
50	0,9924	-19139,8009377603	1,6
51	0,9923	-19139,7991109421	6,4
52	0,9920	-19139,7960467005	14,4
53	0,9914	-19139,/91/354916	25,8
54	0,9904	-19139,7861429755	40,4
55	0,9889	-19139,7792607938	58,5
56	0,9866	-19139,7710691952	80,0
57	0,9845	-19139,7649411866	96,1
Die Gesamtenergie wird in Hartree angegeben, und ihr absoluter Wert ist abhängig vom jeweiligen Basis-Satz. Die Umrechnung in SI-Einheiten der Energie erfolgt nach der Gleichung [94]:

1 Hartree =
$$4,36\cdot10^{-18}$$
 J = 27,212 eV = 627,1 kcal / mol = 2625,4 kJ/mol (7)

Um einen besseren Überblick über die Energiewerte zu gewinnen, wurde eine Energiedifferenz ΔE eingeführt, die definiert ist als:

$$\Delta \mathbf{E} = \mathbf{E}_{\vartheta, \varphi} - \mathbf{E}_{\vartheta=0, \varphi=0} \tag{8}$$

Die Tabelle 16 faßt die Energiewerte und O-H-Abstände für die einzelnen Punkte der relaxierten PES für ein Beispiel zusammen. Alle Rechnungen in diesem Beispiel wurden mit einem 3-21G Basis-Satz für alle Atome auf RHF-Niveau durchgeführt. Die Abbildungen 35 und 36 zeigen die Energiehyperfläche in verschiedenen Auftragungen für den tabellierten Basis-Satz.



Abb. 35: Punktdarstellung der Energiehyperfläche für den 60° Ausschnitt



Abb. 36: Gesamte PES für die OH-Rotation

Das qualitative Bild der Hyperfläche ist unabhängig von der Wahl des Basis-Satzes und von einem relaxierten oder fixen OH-Bindungsabstand. In den 2-dimensionalen Schnitten (Abb. 37 bis 39) läßt sich erkennen, daß die Energie quadratisch mit zunehmendem Auslenkungswinkel ϑ und periodisch (Sinusfunktion) mit dem Rotationswinkel φ verläuft.



Abb. 37: Auslenkung um den Winkel ϑ , mit $\varphi = 0^{\circ}$ (entspricht Ausrichtung zwischen zwei Chloriden)



Abb. 38: Auslenkung um den Winkel ϑ , mit $\varphi = 60^{\circ}$ (entspricht Ausrichtung direkt auf ein Chlorid)



Abb. 39: Rotation um den Winkel φ , mit $\vartheta = 38,3^{\circ}$

Die absoluten Energiewerte ΔE für jeden Punkt sind jedoch sehr stark abhängig vom verwendeten Basis-Satz und der Methode für die HF-Rechnung (vgl. Anhang I). Tabelle 17 zeigt für verschiedene Basis-Sätze und Methoden eine Übersicht über die Energiewerte an speziellen Punkten der Hyperfläche (Punkt 9 mit $\vartheta = 38,3^{\circ}$; $\varphi =$ 0°, Punkt 57 mit $\vartheta = 38,3^{\circ}$; $\varphi = 60^{\circ}$ und die Differenz $\delta = \Delta E$ (Punkt 9)- ΔE (Punkt 57), vgl. Abb. 34).

Basis-Satz	$\frac{\Delta E_{\vartheta = 38,3^{\circ} \phi = 0^{\circ}}}{(kJ/mol)} /$	$\frac{\Delta E_{\vartheta = 38,3^{\circ} \varphi = 60^{\circ}}}{(kJ/mol)}$	δ/(kJ/mol)
1	52,1	53,4	-1,3
2	88,6	96,1	-7,5
3 ¹²	88,5	95,3	-6,8
4	71,7	81,8	-10,1
5	83,4	92,7	-9,3

Tabelle 17: ∆E für die verschiedenen Basis-Sätze und Methoden

- Basis-Satz 1 = PM3, semiempirisch für alle Atome [84-86], RPES
- Basis-Satz 2 = 3-21G für alle Atome [65, 89-90], RHF, RPES
- Basis-Satz **3** = 3-21G für alle Atome [65, 89-90], RHF, Berechnung der Potentialenergiefläche mit konstantem O-H-Bindungsabstand von 97 pm, Werte für 38,3° aus Anpassungskurve berechnet
- Basis-Satz 4 = Quasirelativistisches Elektronenrumpfpotential mit (8s7p6d)/[6s5p3d] GTO Valenz-Basis-Satz (20 Valenz-Elektronen) für Cadmium [95], 3-21G* für Chlor [90], 6-311G** für Sauerstoff und Wasserstoff [93], RHF, Berechnung der Potentialenergiefläche mit konstantem O-H-Bindungsabstand von 97 pm, Werte für 38,3° aus Anpassungskurve berechnet
- Basis-Satz 5 = Quasirelativistisches Elektronenrumpfpotential mit (8s7p6d)/[6s5p3d] GTO Valenz-Basis-Satz (20 Valenz-Elektronen) für Cadmium [95], 3-21G für Chlor [90], 6-311G für Sauerstoff und Wasserstoff [93], RHF MP2, Berechnung der Potentialenergiefläche mit konstantem O-H-Bindungsabstand von 97 pm, Werte für 38,3° aus Anpassungskurve berechnet

Die Abstandswerte für die ausrelaxierten O-H-Bindungsabstände variieren nur sehr wenig. Die Hyperfläche der Abstandsverteilung für die gesamte Rotationsfläche zeigen die Abbildungen 40 und 41. Bei Auslenkung wird der O-H-Bindungsabstand mit dem Auslenkungswinkel ϑ geringfügig kürzer (bis zu 0,8 pm), was sicherlich durch die Verkürzung des OH-Cl-Abstandes und die damit verbundene stärkere Abstoßung zwischen den beiden Anionen hervorgerufen wird. Mit dem Rotationswinkel φ ist keine Änderung des OH-Bindungsabstandes festzustellen.

¹² Die Energiedifferenzen zwischen den Werten für die relaxierte PES und die PES mit konstantem O-H-Bindungsabstand auf 3-21G/RHF Niveau sind im gleichen Größenbereich, jedoch ist der absolute Wert der Gesamtenergie bei der relaxierten PES um ca. 0,0363 Hartree = 95,3 kJ/mol kleiner!



Abb. 40: Abstandsverteilung für 60°-Ausschnitt der Hyperfläche



Abb. 41: Abstandsverteilung auf der gesamten Hyperfläche

Die 2-dimensionalen Schnitte zeigen für die Auslenkungen um den Winkel ϑ eine Verteilung, die sich mit einer Funktion dritten Grades anpassen läßt (vgl. Abb. 42 und 43). Für die Rotationsbewegung um den Winkel φ zeigt sich ein konstanter Abstand (vgl. Abb. 44).



Abb. 42: Abstandsverteilung für Auslenkung um den Winkel ϑ , mit $\varphi = 0^{\circ}$ (entspricht Ausrichtung zwischen zwei Chloridionen)



Abb. 43: Abstandsverteilung für Auslenkung um den Winkel ϑ , mit $\varphi = 60^{\circ}$ (entspricht Ausrichtung direkt auf ein Chloridion)



Abb. 44: Abstandsverteilung für Rotation um den Winkel φ , mit $\vartheta = 38,3^{\circ}$

Die Abstandswerte für die energetisch günstigste Position, O-H-Bindung entlang der 3-zähligen Achse, bei der relaxierten Potentialenergiefläche sind vergleichbar mit Werten, die aus simulierten Energieverläufen mit manuell eingestelltem O-H-Bindungsabstand angepaßt werden. Abbildung 45 zeigt ein Beispiel für diesen Fit. Als Grundlage liegt hier eine Rechnung auf RHF-Niveau mit QRECP-Basis und (8s7p6d)/[6s5p3d] GTO Valenz-Basis-Satz (20 Valenz-Elektronen) für Cd [95], 3-21G für Chlorid [90] und 6-311G für O und H [93] vor.



Abb. 45 Fit des optimalen O-H-Bindungsabstandes aus Energiesimulation mit manueller Variation von r(O-H)

Tabelle 18 faßt die Daten der optimierten O-H-Bindungsabstände für die energetisch günstigste Position für verschiedene Basis-Sätze zusammen.

Tabelle 18: Daten der optimierten O-H-Bindungsabstände für verschiedene Basis-
Sätze/Methoden für die energetisch günstigste Position mit C_{3v} -Symmetrie

Basis-Satz	r _{opti} / pm
PM3, semiempirisch für alle Atome, relaxierte Potentialenergiefläche	97,3
3-21G für alle Atome, RHF, relaxierte Potentialenergiefläche	99,2
3-21G für Cd und Cl, 6-311G für H und O, RHF, Anpassung des optimalen r(O-H) aus angepaßtem Energieverlauf	97,3
Quasirelativistisches Elektronenrumpfpotential und (8s7p6d)/[6s5p3d] GTO Valenz-Basis-Satz (20 Valenz- Elektronen) für Cd, 3-21G für Cl, 6-311G für O und H, RHF, Anpassung des optimalen r(O-H) aus angepaßtem Energieverlauf	97,4

Die Geometrieoptimierungen des Clusterions sowie die Energiehyperflächen-Berechnungen zeigen alle die Position der Hydroxidgruppe entlang der 3-zähligen Achse (C_{3v} Symmetrie) als energetisch günstigste Anordnung.

Vergleich zu den optimierten O-H-Bindungsabständen der Im freien Hydroxidgruppe sind bei den Ab Initio Berechnungen die O-H-Abstände im Clusterion kürzer (Vergleich zwischen Berechnungen mit gleichem Basis-Satz und gleicher Methode vgl. Tabellen 13 und 14). Der Trend in den Ab Initio Berechnungen mit Variation des Basis-Satzes bzw. der Methode ist bei dem freien Hydroxid und dem Clusterion gleich: Die 3-21G Basis liefert längere O-H-Abstände 3-21G** Werte mit Basis, und die Berücksichtigung als die der Elektronenkorrelation (einfacher Störungsansatz MP2) liegen zwischen diesen beiden, aber in der Nähe des Wertes mit größerer Basis. Da die Abstandswerte des freien Hydroxids bei weiterer Erhöhung des Basis-Satzes sehr nahe an den experimentellen Wert rücken, ist dieser Trend auch beim Clusterion anzunehmen, jedoch wegen begrenzter Rechen- und Speicherkapazitäten für das gesamte Clusterion hier nicht aufzuzeigen. Hinzu kommt das Problem, daß für Cadmium eine größere All-Elektronen-(AE)-GTO-Basis als 3-21G nicht vorhanden ist. Die Geometrieoptimierungen mit Beschränkung sind aber nur für interne Koordinaten möglich, die wiederum einen gemeinsamen Basis-Satz für alle Atome benötigen.

Die Entwicklung der O-H-Abstände in den Geometrieoptimierungen des freien Hydroxidions mit den verschiedenen Basis-Sätzen legt also nahe, daß der O-H-Abstand im gebundenen Hydroxid etwas unterhalb der mit der 3-21G** Basis erreichten 96,5 pm liegen muß. Ein Wert um 95 pm scheint für den O-H-Abstand realistisch zu sein, was sich auch mit den Verfeinerungen der Neutronendaten vereinbaren läßt (je nach Modell liegt der Abstand dort bei 94(1) pm bzw. 95(1) pm). Der semiempirisch berechnete O-H-Bindungsabstand des freien Hydroxidions liegt deutlich unterhalb des experimentell ermittelten Wertes, jedoch für das Clusterion liegt dieser Wert etwas über dem realistisch einzuschätzenden Bereich. Diese Streuung der Ergebnisse macht die Schwäche der semiempirischen Methode gegenüber den Ab Initio Methoden deutlich (siehe auch Anhang I).

Bei der Abstandsverteilung auf der relaxierten Rotations-Hyperfläche liegen die Abstände sehr nahe beieinander (vgl . Tabelle 16). Der Absolutwert des O-H-Abstandes im Clusterion in C_{3v} Symmetrie liegt für den 3-21G Basis-Satz (vgl. Tabellen 13 und 14) etwas unterhalb des Abstandes für das freie Hydroxidion mit derselben Basis und ist gleich dem Wert aus der Geometrieoptimierung. Bei einer Erhöhung der Basis der Hydroxidgruppe ist schon zu erkennen, daß der O-H-Abstand (vgl. Tabelle 18) mit wachsender Basis kürzer wird.

Die Berechnung der Energie-Hyperfläche macht deutlich, daß die Auslenkung der OH-Gruppe von der Position entlang der 3-zähligen Achse mit einer sehr großen Energie verbunden ist. Der absolute Wert von ca. 95 kJ/mol, der mit einfachen Basis-Sätzen berechnet wurde, ist aber als zu hoch anzunehmen. Schon kleine Vergrößerungen der Basis-Sätze führen zu einer drastischen Erniedrigung der Energiedifferenzen (vgl. Tabelle 17: z.B. eine Differenz von 17 kJ/mol zwischen Basis 2 und Basis 4 entspricht fast 20% Erniedrigung). Eine Ausweitung der Basis-Sätze und Methoden würde zu einem Grenzwert führen, der deutlich unter den 95 kJ/mol liegt. Allerdings sind die Rechenkapazitäten schon sehr stark mit diesen Basis-Sätzen beansprucht worden. Der Energiewert (um die 53 kJ/mol) aus den semiempirischen Berechnungen scheint eher in realistischer Größenordnung zu liegen.

Die Position der OH-Gruppe zwischen zwei Cloriden ist energetisch etwas günstiger als die direkte Ausrichtung auf ein Chlorid (vgl. Tabelle 17: δ -Werte von - 1,3 ... -10,1 kJ/mol).

Die Betrachtung auf der Molekülorbitalebene soll im folgenden Abschnitt die energetischen Aspekte verständlicher machen.

Um einen Einblick in die Bindungsverhältnisse im Cd(OH)Cl zu gewinnen, wurden Berechnungen der lokalisierten Molekülorbitale (LMOs), der Elektronendichten und der Elektronen-Lokalisierungsfunktion (ELF) vorgenommen. Alle Rechnungen wurden mit einem 3-21G Basis-Satz für alle Atome des Clusters auf RHF Niveau durchgeführt. Die Lokalisierung der Molekülorbitale erfolgte nach der Methode von Edmiston und Ruedenberg [66] (näheres hierzu in Anhang I). Es wurde die energetisch günstigste Position, d.h. die Hydroxidgruppe lag entlang der 3-zähligen Achse, mit einem O-H-Bindungsabstand von 97 pm gewählt. Die Abbildungen 46(a) bis (c) zeigen die lokalisierten Molekülorbitale am Sauerstoffatom der Hydroxidgruppe, die den freien Elektronenpaaren des Sauerstoffatoms zugerodnet werden können, sowie das Elektronenpaar entlang der O-H-Bindungsachse. Die drei LMOs entlang der Cd-O-Bindungsachse haben auch nahezu das gleiche Energieniveau, das LMO entlang der O-H-σ-Bindung ist energetisch etwas günstiger.



Abb. 46 (a): LMO entlang der Cd-O-Bindungsachse für $[Cl_3Cd_3OHCl_3]^{\text{-}},\ 3\text{-}21G$ / RHF, $C_{3\nu}$ Symmetrie



Abb. 46 (b): Aufsicht auf die 3 LMOs, die den freien Elektronenpaaren der Hydroxidgruppe zugeordnet werden können



Abb. 46 (c): LMO entlang der O-H-Bindungsachse

Die Abbildung 47 zeigt die Elektronendichte, die sich aus der Hartree-Fock-Rechnung ergibt. In (a) wird die 2-dimensionale Elektronendichte in der O-Cd-Ebene des Moleküls, in (b) eine 3-dimensionale Isofläche der Elektronendichte gezeigt.



Abb. 47: 2d- und 3d-Elektronendichte vom $[Cl_3Cd_3OHCl_3]$ -Cluster, 3-21G / RHF, C_{3v} Symmetrie

Elektronen-Lokalisierungs-Funktion gibt ein qualitatives Bild der Die Elektronenpaarverteilung wieder (vgl. Anhang I), die dem chemischen Verständnis über die Elektronenverteilung in molekularen Verbindungen sehr nahe kommt [67]. Dennoch ist die Interpretation der erhaltenen Bilder nicht immer einfach. Um diese zu erleichtern, sind in den Abbildungen 48 und 49 den Bildern des Clusters die entsprechenden Bilder des freien Hydroxidions gegenübergestellt. Abbildung 48 zeigt die Isofläche für ELF = 0.8 und die Abbildung 49 einen Längsschnitt entlang der höchstzähligen Drehachse. Abbildung 50 (a) zeigt die Isofläche für ELF = 0.6des Clusters, die die Position der Cadmiumatome hervorhebt. Abbildung 50 (b) zeigt einen Querschnitt durch den Cluster in Höhe des Sauerstoffatoms, was die starke Polarisierung des Sauerstoffatoms durch die angrenzenden Cadmiumatome deutlich macht.



Abb. 48: ELF-Isofläche für (a) $[Cl_3Cd_3OHCl_3]^-$ und (b) OH⁻ bei ELF = 0,8; Vergleich der Attraktoren der freien Elektronenpaare



Abb. 49: Längsschnitt durch den Cluster (a) und die freie Hydroxidgruppe (b)





Unter Berücksichtigung der Näherungen, die in die Rechnungen eingehen – Temperatur T = 0 K, Clusterauschnitt in der Gasphase, Basis-Satz und Methode - , ist nach den Ab Initio Geometrieoptimierungen und Berechnungen der Potentialenergiehyperfläche die Auslenkung der Hydroxidgruppe nur im Bereich von Kleinwinkellibrationen ($\vartheta < 15^{\circ}$) energetisch sinnvoll. Die energetisch günstigste Position ist die Ausrichtung der OH-Gruppe entlang der 3-zähligen Drehachse.

Drei lokalisierte Molekülorbitale am Sauerstoffatom, die den freien Elektronenpaaren entsprechen können, sind entlang der Cd-O-Bindungsachse ausgerichtet (Abb. 46(a) und (b)). Es ist also ein hoher kovalenter Bindunganteil zwischen den Cadmium- und Sauerstoffatomen zu erwarten.

Eine ähnliches Bild gibt die berechnete Elektronendichte wieder (vgl. Abb. 47). Zwischen den Cd- und O-Atomen liegt eine – zwar geringe – Elektronendichte vor, die zwischen der Cd-Cl-Bindungsachse nicht vorhanden ist. Die Cd-Cl-Bindung ist also ionogener als die Cd-O-Bindung, die schon kovalente Anteile hat. So groß wie in der stark kovalenten O-H-Bindung ist die Elektronendichte in der Cd-O-Bindung jedoch nicht.

In den Darstellungen der ELF-Isoflächen für ELF = 0,8 bilden die Attraktoren, die die freien Elektronenpaare am Hydroxid repräsentieren, wegen der Rotationssysmmetrie einen Torus aus (vgl. Abb. 48). Der Torus ist im Clusterion stark zu den Cadmiumatomen abgeflacht (vgl. Abb. 48, 49). Im Längsschnitt ist zu erkennen, daß die im freien Hydroxid fast runden Bereiche, die den Torus ausbilden, im Cluster trapezförmig verzerrt sind (Abb. 49). Der Querschnitt (Abb. 50(b)) zeigt diese Verzerrung ganz deutlich, da hier das Sauerstoffatom Dreiecksform hat. Selbst die "harten" Cadmiumatome zeigen hier eine kleine Abflachung der ELF-Flächen in Richtung des Sauerstoffatoms. Im Vergleich zur freien Hydroxidgruppe wird die gebundene Hydroxidgruppe im Cluster also stark durch die angrenzenden Cadmiumatome polarisiert.

Das Elektronenpaar der O-H- σ -Bindung ist im freien Hydroxid tropfenförmig, wird aber durch den Einfluß der Chloridionen der nächsten Schicht im Cluster abgerundet. Jedoch scheint der Einfluß der Chloridionen der nächsten Schicht auf den Wasserstoff der Hydroxidgruppe weitaus geringer zu sein als der Einfluß der Cadmiumatome auf den Sauerstoff der Hydroxidgruppe.

Zusammenfassend ist also der hohe kovalente Bindungsanteil zwischen dem Sauerstoff der Hydroxidgruppe und den angrenzenden Cadmiumatomen als wesentlicher Einfluß auf die Energetik der OH-Dynamik und somit auf die Orientierung der OH-Gruppe anzunehmen. Die stark gerichteten, kovalenten Kräfte sorgen für die günstige Energie der Ausrichtung entlang der 3-zähligen Drehachse, also für eine Ausbildung eines fast idealen Cd₃OH-Tetraeders um das Sauerstoffatom, damit alle Elektronepaare möglichst weit voneinander entfernt sind (VSEPR-Modell).

3.1.4 Zusammenfassende Diskussion

Cd(OH)Cl kristallisiert in einer Schichtstruktur, die dem Aufbau der bekannten Verbindungen CdCl₂ [22] und Cd(OH)₂ [23] ähnelt. Es werden Schichten aus neutralen [CdCl_{3/3}(OH)_{3/3}]-Oktaedern gebildet, die über Kanten miteinander verknüpft sind. Die Chloridionenschichten sind dabei von den Hydroxidionenschichten getrennt. Hoard und Grenko [16] gaben schon 1934 einen qualitativ guten Strukturvorschlag für diese Verbindung. Genaue Einkristallmeßverfahren ergeben aber einen längeren Abstand zwischen den einzelnen Schichten. Dies führte auch zu einem größeren Sauerstoff-Chlor-Abstand zwischen den Schichten und einem kürzerer innerhalb der Schichten. Ebenso wird ein kürzerer Cadmium-Sauerstoff-Abstand erhalten als bei Hoard und Grenko.

Die Wasserstoff-Position in diesem Strukturtyp war bislang unbekannt, doch diese konnte durch Einsatz vieler Methoden ermittelt werden. Keine der eingesetzten Methoden war zwar allein in der Lage, eine eindeutige Aussage zu geben, doch die Kombination vieler Methoden macht die vorgeschlagene Position des H-Atoms sehr wahrscheinlich.

Die Neutronenbeugungsuntersuchungen ergaben eine Ausrichtung der O-H-Bindung entlang der kristallographischen, 3-zähligen Drehachse. Die genaue Position des H-Atoms ist aber durch relativ starke Kleinwinkellibrationen

(Auslenkung ca. $\pm 10^{\circ}$) verschmiert. Die ²H-NMR-Experimente in Kombination mit den zugehörigen Simulationen sprechen ebenfalls für eine Auslenkung $< 15^{\circ}$. Eine dynamische Bewegung der **OH-Gruppe** konnte wegen des kleinen Auslenkungswinkels nicht gemessen werden. Die quantenmechanischen Energieberechnungen zeigen ein Energieminimum für die Position entlang der 3zähligen Drehachse. Die Auslenkung steigt quadratisch mit dem Auslenkwinkel und erreicht für eine maximale Auslenkung (38,3°) sehr hohe Werte. Im kleinen Winkelbereich bis 10° liegen die Energien jedoch noch nicht so hoch (< 10 kJ/mol). Unter Berücksichtigung der Näherungen, die in diese Rechnungen eingehen, erlauben diese ebenso eine Auslenkung mit kleinem Winkel. Die Betrachtung der Molekülorbitale und der Elektronenlokalisierungsfunktion in der Umgebung um das Sauerstoffatom machen deutlich, daß die Cadmium-Sauerstoff-Bindung relativ hohe kovalente Anteile besitzt. Diese gerichteten Kräfte könnten dann die Ursache für die starre Ausrichtung der Hydroxidgruppe sein und die OH-Gruppe nur wenig aus dem OHCd₂-Tetraeder auslenken lassen. Da alle Methoden - Neutronenbeugung, NMR-Spektren und quantenmechanische Rechnungen - die Ausrichtung der OH-Bindung entlang der 3-zähligen Drehachse (H auf der Atomlage 0 0 z) als die wahrscheinlichste Position anzeigen, ist diese als relativ sicher anzunehmen. Eine Dynamik ist nur im Bereich von Kleinwinkellibrationen erkennbar.

Die Frage der Wasserstoffbrückenbindung zwischen dem Wasserstoffatom der einen Schicht und den Chloratomen der anderen Schicht kann durch Kombination von Raman-Messungen und Ab Initio Rechnungen beantwortet werden. Der H-Cl-Abstand von 269 pm, mit dem H-Atom auf 0 0 z, liegt zwar im Bereich von H...Cl-Wasserstoffbrückenbindungen (224...319 pm [97]), jedoch ist die Ausbildung einer gewinkelten H-Brücke (Winkel O-H-Cl 129°) hier unwahrscheinlich.

In Verbindungen, die im Laurionite-Typ kristallisieren, wird ein maximaler OH...Cl-Wasserstoff-Brückenbindungs-Abstand mit 280 pm angegeben [13].

Die Librations- und Vibrationsmoden der OH-Gruppe in Cd(OH)Cl zeigen in den Ramanspektren kaum Effekte gegenüber den entsprechenden Schwingungen im freien Hydroxidion. Die kleine Verschiebung der Vibration zu niedrigen Wellenzahlen im gebundenen Hydroxid ist unter Berücksichtigung der ELF-Berechnungen eher auf die starke Polarisation der Hydroxidgruppe durch die angrenzenden Cadmiumionen zurückzuführen. Dieser Effekt wird als "synergetischer Effekt" [80-82] bezeichnet, jedoch ist der Begriff formal kein eindeutiges Entscheidungskriterium für die Erklärung von Frequenzverschiebungen in Hydroxidhalogeniden. Durch diesen Effekt kann je nach Art der angrenzenden Kationenspezies die Elektronendichte der O-H- σ -Bindung verringert oder erhöht werden, so daß die Bindungsstärke geschwächt bzw. gestärkt und somit die Valenzschwingung zu niedrigeren oder höheren Wellenzahlen verschoben werden kann. Mit Hilfe der ELF-Bilder wird aber ein qualitativ eindeutiges Kriterium für die Beurteilung des "synergetischen Effektes" gegeben.

Cadmiumhydroxidhalogenide Cd(OH)X (X=Cl, Br, I)

3.2 Cadmiumhydroxidbromid

3.2.1 Präparation

Neben den bereits bekannten Hydroxidhalogeniden Cd(OH)F [9] und Cd(OH)Cl [16, diese Arbeit] sind auch Hydroxidbromid und -iodid von Cadmium bekannt. Erste Untersuchungen an diesen Verbindungen wurden mittels IR-Spektroskopie, Differenzthermoanalyse und Röntgenbeugung an Pulverproben von Walter-Levy und Groult [24] durchgeführt. Sie erhielten für die Bromid- sowie Iodid-Verbindung zwei Modifikationen. Die Elementarzellparameter dieser Verbindungen, die aus Pulverdiffraktogrammen erhalten wurden, sind denen der beiden Zn(OH)Cl-Modifikationen [17, 19] ähnlich. Aus diesem Grund wurden die beiden Formen von Cd(OH)Br als isotyp zu den entsprechenden Zinkverbindungen postuliert. Die beiden Modifikationen wurden wie bei den entsprechenden Zinkverbindungen in α - und β -Form unterschieden; die α -Form hat monokline Metrik, die β -Form orthorhombische Metrik. Bisher sind jedoch noch keine genauen Daten der Kristallstrukturen von $\alpha - \beta - Cd(OH)Br$ und $\alpha - \beta - Cd(OH)I$ bekannt, ebensowenig die entsprechenden Daten der α -Form des Zn(OH)Cl. Lediglich Einkristallstrukturuntersuchungen an den β -Formen von Zn(OH)Cl [17] und Co(OH)Br [18], ohne Bestimmung der Wasserstoffatomlage, sind bisher durchgeführt worden.

Die beiden Modifikationen treten bei der Präparation immer gemeinsam auf. So konnte kein geeignetes Experiment durchgeführt werden¹³, das ein röntgenographisch phasenreines Produkt einer einzigen Modifikation lieferte. Pulverproben wurden entsprechend der Präparation von Cd(OH)Cl (vgl. Abs. 3.1.1) durch die einfache Reaktion von CdO in wässriger Cadmiumbromidlösung erhalten, die 1-2 h Stunden zum Sieden erhitzt wurde:

$$CdO + CdBr_{2} + H_{2}O \xrightarrow{100^{\circ}C} 2 Cd(OH)Br$$
(9)

Ähnlich der deuterierten Hydroxidchloridverbindung (vgl. Abs. 3.1.1) ist auch das entsprechende Cd(OD)Br dargestellt worden. Als Ausgangssubstanz diente das als wasserfrei gekennzeichnete CdBr₂ der Fa. Alfa. Im Ramanspektrum des Cd(OD)Br zeigte sich aber eine kleine Bande der O-H-Vibration (Intensitätsverhältnis ca. I_{OD} : I_{OH} = 100 : 1).

¹³ Variationen der Zusammensetzungen und der Reaktionsparameter (Höchsttemperatur, Temperaturverlauf) waren nicht erfolgreich.

In allen Pulverproben waren jedoch immer beide Modifikationen im Röntgen-Pulverdiffraktogramm mit Hilfe der Indizierungsdaten von Walter-Levy und Groult identifizierbar (vgl. Abb.51 und 52).

Auf hydrothermalem Weg führte auch die Umsetzung von CdO und $CdBr_2$ in der Kälte¹⁴ zu einem zwei-phasigen Gemenge. Aus den durch Hydrothermalsynthese erhaltenen Produkten konnten einige wenige, sehr kleine Einkristalle aus den größtenteils mikrokristallinen Pulvergemengen isoliert werden. Das Temperaturprogramm hatte den folgenden Verlauf:

Die Probenröhrchen wurden in einem Stahleinsatz im Ofen positioniert, und der Temperaturverlauf mit einem automatischen Temperaturregler gesteuert (vgl. Abs. 3.1.1).



Abb. 51: Pulverdiffraktogramm eines Gemenges von $\alpha - \beta$ -Cd(OH)Br aus einem Hydrothermalansatz mit CdO + 5 CdBr₂.

Das Pulverdiffraktogramm ist durch starke Textureffekte geprägt. Die Überlappung der einzelnen Reflexe der beiden Modifikationen ist sehr stark. Eine genaue Trennung ist kaum möglich, so daß das Vorliegen beider Formen immer anzunehmen ist. Die β -Form ist eindeutig durch die Reflexanhäufung bei $2\Theta \approx$

¹⁴ Nach Befüllen der Quarzglasampullen mit einem Gemenge aus CdO und CdBr₂ wird Wasser eingefüllt und die Suspension mit flüssigem Stickstoff eingefroren, damit die Glasampullen gefahrlos abgeschmolzen werden können. So wurde nach dem Abschmelzen eine Probe ohne weitere thermische Behandlung belassen. Das CdO wurde dabei vollständig umgegsetzt (das gesamte Gemenge war nach einigen Tagen farblos).

 32° von der α -Form zu unterscheiden, die α -Form konnte durch isolierte Einkristalle aus dem Gemenge nachgewiesen werden. Einkristalle der β -Form wurden nicht erhalten, trotz Variation experimenteller Parameter (Zusammensetzung der Eduktgemenge, Temperatur, Wassermenge) und Metrikbestimmung von einer großen Anzahl an verschiedenen Kristallen aus unterschiedlichen Produktgemengen.



Abb. 52: Strichdiagramme aus der JCPDS-Datenbank [98] für (a) α -Cd(OH)Br und (b) β -Cd(OH)Br nach [24].

3.2.2 Kristallstruktur von α -Cd(OH)Br

Für die Einkristallstrukturuntersuchung wurde aus dem Produktgemenge der Hydrothermalreaktion CdO + 5 CdBr₂ ein kleines Plättchen isoliert und auf einem κ -CCD Diffraktometer vermessen. Die Meß- und kristallographischen Daten faßt Tabelle 19 zusammen.

Raumgruppentyp	P 2 ₁ /c (Nr. 14)
Kristallsystem	monoklin
Elementarzellparameter	a = 650, 2(1) pm
	b = 732,8(1) pm
	c = 643, 1(2) pm
	$\beta = 111,8(9)^{\circ}$
	4
Kristallform	Plattchen
Diffraktometer	κ-CCD(Nonius)
Strahlung	MoK_{lpha}
Monochromator	Graphit
Meßbereich min.; max. 2Θ	9°; 54°
Abtastung	φ-Scan
Reflexbereich h, k, l	$\pm 8, \pm 9, \pm 8$
Frames	360
Step	1°
Meßzeit pro Frame / s	120
Detektorabstand / mm	25
ϑ-offset	0°
Datenreduktion und Zellverfeinerung	DENZO/SCALEPACK [31]
Interner R-Wert	0,0640
Zahl der gemessenen Reflexe	2267
Zahl der unabhängigen Reflexe	622
Lin. Absorptionskoeffizient / mm ⁻¹	21,4
Absorptionskorrektur	keine
Completeness	90,3%
Strukturlösung	Direkte Methoden
Strukturverfeinerung	(SHELXS-97 [33]) Full-Matrix-Least-Square-Verfahren (SHELXL-97 [34])
$R_1(F_0 > 4\sigma F_0); R_1 (alle F_0)$	0,0474; 0,0509
wR_2 (alle F_0^2); GooF	0,1291 ; 1,190
Restelektronendichte max.; min. / (e/Å ³)	1,81 (166 pm vom O); -2,13

Tabelle 19: Meb- und kristallographische Daten von α -Cd(OH)Br

Tabelle 20(a) gibt eine Übersicht über die Atomlagen und den äquivalenten isotropen Temperaturfaktor U_{eq} sowie über die Koeffizienten U_{ij} des thermischen Auslenkungstensors \tilde{U} (vgl. Anhang III).

Tabelle 20(a): Atomlagen und äquivalenter isotroper Temperaturfaktor U_{eq} / (10⁻² Å²) für α -Cd(OH)Br

Atom	Symmetrie	х	У	Z	U_{eq}
Cd	1	0,0125(1)	0,87095(7)	0,2301(1)	3,02(4)
Br	1	0,3000(2)	0,5992(1)	0,1841(2)	3,03(4)
0	1	0,862(1)	0,6384(7)	0,350(1)	2,6(1)

Tabelle 20(b): Koeffizienten $U_{ij} / (10^{-2} \text{\AA}^2)$ des anisotropen Auslenkungstensors \tilde{U}

Atom	U ₁₁	U ₂₂	U ₃₃	U ₂₃	U ₁₂	U ₁₃
Cd	5,30(6)	1,84(5)	2,44(5)	1,2(2)	2,02(4)	-0,07(2)
Br	3,43(6)	2,84(6)	2,93(6)	0,04(3)	1,30(4)	0,00(3)
0	3,7(4)	1,8(3)	3,2(3)	-0,1(2)	2,2(3)	0,0(3)

Beschreibung der Kristallstruktur

Die Umgebung des Cadmiumatoms (vgl. Abb. 54) ist in erster Näherung ein verzerrtes Oktaeder. Drei Sauerstoffe und ein Bromidion bilden die äquatoriale Ebene, die von zwei Bromiden in axialer Ausrichtung koordiniert ist. Die Winkel O-Cd-O mit 106,2(2)° und 80,1(2)° und die Winkel O-Cd-Br mit 90,7(2)° und 84,8(2)° weichen in der äquatorialen Ebene stark von einer idealen Anordnung mit 90° Winkeln ab. Der Winkel Br-Cd-Br der axialen Bromidionen zeigt mit 170,40(3)° eine kleine Krümmung in Achsrichtung des Oktaeders. Die Abstände Cd-O variieren mit 225,5(6), 224,1(6) und 227,0(7) pm sehr wenig, ebenso die Abstände Cd-Br mit 282,1(1), 282,9(2) und 284,0(1) pm.

Im ¹¹³Cd-MAS-NMR-Spektrum¹⁵ Abbildung 53 wird die Verzerrung der idealoktaedrischen Umgebung im Cd(OH)Br auch in den Elementen des Verschiebungstensors deutlich (vgl. Tabelle 21). Der Anisotropieparameter η mit 0,71(3) sowie die Verzerrung κ mit 0,23(4) weichen stark von den Parametern ab, die für eine axialsymmetrische Umgebung zu erwarten sind (vgl. Werte für Cd(OH)Cl in Abs. 3.1.2 Tabelle 6). Im Vergleich zum Hydroxidchlorid ist das isotrope Signal um 22 ppm zu tieferem Feld verschoben. Die Anisotropie der chemischen Verschiebung des Hydroxidbromids ist etwas größer als die Anisotropie des Cd(OH)Cl.

¹⁵ Es ist hierbei zu beachten, daß die vermessene Probe beide Modifikationen enthielt (vgl. Abs. 3.2.1). Wie in Abb. 53 zu erkennen, ist NMR-spektroskopisch eine Unterscheidung der nur sehr wenig verschiedenen Cadmiumumgebungen der beiden Modifikationen nicht möglich (vgl. Abb. 54 und Abs. 3.3.2, Abb. 79).

Tabelle 21: ¹¹³ Cd-NMR-spektroskopische Daten, als Referenzsubstanz ist hier das
Cd(OH)Cl verwendet worden, d.h. $\delta_{iso}^{CdOHCl} \equiv 0$ ppm.

88,741 MHz 5175 Hz 3 μs 1μs	Verzögerungszeit D0 Rotationsfrequenz Totzeit D3	20 s 5000 Hz 10 μs				
Experimentelle Daten der chemischen Verschiebung						
Herzfeld-Berger-Analyse $\delta_{11} = 135(2) \text{ ppm}$ $\Omega = 245(2) \text{ ppm}$						
$\delta_{22} = 41(2) \text{ ppm}$ $\delta_{33} = -110(2) \text{ ppm}$ $\delta_{iso} = 22 \text{ ppm}$	κ = 0,23(4) η = 0,71(3) δCS = 132(2) ppm					
	5175 Hz $3 \ \mu\text{s}$ $1 \ \mu\text{s}$ $1 \ \mu\text{s}$ $3 \ \mu\text{s}$ $1 \ \mu\text{s}$ $4 \ \mu\text{s}$ $4 \ \mu\text{s}$ $4 \ \mu\text{s}$ $5175 \ \text{Hz}$ $3 \ \mu\text{s}$ $1 \ \mu\text{s}$ $4 \ \mu\text{s}$ $4 \ \mu\text{s}$ $4 \ \mu\text{s}$ $5 \ \mu\text{s}$ $5 \ \mu\text{s}$ $4 \ \mu\text{s}$ $5 \ \mu\text{s}$ $5 \ \mu\text{s}$ $4 \ \mu\text{s}$ $5 \ \mu\text{s}$	$\begin{array}{ccc} 5175 \ \text{Hz} & \text{Rotationsfrequenz} \\ 3 \ \mu s & \text{Totzeit D3} \\ 1 \ \mu s \end{array}$ $\begin{array}{c} \text{xperimentelle Daten der chemischen Verschiebung} \\ \text{Herzfeld-Berger-Analyse} \\ \delta_{11} = 135(2) \ \text{ppm} & \Omega = 245(2) \ \text{ppm} \\ \delta_{22} = 41(2) \ \text{ppm} & \kappa = 0,23(4) \\ \delta_{33} = -110(2) \ \text{ppm} & \eta = 0,71(3) \\ \delta_{1so} = 22 \ \text{ppm} & \delta_{CS} = 132(2) \ \text{ppm} \end{array}$				



Abb. 53: Experimentelles ¹¹³Cd-MAS-NMR-Spektrum mit simuliertem Spektrum. Die Simulation wird mit den Parametern aus der HB-Analyse durchgeführt, die aus dem experimentellen Spektrum ermittelt werden (näheres hierzu siehe Abs. 3.1.2.)



Abb. 54: Umgebung des Cadmiums



Abb. 55: Umgebung des Sauerstoffatoms der Hydroxidgruppe



Abb. 56: Umgebung des Chlors

Die kantenverknüpften $[Cd(OH)_{3/3}Br_{3/3}]$ -Oktaeder bilden neutrale Schichten aus, die direkt übereinander gestapelt sind (vgl. Abb. 57). Die Stapelfolge der Anionenschichten ist ABAB..., wobei das Cadmium wie auch beim Cd(OH)Cl nur jede übernächste Oktaederlückenschicht besetzt (vgl. Abb. 57 und Abs. 3.1, Abb. 7(a)). In den Anionenschichten liegen beide Anionentypen OH⁻ und I⁻ gleichmäßig verteilt vor. In der Schichtaufsicht (vgl. Abb. 58) ist eine Zickzack-Kettenstruktur der jeweiligen Anionentypen erkennbar. Die stark verzerrten Oktaeder sind leicht verkippt, so daß gewellte Schichten gebildet werden (vgl. Abb. 57). Die Zickzack-Ketten der Hydroxide bilden dabei die Täler der Wellungen, die Zickzack-Ketten der Bromidionen die Spitzen.



Abb. 57: Schichtstruktur von α-Cd(OH)Br, Blickrichtung entlang [001]



Abb. 58: Schichtstruktur von α-Cd(OH)Br, Blickrichtung entlang [100]

Um nun die Wellung quantitativ beschreiben und diese mit ähnlichen Strukturtypen vergleichen zu können, soll an dieser Stelle der Wellungsparameter Ω eingeführt werden. In Abbildung 57 ist zu erkennen, daß die Wellung durch unterschiedliche Verkippung und Verzerrung der $[Cd(OH)_{3/3}Br_{3/3}]$ -Oktaeder verursacht wird. In der Schichtaufsicht Abbildung 58 ist zu erkennen, daß in einem Anionenstapel in Richtung [010] die Wellenform durch die abwechselnde Hydroxid- und Bromid-Abfolge gebildet wird (Wellungsrichtung durch Pfeil in Abb. 58 angedeutet). In erster Näherung kann diese periodische Abfolge der Ionen mathematisch als "Sägezahnfunktion" beschrieben werden.¹⁶ In Abbildung 59 sind zwei Oktaeder aus einer Schicht herausgezeichnet, um die Ableitung des Wellungsparameters zu verdeutlichen.



Abb. 59: Ableitung des Wellungsparameters aus zwei verknüpften Oktaedern

Ein "Sägezahn" wird durch einen langen O-Br Abstand l (hier 407 pm) und einen kurzen O-Br Abstand k (hier 352 pm) gebildet. Die charakteristischen Größen einer solchen periodischen Funktion sind die Periodenlänge P und die Amplitude A. Die Periodenlänge P ist der O-O-Abstand (hier 733 pm). Die Amplitude A läßt sich aus l, k und P berechnen:

$$\cos \lambda = \frac{k^2 + P^2 - l^2}{2kP} = 16^{\circ}$$
$$\Rightarrow A = l \cdot \sin \kappa = k \cdot \sin \lambda = 98pm \tag{11}$$
$$\cos \kappa = \frac{l^2 + P^2 - k^2}{2lP} = 14^{\circ}$$

Der Wellungsparameter Ω sei nun als das Verhältnis P zu A definiert:

$$\Omega = \frac{P}{A} = 7,5 \tag{12}$$

¹⁶ Es ist zu beachten, daß die Verbindungen zwischen den einzelnen Ionen, die die Sägezähne der Wellung ausbilden, nicht genau entlang einer 1-dimensionalen Achse liegen, somit die Wellung eigentlich ein Problem im 3-dimensionalen Raum ist. Diese Abweichung von der Linearität ist aber sehr gering - das Bromid ist weniger als 0,2 Å, was einem Winkel < 3° entspricht, von der O-O-Verbindungsachse ausgelenkt -, so daß es hier genügen soll, die Wellung als 2-dimensional anzunehmen.

Ist Ω groß, liegt nur eine schwache Wellung vor, ist Ω klein, so ist Wellung stark (vgl. Abb. 60). Hiermit lassen sich also unterschiedlich gewellte Strukturen quantitativ miteinander vergleichen. Besonders zu beachten ist der Fall, wenn Ω beim Vergleich zwei verschiedener Strukturen gleich ist. Die Wellung ist dann zwar ebenfalls gleich, doch die Form der Wellung kann verschieden sein. Dies kann durch Hinzunahme des Winkels ω (hier $\omega = 150^{\circ}$) entschieden werden, den die Schenkel l und k einschließen.



Abb. 60: Wellungsmuster für unterschiedliche Ω -Werte

Die Sauerstoffumgebung ist sehr komplex (vgl. Abb. 55). In erster Koordinationssphäre sind drei Cadmiumatome, die das Sauerstoffatom trigonal umgeben. Das Sauerstoffatom ist etwas aus der Ebene ausgelenkt, so daß eine flache Pyramide entsteht. Als nächstes Atom schließt sich ein weiteres Sauerstoffatom mit dem kurzen Abstand von 291(1) pm an. Die beiden Sauerstoffatome bilden mit zwei Cadmiumatomen eine ebene Raute, deren gegenüberliegende Seiten jeweils die gleichen Längen aufweisen. Die nächste Koordinationssphäre bilden zwei Bromidionen derselben Schicht unterhalb (r(O-Br) bei 340,6(6) und 344,5(7) pm) und ein Bromidion der nächsten Schicht oberhalb (r(O-Br) bei 341,6(7) pm) der Cd₃O-Pyramide. Alternativ kann das Polyeder um das Sauerstoffatom dann auch als verzerrtes Tetraeder beschrieben werden, das aus den drei Cadmiumatomen und dem Bromidion der nächsten Schicht gebildet wird. Die drei Cd-Cd-Verbindungskanten sind durch ein Sauerstoffatom und zwei Bromidionen derselben Schicht überbrückt. Das nächste Bromidion liegt mit 352,0(6) pm schon recht weit außerhalb der Koordinationssphäre und damit knapp unterhalb des Abstandes der nächsten Sauerstoffatome (vgl. Tabelle 22).

Die Position des Wasserstoffatoms in der Elementarzelle konnte aus den Röntgenbeugungsuntersuchungen nicht ermittelt werden. Es gibt aber wie bei Cd(OH)Cl (vgl. Abs. 3.1.3) ausgezeichnete Positionen, an denen sich das H-Atom befinden könnte. So ist einmal die Ausbildung eines möglichst idealen OHCd₃-

Tetraeders möglich oder die direkte Ausrichtung der OH-Gruppe auf ein Bromidion der nächsten Schicht (lineare Wasserstoffbrückenbindung).

Die Bromidumgebung ist ähnlich der Sauerstoffumgebung (vgl. Abb. 56). Drei Cadmiumatome und ein Sauerstoffatom der nächsten Schicht bilden ein verzerrtes Tetraeder um das zentrale Bromidion. Zwei der drei Cd-Cd-Verbindungskanten werden durch Sauerstoffatome überbrückt. Die drei Sauerstoffatome bilden mit dem zentralen Bromidion eine flache Pyramide. Die freie Kante wird durch zwei weiter entfernte Sauerstoffatome koordiniert, so daß ein Trapez entsteht, das relativ zur Grundfläche des BrOCd₃-Tetraeders zu dessen Spitze gekippt ist.

Tabelle 22:Abstands- und Winkelwerte aus der Einkristallstrukturlösung von α -Cd(OH)Br

	Abstände / pm		Winkel / °
Cd-Br	282,1(1)	Cd-Umgebung: CdO ₃ Br ₃ -Oktaeder	
	282,9(2)	Br-Cd-Br	170,40(3)
	284,0(1)	Br-Cd-O	90,7(2)
Cd-O	224,1(6)		84,8(2)
	225,5(6)	O-Cd-O	80,1(2)
	227,0(7)		106,2(2)
Cd-Cd	346,4(1)	O-Umgebung: OBrCd ₃ -Tetraeder	
	367,17(7)	Cd-O-Br ^{nächste Schicht}	107,0(2)
	368,08(5)		108,4(2)
O-Br	340,6(7)		120,7(2)
	344,5(7)	O-Umgebung: OBr ₃ -Pyramide	
	352,0(6)	Br-O-Br	69,5(2)
	363,9(6)		141,4(2)
O-Br ^{nächste Schicht}	341,6(7)		144,8(2)
0-0	291(1)	O-Umgebung: Cd ₂ O ₂ -Raute	
	360,8(5)	O-Cd-O-Cd	180,0(2)
Br-Br	390,2(1)	Br-Umgebung: BrOCd ₃ -Tetraeder	
	393,3(6)	Cd-Br-O ^{nächste Schicht}	122,3(1)
	400,7(2)		125,5(1)
			138,4(1)
		Br-Umgebung: BrO ₃ -Pyramide	
		O-Br-O	63,5(1)
			133,4(2)
			144,8(2)

Vergleich mit anderen Strukturtypen von Hydroxidhalogeniden M(OH)X

Die Kristallstruktur des α -Cd(OH)Br ist isotyp zu der von α -Cu(OH)Cl [20]. Es liegen nur sehr geringe Unterschiede zwischen diesen beiden Strukturen vor (vgl. Tab. 23(a)), die sich aus der Jahn-Teller-Verzerrung der Oktaeder um das Kupferatom in α -Cu(OH)Cl ergeben.

	α-Cu(OH)Cl	α-Cd(OH)Br	
Raumgruppentyp	P 2 ₁ /c	P 2 ₁ /c	
Elementarzellparameter	a = 613 pm	a = 650 pm	
I	b = 667 pm	b = 733 pm	
	c = 556 pm	c = 643 pm	
	$\beta = 115^{\circ}$	$\beta = 112^{\circ}$	
Atomlagen (x y z) Metallatom	0,032 0,382 0,246	0,013 0,371 0,230	
Halogen	0,311 0,091 0,178	0,300 0,099 0,184	
Sauerstoff	0,119 0,648 0,151	0,138 0,638 0,150	

Tabelle 23 (a): Standardisierte kristallographische Daten für α -Cu(OH)Cl und α -Cd(OH)Br (zur besseren Übersicht ohne Fehlertoleranzen)

Die Schichten in α -Cu(OH)Cl werden durch kantenverknüpfte [Cu(OH)_{3/3}Cl_{3/3}]-Oktaeder gebildet (vgl. Abb. 61) und sind etwas stärker gewellt als in α -Cd(OH)Br ($\Omega = 5,9$ und $\omega = 142^{\circ}$). Wie in α -Cd(OH)Br ist die Stapelfolge der Anionenschichten ABAB.... Beide Anionensorten liegen nebeneinander in den Anionenschichten vor, wobei die einzelnen Ionensorten Zickzack-Ketten in den Tälern bzw. auf den Spitzen der Wellen ausbilden.



Abb. 61: Schichtstruktur von α -Cu(OH)Cl, Blickrichtung entlang [100], wobei hier Aufstellung mit dem Raumgruppentyp P 2₁/a (wie in [20] angegeben) gezeigt ist

Die Umgebung des Metallkations zeigt den stärksten Unterschied zu α -Cd(OH)Br. In der Kupferverbindung ist das Oktaeder durch den Jahn-Teller-Effekt elongiert (vgl. Abb. 62 (a)), wie es für ein Metallkation mit d⁹-Elektronenkonfiguration typisch ist [100-101]. Der Abstand des Sauerstoffatoms zum Halogenid der nächsten Schicht (vgl. Abb. 55 und Abb. 62 (b)) ist in beiden Verbindungen etwas größer als die Summe der Ionenradien (nach Shannon [102]): r(O-Cl) = 323 pm und r(O²⁻) + r (Cl⁻) = 321 pm, r(O-Br) = 342 pm und r(O²⁻) + r(Br⁻) = 336 pm.



Abb. 62: Umgebungen des Kupfer(II)-kations (a) und des Wasserstoffatoms (b) in α -Cu(OH)Cl [20]

Im folgenden soll nun ein topologischer Vergleich der unterschiedlichen Strukturtypen der Hydroxidhalogenide der allgemeinen Form M(OH)X gegeben werden (M ist Metall(II)-ion, X = F, Cl, Br, I).

Als Vertreter der verschiedenen Strukturtypen werden die Verbindungen β -Zn(OH)Cl, Cd(OH)Cl, β -Cu(OH)Cl, α -/ β -Sr(OH)Br, Laurionit/Paralaurionit Pb(OH)Cl und Cd(OH)F im Vergleich zu α -Cd(OH)Br diskutiert. Tabelle 23(b) gibt eine Übersicht über die kristallographischen Daten der verschiedenen Strukturtypen (Daten für Cd(OH)Cl siehe Abs. 3.1.2).

Die Verbindungen können, wie schon in der Einleitung (Abs. 1) erläutert, in zwei Gruppen unterteilt werden. β -Zn(OH)Cl, Cd(OH)Cl, β -Cu(OH)Cl, α -Sr(OH)Br sind Schichtstrukturen, in denen das Metallkation nur jede übernächste der Oktaederlückenschichten besetzt, die durch die Anionenpackung gebildet werden. So sind große Zwischenräume zwischen den kantenverknüpften, elektrisch neutralen ${}^{2}_{\infty}$ [M(OH)_{3/3}X_{3/3}]-Oktaederschichten vorhanden. Es sind quasi 2dimensionale Strukturen, die sich durch unterschiedliche Modulation innerhalb der Schichten unterscheiden. In der dritten Dimension treten zusätzlich noch Packungsmodulationen auf, die durch die unterschiedliche Stapelung der Schichten in den verschiedenen Strukturen gebildet werden. β -Sr(OH)Br, Laurionit/Paralaurionit und Cd(OH)F haben alle eine Raumnetzstruktur, so daß diese schon topologisch grundsätzlich unterschiedlich zu α -Cd(OH)Br sind.

 β -Zn(OH)Cl ist der α -Form von Cd(OH)Br sehr ähnlich. Da von Cd(OH)I Strukturlösungen von α - und β -Form erhalten wurden, und die β -Formen von Zn(OH)Cl und Cd(OH)I isotyp sind, wird der Vergleich der beiden Formen in Abschnitt 3.3.3 umfangreich beschrieben und soll hier nicht näher behandelt werden.

Durch Vergleichen der Abbildung 7(a) in Abschnitt 3.1.2 mit den Abbildungen 57 und 58 werden die strukturellen Unterschiede von α -Cd(OH)Br und Cd(OH)Cl neben den oben genannten Gemeinsamkeiten schnell deutlich. Unterschiedlich ist der Aufbau der Anionenschichten, die die Cadmiumatome umgeben: In Cd(OH)Cl sind diese nur aus reinen Hydroxid- und Chlorid-Schichten aufgebaut, in α -Cd(OH)Br liegen jedoch Hydroxid und Halogenid nebeneinander in den Schichten vor. Die Stapelfolge der Anionenschichten in Cd(OH)Cl ist ABAC..., im Hydroxidbromid ABAB... Die elektrisch neutralen Oktaederschichten sind in Cd(OH)Cl planar, in α -Cd(OH)Br gewellt.

Verbindung	Raumgruppen- typ	Elementarzell- parameter	Literatur
β-Zn(OH)Cl	P cab	a = 586 pm b = 658 pm c = 1133 pm	[17]
β-Cu(OH)Cl	P bn2 ₁	a = 645 pm b = 1172 pm c = 1175 pm	[21]
α-Sr(OH)Br	C 2/m	a = 1100,7 pm b = 429,6 pm c = 726,3 pm β = 106,3°	[14]
β -Sr(OH)Br	P 2 ₁ 3	a = 675,6 pm	[14]
Laurionit	P nma	a = 711 pm b = 402 pm c = 971 pm	[11]
Paralaurionit	C 2/m	a = 1087 pm b = 401 pm c = 723 pm β = 117°	[99]
Cd(OH)F	P 2 ₁ 2 ₁ 2 ₁	a = 483 pm b = 552 pm c = 686 pm	[9]

 Tabelle 23 (b): Übersicht über die kristallographischen Daten der verschiedenen

 Strukturtypen der Hydroxidhalogenide M(OH)X



(a)



Abb. 63:Schichtstruktur von β-Cu(OH)Cl [21](a) Blickrichtung entlang [010](b) Blickrichtung entlang [001]

Die elektrisch neutralen Oktaederschichten in β -Cu(OH)Cl (vgl. Abb. 63 (a)) sind etwas schwächer gewellt ($\Omega = 11,2$ und $\omega = 160^{\circ}$) als in α -Cu(OH)Cl und β -Cd(OH)Br. Auch hier sind die Oktaeder um Cu(II)-Ionen durch den Jahn-Teller-Effekt elongiert, allerdings gibt sind die Kupferionen auf vier kristallographisch unterschiedliche Positionen verteilt. Die Stapelfolge der Anionenschichten ist ABCD... Die verschiedenen Anionensorten liegen wieder gemeinsam in den einzelnen Anionenschichten vor. In der Aufsicht auf eine Oktaederschicht (vgl. Abb. 63 (b)) zeigt sich zwar auch eine zick-zack-Kettenstruktur der jeweiligen Anionensorte, jedoch ist hier die Schenkellänge der einzelnen Zacken mit drei Anionen größer als in α -Cd(OH)Br.



Abb. 64:Schichtstruktur von α-Sr(OH)Br [14](a) Blickrichtung entlang [001](b) Blickrichtung entlang [100]

Der Aufbau von α -Sr(OH)Br (vgl. Abb. 64 (a)) gleicht eher dem Cd(OH)Cl-Strukturtyp. Die flachen, kantenverknüpften [Sr(OH)_{3/3})Br_{3/3}]-Oktaeder um das Strontiumatom bilden planare Schichten aus. Die Anionenschichten haben die Stapelfolge ABCD... In der Aufsicht auf eine Oktaederschicht (vgl. Abb. 64 (b)) wird deutlich, daß innerhalb der Anionenschichten Hydroxid und Bromid gemeinsam auftreten. Die Ketten der einzelnen Ionensorten sind hier linear angeordnet.



(a)



Abb. 65: Auschnitt aus der Kristallstruktur von β-Sr(OH)Br [14]
(a) Raumnetzstruktur, Blickrichtung entlang [010]
(b) Umgebungspolyeder von Strontium (KZ 7)

 β -Sr(OH)Br ist der erste Vertreter der Hydroxidhalogenide, die in einer Raumnetzstruktur kristallisieren. Die Struktur ist sehr komplex und nicht einfach zu erläutern (vgl. Abb. 65 (a)). Zur besseren Übersichtlickeit ist nur ein Sauerstoffatom eingezeichnet, das bei 294 K die höchste Besetzung von den beiden teilbesetzten Sauerstoffpositionen aufweist. Strontium hat die Koordinationszahl sieben, ist von vier Bromidionen und drei Sauerstoffatomen in nächster Nähe umgeben (vgl. Abb. 65 (b)). Die vier Bromidionen können als verzerrtes Tetraeder um das zentrale Strontiumatom betrachtet werden, so daß die drei Sauerstoffatome drei Seitenflächen des SrBr₄-Tetraeders überkappen. Die Tetraeder sind über alle Spitzen verknüpft (eine Spitze gehört zu vier Tetraedern), wobei die überkappenden Sauerstoffe zu drei SrBr₄-Tetraedern gehören: ³_∞[Sr(OH)_{3/3}Br_{4/4}].



Abb. 66: Ausschnitt aus der Kristallstruktur von Laurionit [11]

- (a) Raumnetzstruktur, Blickrichtung entlang [010]
- (b) Umgebungspolyeder von Blei (KZ 8)

Laurionit kristallisiert ähnlich dem PbCl₂. Die Koordinationszahl des Bleiatoms kann mit 6+2 angegeben werden. Zwei rechtechige Seitenflächen eines trigonalen Prismas aus vier Chloridionen und zwei Sauerstoffatomen sind von einem weiteren Bromidion und einem Sauerstoffatom überkappt (vgl. Abb. 66 (b)). Die trigonalen Prismen sind in Richtung der kristallographischen b-Achse über die Dreiecksflächen zu Säulen verknüpft (vgl. Abb. 66 (a)). In Richtung der a-Achse sind die Säulen über Kanten zu gewellten Schichten verbunden, die in Richtung [001] gestapelt werden. Die Kappen der trigonalen Prismen bilden dabei die Spitzen der nächsten Prismenschicht in Richtung der c-Achse. Da die Polyederwahl nicht nach den kürzesten Abständen vorgenommen wurde, die überkappenden Atome sind dabei näher am Zentralatom als die jeweiligen Atome, die die Prismen bilden, so muß auch hier von einer Raumnetzstruktur gesprochen werden. Nach diesem Kriterium ist die Koordinationszahl des Pb-Atoms acht, und Pb(OH)Cl aus quadratischen Antiprismen aufgebaut: ³_o[Pb(OH)_{3/3}Cl_{1/5}Cl_{4/5}].



(a)



(b)

Abb. 67: Ausschnitt aus der Kristallstruktur von Paralaurionit [99] (a) Raumnetzstruktur, Blickrichtung entlang [010] (b) Umgebungspolyeder von Blei(KZ 8)

In der monoklinen Form von Pb(OH)Cl, dem Paralaurionit, ist Blei ebenfalls trigonal prismatisch von zwei Sauerstoffatomen und vier Chloridionen koordiniert (vgl. Abb. 67 (b)). Das Prisma ist wieder von einem Sauerstoffatom und einem Chloridion zweifach überkappt. Zwei Prismen sind hier über die rechteckige Fläche, die aus vier Chloridionen gebildet wird, zu Prismendoppel verknüpft. Diese Prismendoppel sind in Richtung der b-Achse zu isolierten Säulen über zwei Dreicksflächen verbunden (vgl. Abb. 67 (a)). Auch diese Kristallstruktur ist nach dem Kriterium der kürzesten Abstände wie die orthorhombische Form von Pb(OH)Cl eine Raumnetzstruktur, die aus quadratischen Prismendoppel aufgebaut ist: $^{3}_{\infty}$ [Pb₂(OH)_{6/3}Cl_{2/3}Cl_{4/3}].



Abb. 68: Raumnetzstruktur von Cd(OH)F [9], Blickrichtung entlang [001]

Die Kristallstruktur von Cd(OH)F ist eine modifizierte Rutilstruktur. Die Oktaeder um Cadmium werden von drei Sauerstoffatomen und drei Fluoridionen gebildet, die röntgenographisch nicht zu unterscheiden sind [9]. Die Oktaeder sind über gemeinsame Kanten zu Strängen verknüpft. Die Stränge sind über Spitzen untereinander 3-dimensional verbunden (vgl. Abb. 68).

Neben dem topologischen Vergleich soll eine weitere einfache Kategorisierung diskutiert werden. Für Ionenverbindungen sind die Radienquotienten $r(M^+)/r(X^-)$ ein sehr einfaches, aber effektives Unterscheidungskriterium, welcher Strukturtyp mit den beteiligten Ionenpaaren gebildet wird. Diese einfache Regel kann auch zur Vorhersage herangezogen werden, welcher Strukturtyp bei einer unbekannten Verbindung mit neuer Zusammensetzung realisiert könnte, natürlich nur unter besonderer Berücksichtigung der starken Einfachheit der Radienquotientenregel. Für die Hydroxidhalogenide sind in Abbildung 69 die Radienquotienten der bisher strukturell bekannten Verbindungen M(OH)X als Säulendiagramm aufgetragen. Als Quotient wurde das Verhältnis des Kationradius zu einem mittleren Anionenradius $(r(OH^{-}) + r(X^{-}))/2$ gewählt, wobei für den Hydroxidradius der Ionenradius des O²⁻-Ions (140 pm [102]) angenommen wurde. Die Farbe der Säulen gibt die Strukturtypen wieder, die wegen der Übersichtlichkeit nur in die einfachen Kategorien Cd(OH)Cl-Typ, Zn(OH)Cl-Typ, Sr(OH)Br-Typ, Laurionit-Typ und Rutil-Typ eingeteilt wurden. Die Abfolge der Verbindungen auf der Ordinate ist nach steigendem Radienquotienten gewählt worden.



Abb. 69: Radienquotienten für die verschiedenen Hydroxidhalogenide, von denen Kristallstrukturdaten bereits bekannt sind. Angedeutet sind auch fünf Beispiele von Hydroxidhalogeniden, die noch nicht strukturell charakteresiert wurden (erste Untersuchungen hieran von [19]).

Die Fluoride, die im Rutil-Strukturtyp kristallisieren, liegen über den gesamten Radienquotientenbereich verteilt vor, wie er für diesen Strukturtyp charakteristisch ist (0,414 < $r_q < 0,732$ [103]). Sie lassen sich also nicht von den anderen Strukturtypen mittels der Radienquotienten abgrenzen.

Die Kristallstrukturen, die im Zn(OH)Cl-Typ kristallisieren und gewellte $[M(OH)_{3/3}X_{3/3}]$ -Oktaederschichten ausbilden, haben einen kleinen Radienquotienten ($r_a < 0.6$) und grenzen sich damit deutlich von den anderen Strukturtypen der hier diskutierten Hydroxidhalogenide ab. Im Bereich größerer Radienquotienten ($r_a > 0.75$) liegen nur Verbindungen im Laurionit-Typ vor. Der mittlere Bereich zwischen 0,65 und 0,75 ist bezüglich der verschiedenen Strukturtypen relativ ungeordnet. Hier liegen Strukturen mit Cd(OH)Cl-, Sr(OH)Br-, Laurionit- und Rutil-Typ nebeneinander vor. Cd(OH)Cl ($r_a = 0,6$) bildet die untere Grenze (Übergang zum ZnOHCl-Typ), Sr(OH)Cl ($r_a = 0,74$) die obere Grenze (Ubergang zum Laurionit-Typ) der Radienquotienten des Cd(OH)Cl-Strukturtyps. Der r_a-Bereich des Laurionit-Typs beginnt mit Sr(OH)I bei $r_a = 0,69$. Der Sr(OH)Br-Typ ist mit Hilfe der Radienquotienten nicht eindeutig von den anderen Strukturtypen im mittleren r_a-Bereich abzugrenzen. Der Wert von r_{a} dieses Strukturtyps liegt mit 0,72 aber an der Grenze zum oberen r_a-Bereich, in dem nur der Laurionit-Typ vorliegt. Diese Lage im r_a-Grenzbereich wird auch durch die unterschiedlichen Strukturvarianten α - und β -Sr(OH)Br deutlich: Die α -Form hat noch eine Schichtstruktur ähnlich dem Cd(OH)Cl-Typ, die β -Form eine Raumnetzstruktur.

Betrachtet man spezielle Verbindungsgruppen, so ist der Verlauf der Strukturtypenvariation anhand der Radienquotienten sehr gut zu verfolgen. In Abbildung 70 sind zwei Beispiele angeführt. Zum einen ist der Gang der Strukturtypenvariation für die Cadmiumhydroxidhalogenide mit der Reihe der Halogenidionen dargestellt: Das Hydroxidfluorid kristallisiert im Rutil-Typ mit Raumnetzstruktur, das Hydroxidchlorid hat eine Schichtstruktur mit ebenen ${}^{2}_{\infty}$ [M(OH)_{3/3}X_{3/3}]-Oktaederschichten (Cd(OH)Cl-Typ), das Hydroxidbromid und –iodid kristallisieren im Zn(OH)Cl-Typ mit gewellten Metallhydroxidhalogenid-Oktaederschichten. Zum anderen zeigt Abbildung 70 für die Erdalkalihydroxidchloride den Verlauf über den Laurionite-Typ mit Raumnetzstruktur, der von Ba(OH)Cl realisiert wird, zum Cd(OH)Cl-Typ mit planaren Metallhydroxidhalogenid-Oktaederschichten, der von Sr(OH)Cl und Ca(OH)Cl ausgebildet wird. Für das Mg(OH)Cl, dessen Kristallstruktur noch unbekannt ist, wäre nach dem r_q -Verlauf eine Schichtstruktur mit gewellten Oktaederschichten nach dem Zn(OH)Cl-Typ zu erwarten. Dies widerspricht aber ersten Untersuchungen von Oswald und Feitknecht [19] an Mg(OH)Cl, die eine hexagonale Metrik aus Röntgenpulverdaten ermittelt haben. Wegen der schlechten Kristallisation von Mg(OH)Cl und der Bildung von Mg₂(OH)₃Cl in den in [19] beschriebenen Experimenten geben diese Untersuchungen ebenfalls keine eindeutigen Ergebnisse über die Kristallstruktur von Mg(OH)Cl.



Abb. 70: Verlauf der Strukturtypenvariation an zwei Beispielen: (a) Cadmiumhydroxidhalogenide, (b) Erdalkalihydroxidchloride mit approximativem Strukturvorschlag für das strukturell noch unbekannte Mg(OH)Cl.

3.2.3 Wasserstoffposition, -brückenbindung und Dynamik der Hydroxidgruppe

Die experimentellen Untersuchungen bezüglich der Wasserstoffposition sind bei α -Cd(OH)Br dadurch behindert, daß nur zweiphasige Pulverpräparate in ausreichender Menge für die jeweiligen Methoden hergestellt werden konnten. Strukturell ist der Unterschied zwischen der α - und β -Form jedoch nicht sehr groß (vgl. Abs. 3.3.3). Die lokalen Umgebungen der Sauerstoffatome sind in beiden Formen topologisch sehr ähnlich (vgl. Abb. 55 und Abs. 3.3.3, Abb. 87), so daß trotz der zweiphasigen Präparate hier Ramanmessungen und ²H-NMR-Messungen diskutiert werden sollen.

Das Ramanspektrum von Cd(OH)Br bei Raumtemperatur zeigt Abbildung 71. Das Spektrum ist wegen starker Fluoreszens mit starker Basislinien- und Untergrundkorrektur bearbeitet worden. Die O-H-Vibration liegt mit 3493cm⁻¹
etwas tiefer als die entsprechende Schwingung in Cd(OH)Cl (vgl. Abs. 3.1.3, Abb. 20) und ist um ca. 60 cm⁻¹ zu tieferen Wellenzahlen gegenüber der Vibration der freien Hydroxidgruppe [78] verschoben.



Abb. 71: Ramanspektrum von Cd(OH)Br bei Raumtemperatur

Hier scheinen schwache Wasserstoffbrückenbindungen erste Auswirkungen auf die O-H-Vibration zu zeigen, doch eine eindeutige Aussage ist wegen der unterschiedlichen Einflußparameter auf die O-H-Vibration nicht zu treffen (vgl. Abs. 3.1.3 und [79]). Die Librationsmode ist wegen der Lagesymmetrie der Hydroxidgruppe aufgespalten (vgl. Faktorgruppenanalyse in [104]) und die Anzahl der Moden entspricht der theoretisch zu erwartenden. Eine Aufspaltung der Signale ist nicht zu erkennen, die die röntgenographisch unterscheidbaren Modifiktionen sichtbar macht.

Das ²H-NMR-Spektrum bei Raumtemperatur von Cd(OD)Br ist ähnlich dem Spektrum von Cd(OD)Cl (vgl. Abb. 72 und Abs. 3.1.3, Abb . 21). Die T₁-Zeiten sind ebenso sehr lang wie bei Cd(OD)Cl und wurden nur approximativ bestimmt (T₁ > 300s). Die Quadrupolkopplungskonstante ist unter der Annahme, daß der Quadrupolwechselwirkungstensor keine Asymmetrie aufweist, mit QCC = 253 kHz nur sehr wenig geringer als die QCC für das Hydroxidchlorid.



Abb. 72: ²H-NMR-Spektrum von Cd(OD)Br bei Raumtemperatur

Die große Ähnlichkeit der ²H-NMR-Parameter von Cd(OH)Br zu denen der entsprechenden Chloridverbindung schließen insbesondere unter Berücksichtigung der kristallographischen Umgebung der Hydroxidgruppe (vgl. Abb. 55) aus, daß Reorientierungsprozesse der Hydroxidgruppe mit großen Winkeländerungen (> 15°) stattfinden.

Zur Ergänzung der experimentellen Ergebnisse wurden auch quantenmechanische Ab Initio Rechnungen an Clustern durchgeführt, um die Position des Wasserstoffatoms zu bestimmen. In Abschnitt 3.1.3 wurde dies ja schon mit gutem Erfolg und relativ großer Genauigkeit für Cd(OH)Cl durchgeführt. Aufbauend auf den Erfahrungen, die mit der Chloridverbindung gesammelt wurden, sollen zunächst Geometrieoptimierungen am Cluster [Cd₃(OH)₂Br₄] diskutiert werden, der der kristallographischen Umgebung des Sauerstoffatoms im Bereich bis zu 352 pm enspricht (vgl. Abb. 73).



Abb. 73: $[Cd_3(OH)_2Br_4]$ -Cluster, der zur Geometrieoptimierung herangezogen wurde.

Die beiden H-Atome wurden in einem Abstand von 97 pm zum benachbarten Sauerstoffatom positioniert und nehmen einen Winkel Cd-O-H von 112,4° mit allen angrenzenden Cd-Atomen ein. Dies entspricht einer optimalen tetraedrischen Umgebung für das zentrale Sauerstoffatom. Da das H-Atom H2 an der nicht-zentralen Hydroxidgruppe im Cluster nicht die vollständige kristallographische Umgebung wie die zentrale Hydroxidgruppe aufweist, wird es in den Optimierungen eine andere, kristallographisch falsche Position einnehmen und soll deshalb im weiteren auch nicht näher diskutiert werden¹⁷. Die Geometrieoptimierungen wurden mit den Programmen GAMESS [68] und GAUSSIAN [69] zunächst mit der Einschränkung durchgeführt, daß nur die Positionen der H-Atome variabel sind. Es wurde keine Symmetrievorgaben gemacht (Punktgruppe C₁) und verschiedene Basis-Sätze und Methoden angewendet. Die Tabelle 24 faßt die geometrischen Daten für die beiden Hydroxidgruppen und die verschiedenen Basis-Sätze und Methoden zusammen.

Basis-Satz Methode	r(O1-H1) [*] / pm	r(O2-H2)*/ pm	r(Br-H1) / pm	Winkel Cd-O1-H1 /°	Winkel O1-H1- Br ^{nächste Schicht} /°
[†] PM3 semiemp.	96,5	94,4	247,7	109 111 117	165
[†] SBK Pseudo- potential	100,2	96,5	244,8	117 108 113 117	162
[†] 3-21G HF	100,3	96,5	244,5	108 113 116	163
[†] 3-21G** HF	97,4	94,1	247,3	108 113 117	163
[‡] 3-21G** MP2	99,8	95,7	244,4	109 112 116	165

Tabelle 24: Abstände und Winkel für die Hydroxidgruppen nach den Geometrieoptimierungen mit GAMESS[†] und GAUSSIAN[‡]

^{*} Index 1 für die zentrale, Index 2 für die äußere OH-Gruppe

Im Vergleich zu den Abständen der freien Hydroxidgruppe (Abs. 3.1.3, Tabelle 13), die durch Ab Initio Geometrieoptimierungen ermittelt wurden, zeigen sich kaum Unterschiede zu den Werten im Cd(OH)Br-Cluster. Für die Basis 3-21G und 3-21G** liegt der Abstand geringfügig niedriger als in der freien OH-Gruppe, für die Basis-Sätze 3-21G**/MP2, den pseudopotentialen Satz SBK und die semiempirische Basis PM3 geringfügig höher. Im Vergleich zum Hydroxidchlorid ist der O-H-Abstand dementsprechend aufgeweitet (für die Basis-Sätze 3-21G, 3-21G** und 3-21G**/MP2 im Mittel um ca. 13 pm). Für größere Basis-Sätze

¹⁷ Da das O2 die Koordinationszahl drei hat, wird die geometrische Umgebung in der Optimierung annähernd trigonal planar.

sollte die Entwicklung des O-H-Abstandes ähnlich der Reihe für das freie Hydroxidion (Abs. 3.1.3, Tabelle 13) verlaufen und einen Wert um die 97 pm annehmen.

Die Winkel Cd-O-H weichen für alle Basis-Sätze etwas von den Winkeln ab, die für eine ideal tetraedrische Umgebung des Sauerstoffatoms erwartet werden (Cd-O-H 112,4° (3x)). Innerhalb der unterschiedlichen Berechnungen sind die Abweichungen der Winkelwerte relativ gering, so daß sich für alle Basis-Sätze ähnliche geometrische Anordnungen ergeben. Der Winkel O-H-Br^{nächste Schicht} ist für alle Basis-Sätze nicht linear (im Mittel ca. 164°). Die Abstände H- Br^{nächste Schicht} und der Winkel O-H-Br^{nächste Schicht} sind natürlich voneinander abhängig. Die Abstände liegen aber im unteren Bereich von O-H...Br Wasserstoffbrückenbindungen [13]. Für die Verbindungen, die im Laurionit-Typ kristallisieren, wird ein maximaler Wasserstoffbrückenbindungsabstand von 290 pm angegeben [13]. Die Auslenkung der O-H-Bindung von der linearen O-H-Br-Bindungsachse ist für die Basis PM3 11°, für SBK 13°, für 3-21G 12°, für 3-21G** 12° und für 3-21G**/MP2 11°. Für die ideal tetraedrische Anordnung der Cd₃OH-Gruppe ist die Auslenkung mit 9° etwas kleiner.

Um eine energetische Abschätzung für die beiden ausgezeichneten Positionen (ideal tetraedrische Anordnung von der Cd₃OH-Gruppe und lineare H-Brückenanordnung O-H-Br) im Vergleich zu den geometrieoptimierten Anordnungen zu erhalten, wurden mit der Basis 3-21G/HF weitere Berechnungen durchgeführt, bei denen die Geometrie fixiert und nur die O-H-Abstände optimiert wurden. Für die tetraedrische Anordnung ergab sich ein Abstand von 100,5 pm, der nur unwesentlich größer ist als bei der Geometrieoptimierung mit dem entsprechenden Basis-Satz. Durch die vorgegebene Auslenkung der Hydroxidgruppe von der linearen O-Br-Verbindung resultierten ein Winkel O-H-Br von 168° und ein H-Br-Abstand von 242,6 pm. Bei der Anordnung mit einer linearen O-H...Br Wasserstoffbrückenbindung ergibt die Abstandsoptimierung 100,0 pm für die O-H-Bindung. Die Winkel Cd-O-H weichen mit 107°, 108° und 121° stärker von der ideal tetraedrischen Anordnung ab als die entsprechenden Winkel bei den geometrieoptimierten Strukturen. Der H-Br-Abstand beträgt 241,6 pm.

In der Kristallstrukturlösung von α -Cu(OH)Cl [20] wurde auch die H-Atomlage in der Elementarzelle lokalisiert. Wegen der eingesetzten Röntgenstrahlung ist der O-H-Abstand mit 79 pm natürlich zu kurz gefunden worden, denn mit Röntgenstrahlung lassen sich nur die Bindungselektronen der O-H- σ -Bindung und nicht die Position der H-Atomkerne finden, da diese keine Rumpfelektronen besitzen. Die geometrische Anordnung ist mit den Winkeln Cu-O-H von 106°, 112° und 115° sowie dem Winkel O-H-Cl von 166° (dies entspricht einer Auslenkung der O-H-Bindungsachse von einer linearen O-H...Cl-Wasserstoffbrückenbindung von 11°) fast identisch mit den geometrieoptimierten Strukturen des [Cd₃(OH)₂Br₄]-Clusters.

Die Gesamtenergie der geometrieoptimierten Clusterstruktur, die durch die 3-21G/HF Rechnung erhalten wurde, liegt bei –26711,1249 Hartree. Die ideal tetraedrische Anordnung ist mit E_{gesamt} von –26711,1225 Hartree um 6,3 kJ/mol und die Anordnung mit linearer O-H...Br Wasserstoffbrückenbindung ist mit E_{gesamt} von –26711,1196 Hartree um 13,9 kJ/mol energetisch ungünstiger als die geometrieoptimierte Struktur. Die Optimierungen sind also einerseits durch die Erhaltung der tetraedrischen Anordnung der OHCd₃-Gruppe, andererseits durch die Abstoßung OH-Br^{nächste Schicht} geprägt, die durch die kurzen H-Br-Abstände gegeben werden, jedoch durch Wasserstoffbrückenbindungsanteile wieder etwas kompensiert wird. Eine lineare O-H...Br Wasserstoffbrückenbindung wird nicht bevorzugt, da diese sehr stark von der ideal tetraedrischen Anordnung der Cd₃OH-Gruppe abweicht. Eine ideal tetraedrische Anordnung der Cd₃OH-Gruppe wird wegen des kurzen H-Br-Abstandes und der damit verbundenen Abstoßungskräfte nicht realisiert.

Die energetischen Berechnungen sollen im folgenden durch Berechnungen der Elektronenstruktur des $[Cd_3(OH)_2Br_4]$ -Clusters ergänzt werden (LMO- und ELF-Berechnungen). Es wurde die auf 3-21G/HF Niveau geometrieoptimierte Struktur benutzt, die mit dem entsprechenden Basis-Satz erhalten wurde. Die Abbildungen 74 und 75 zeigen die LMOs der OH-Gruppe bzw. des Bromidions der nächsten Schicht.



Abb. 75: LMO entlang der O-H-σ-Bindung und LMO eines freien Elektronenpaars am Bromidion der nächsten Schicht

Wie die LMOs im $[Cl_3Cd_3(OH)Cl_3]^-$ -Cluster sind im $[Cd_3(OH)_2Br_4]$ -Cluster die LMOs, die die freien Elektronenpaare am Sauerstoffatom der Hydroxidgruppe repräsentieren, entlang der Cd-O-Verbindungachse ausgerichtet (vgl. Abb. 74). Das LMO, das entlang der Cd-O-Verbindungsachse ausgerichtet ist, die mit der O-H-Bindung einen Winkel nahe der idealen Tetraederanordnung eingeht (113°), ist energetisch günstiger gegenüber den anderen drei Molekülorbitalen an der OH-Gruppe. Das LMO der O-H- σ -Bindung kann durch die geometrische Lage zum Bromidion der nächsten Schicht mit einem LMO, das eines der freien Elektronenpaare dieses Anions darstellt, überlappen (vgl. Abb. 75), was die Ausbildung einer Wasserstoffbrückenbindung nahelegt.



Abb. 76: ELF-Isoflächen für den Cluster $[Cd_3(OH)_2Br_4]$ (a) ELF = 0.8 (b) ELF = 0.7



Abb. 77: ELF-Querschnitte durch den Cluster (a) entlang der möglichen O-H-Br Wasserstoffbrückenbindung (b) durch eine Cd-O-Cd-Ebene

In den ELF-Bildern des Clusters wird die stark polarisierende Wirkung der drei Cadmiumatome auf die zentrale OH-Gruppe besonders deutlich (vgl. Abb. 76 und 77). Der Attraktor-Torus der freien Elektronenpaare ist in Richtung der Cadmiumatome stark abgeflacht (vgl. Abb. 76). Im Querschnitt durch die Cd-O-Cd-Ebene (vgl. Abb. 77(b)) zeigt sich wie beim Cd(OH)Cl die Dreiecksform des Sauerstoffatoms, was ebenso auf die Polarisationswirkung der Cadmiumatome und dementsprechend auf kovalente Bindungsanteile hinweist. Es ist hier sogar eine schwache Verknüpfung der Attraktoren des Sauerstoffatoms und der Cadmiumatome sichtbar. Im Querschnitt entlang der O-H-Br-Wasserstoffbrücke (vgl. Abb. 77(a)) ist sehr gut zu erkennen, daß die OH-Gruppe in den ELF-Bereich des Bromidions eindringt und die Hülle des Anions stark derformiert. Wasserstoffbrückenbindungsanteile sind also nach diesen Berechnungen offensichtlich zu erwarten.

3.2.4 Zusammenfassende Diskussion

 α -Cd(OH)Br kristallisiert isotyp zu α -Cu(OH)Cl und ist sehr stark verwandt mit dem Strukturtyp β -Zn(OH)Cl. Die Kristallstruktur wird von neutralen Oktaederschichten gebildet, die aus kantenverknüpften [Cd(OH)_{3/3}Br_{3/3}]-Oktaedern aufgebaut sind. Im Unterschied zu α -Cu(OH)Cl sind in α -Cd(OH)Br die Oktaeder nicht elongiert. In den gewellten Oktaederschichten liegen die beiden Anionensorten nebeneinander vor. Die Stapelfolge der Anionenschichten ist ABAB.... Cadmium besetzt dabei alle Oktaederlücken jeder zweiten Oktaederlückenschicht, die durch die Anionenpackung gebildet werden. Innerhalb einer Anionenschicht bilden die jeweiligen Anionensorten Zickzack-Ketten aus. Die Bromidionen liegen auf den Spitzen der Wellen, die Hydroxidionen in den Tälern.

Die Position des Wasserstoffatoms der Hydroxidgruppe wurde durch die Kombination von ²H-NMR-spektroskopischen Messungen und quantenmechanischen Rechnungen ermittelt. Die NMR-Daten sprechen in Anlehnung an die Ergebnisse von Cd(OH)Cl lediglich für Kleinwinkellibrationen der OH-Gruppe (vgl. Abs. 3.1.3).

Die quantenmechanischen Geometrieoptimierungen zeigen relativ unabhängig vom Basis-Satz eine Anordnung, die etwas von der idealen Tetraederumgebung des Sauerstoffs und einer linearen O-H...Br-Wasserstoffbrückenbindung abweicht. Im Vergleich zu experimentellen Ergebnissen vom α -Cu(OH)Cl scheint diese Position aber bevorzugt gegenüber den beiden anderen, plausiblen Anordnungen zu sein. Die Energie für diese Position ist ein Kompromiß aus der Abstoßungsenergie zwischen der OH-Gruppe und dem Bromidion der nächsten Schicht sowie aus der Energie für die Verzerrung der ideal tetraedrischen Anordnung. Die O-H-Bindungslänge ist vergleichbar mit der Länge im freien Hydroxidion. Die polarisierende Wirkung der Cadmiumatome auf die zentrale Hydroxidgruppe, die sehr deutlich in den ELF-Berechnungen zu erkennen ist und zu einer leichten Verkürzung der OH-Bindunglänge führt (vgl. OH-Bindungslänge in den Cd(OH)Cl-Cluster-Berechnungen, Abs. 3.1.3), wird durch geringe Wasserstoffbrückenbindungsanteile (Aufweitung der O-H-Bindung) etwas kompensiert. Mit der Basis 3-21G**/MP2 hat die OH-Bindung eine Länge von 99,8 pm, so daß sich die kristallographische Position x = 0,697 y = 0,647 z = 0,282 für das H-Atom ergibt.

Die schwachen Wasserstoffbrückenbindungsanteile zwischen der OH-Gruppe und dem Bromidion der nächsten Schicht lassen sich auch im Ramanspektrum erkennen. Die Verschiebung der OH-Vibration zu niedrigen Wellenzahlen ist stärker als bei Cd(OH)Cl, worin eine vergleichbare Polarisation durch die angrenzenden Cadmiumatome vorliegt. Dieser synergetische Effekt führt zu einer Verringerung der Elektronendichte in der OH-σ-Bindung, was eine Erniedrigung der Schwingungsfrequenz zur Folge hat, die nicht auf Wasserstoffbrückenbindungen zurückzuführen ist. Im Hydroxidbromid kann also wegen dieser Verschiebung zu noch niedrigeren Wellenzahlen neben dem polarisierenden Einfluß der Cadmiumatome auch auf schwache Wasserstoffbrückenbindungsanteile geschlossen werden. Dies wird insbesondere unter Berücksichtigung der geometrischen Anordnung (Winkel O-H-Br ca. 165°) und der Ergebnisbilder der ELF-Berechnungen deutlich, die das Eindringen der OH-Gruppe in den ELF-Wirkungsbereich des entsprechenden Bromidions zeigen. Wird berücksichtigt, daß die Stärke der Hydroxid-Halogenid-Brückenbindung mit zunehmender Ordnungszahl der Halogenide abnimmt, ist auch verständlich, warum diese Frequenz-Verschiebung zu niedrigeren Wellenzahlen nur gering ist.

Kapitel 3 Cadmiumhydroxidhalogenide Cd(OH)X (X=Cl, Br, I)

3.3 Cadmiumhydroxidiodid

3.3.1 Präparation

Erste Untersuchungen an Cd(OH)I wurden von Walter-Levy und Groult [24] unternommen (vgl. Abs. 3.2.1). Sie konnten aus Röntgenpulverdaten zwei Modifikationen indizieren: Eine monokline α -Form und eine orthorhombische β -Form, die als isotyp zu den entsprechenden Formen von Zn(OH)Cl [19] postuliert wurden. Detaillierte Daten der Kristallstruktur sind aber bis heute nicht bekannt. Die Darstellung von Cd(OH)I erfolgte wie die von Cd(OH)Cl und Cd(OH)Br: Mikrokristalline Präparate wurden durch die einfache Reaktion von CdO in einer wäßrigen CdI₂-Lösung, einkristalline Präparate durch Hydrothermalsynthese (vgl. Abs. 3.1.1) erhalten. Ähnlich der Präparation von Cd(OH)Br tritt auch hier das Problem auf, daß bei der Darstellung der Pulverpräparate immer beide Modifikationen entstehen. Einkristalle konnten hier aber nur von der β -Modifikation erhalten werden. Die Kristallisation von β -Cd(OH)I ist gegenüber denen von Cd(OH)Cl und Cd(OH)Br wesentlich besser. In den Produktgemengen traten Einkristalle in großer Anzahl und in relativ großen Abmessungen auf (vgl. Abb.78), so daß kleinere Mengen eines röntgenographisch phasenreinen Präparats der β-Form durch Separierung der Einkristalle unter dem Lichtmikroskop erhalten werden konnten. Auch bei verschiedenen Eduktgemengen (molare Verhältnisse CdO: CdI₂ von 1:5, 1:2 bis zu 5:3) und unterschiedlichen Temperaturprogrammen (vgl. Abs. 3.1.1 und 3.2.1) fielen immer Einkristalle von β -Cd(OH)I an, die mittels Metrikbestimmung auf einem κ-CCD-Diffraktometer identifiziert wurden. Bei der Herstellung der deuterierten Hydroxidiodidverbindung (wie bei der Darstellung von Cd(OD)Cl, vgl. Abs. 3.1.1) wurde ein Produktgemenge erhalten, das zwar aus beiden Modifikationen zusammengesetzt war, jedoch ein Röntgen-Pulverdiffraktogramm ohne starke Textureffekte erzeugte. Dies konnte für die Strukturbestimmung der α-Form nach der Rietveld-Methode herangezogen werden. So konnten erstmalig beide Modifikationen einer Verbindung strukturell direkt miteinander verglichen werden.

Die Abbildungen 78 (a) bis (c) zeigen ausgewählte Kristalle von β -Cd(OH)I. Die Abbildung 78 (a) zeigt ein dünnes Plättchen, in 78 (b) ist der schichtartige Aufbau der Kristalle gut zu erkennen. Beides verdeutlicht den Schichtstrukturcharakter von β -Cd(OH)I. In Abbildung 78 (c) ist ein Kristall mit monokliner Tracht zu sehen, dessen Metrikbestimmungen aber eindeutig die Metrik der orthorhombischen Modifikation zeigt.



(a)



(b)



Abb. 78: Rasterelektronenmikroskopaufnahmen von β -Cd(OH)I-Einkristallen

3.3.2 Kristallstruktur von β -Cd(OH)I

Für die Einkristallstrukturuntersuchung wurde aus dem Produktgemenge der Hydrothermalreaktion CdO + 5 CdI₂ ein kleines Plättchen isoliert und auf einem κ -CCD Diffraktometer vermessen. Die Meß- und kristallographischen Daten faßt Tabelle 25 zusammen.

Tabelle 25: Meß- und	kristallographische	Daten von Cd(OI	I(F
----------------------	---------------------	-----------------	-----

Raumgruppentyp	P bca (Nr. 61)
Kristallsystem	orthorhombisch
Elementarzellparameter	a = 745,9(1) pm
-	b = 662, 7(1) pm
	c = 1296, 5(3) pm
Formeleinheiten pro Elementarzelle	8
Kristallform	Plättchen
Diffraktometer	κ-CCD(Nonius)
Strahlung	${ m MoK}_{lpha}$
Monochromator	Graphit
Meßbereich min.; max. 2Θ	4°; 66°
Abtastung	φ-Scan
Reflexbereich h, k, l	$\pm 10, \pm 10, \pm 19$
Frames	360
Step	1°
Meßzeit pro Frame / s	30
Detektorabstand / mm	30
ϑ-offset	10°
Datenreduktion und Zellverfeinerung	DENZO/SCALEPACK [31]
Interner R-Wert	0,1231
Zahl der gemessenen Reflexe	7785
Zahl der unabhängigen Reflexe	1196
Lin. Absorptionskoeffizient / mm ⁻¹	11,16
Absorptionskorrektur	keine
Completeness	80,3%
Strukturlösung	Direkte Methoden
	(SHELXS-97 [33])
Strukturverfeinerung	Full-Matrix-Least-Square-Verfahren
	(SHELXL-97 [341])
$R_1(F_0 > 4\sigma F_0); R_1 (alle F_0)$	0,0514; 0,0656
$wR_2(alle F_0^2)$; GooF	0,1204 ; 1,009
Restelektronendichte max.; min. / (e/Å ³)	2,86 (68 pm von I);
	-2,66

Tabelle 26 (a) gibt eine Übersicht über Atomlagen und äquivalente isotrope Temperaturfaktoren U_{eq} sowie die Koeffizienten U_{ij} des anisotropen thermischen Auslenkungstensors \tilde{U} (vgl. Anhang III).

A	с , ·		T

Tabelle 26 (a): Atomlagen und äquivalenter isotroper Temperaturfaktor $U_{ea} / (10^{-2} \text{ Å}^2)$

Atom	Symmetrie	Х	У	Z	U_{eq}
Cd	1	0,86621(6)	0,21670(8)	0,50868(5)	2,78(2)
Ι	1	0,58660(6)	0,07084(7)	0,65589(3)	2,46(2)
0	1	0,6384(6)	0,3996(6)	0,4401(4)	2,1(1)

Tabelle 26 (b): Koeffizienten $U_{ij} / (10^{-2} \text{ Å}^2)$ des anisotropen Auslenkungstensors \tilde{U}

Atom	U ₁₁	U ₂₂	U ₃₃	U ₂₃	U ₁₃	U ₁₂
Cd	1,68(3)	1,76(3)	4,90(4)	0,02(2)	-0,04(2)	0,26(2)
Ι	2,44(3)	2,31(3)	2,63(3)	-0,01(2)	-0,02(2)	0,02(2)
0	1,9(2)	1,7(2)	2,7(3)	-0,1(1)	0,0(2)	0,01(1)

Beschreibung der Kristallstruktur von β -Cd(OH)I

Die Kristallstruktur von β -Cd(OH)I ist isotyp zu der von β -Zn(OH)Cl [17] und sehr ähnlich zur Kristallstruktur von α -Cd(OH)Br. Die Cadmiumungebung kann als verzerrtes Oktaeder aufgefaßt werden (vgl. Abb. 80), dessen äquatoriale Ebene durch drei Sauerstoffe und ein Iodidion gebildet wird, die von zwei axial angeordneten Iodidionen koordiniert ist. Die Winkel O-Cd-O mit 109,2(2)° und 79,3(2)° sowie die Winkel O-Cd-I mit 88,5(1)° und 85,4(1)° weichen stark von den idealen 90° Winkeln in der äquatorialen Ebene ab. Die Achse I-Cd-I ist mit 167,39(2)° leicht gekrümmt. Die Abstandsvariationen von Cd-O mit 226,9(4) pm, 227,1(5) pm und 228,2(4) pm, sowie von Cd-I mit 298,78(8) pm, 303,94(8) pm und 304,54(8) pm sind gering.

Im ¹¹³Cd-MAS-NMR-Spektrum¹⁸ (vgl. Abb. 79) liegt die isotrope Verschiebung bei 100(2) ppm (vgl. Tabelle 27). Bei der Betrachtung des Verlaufs der isotropen Verschiebungen vom Hydroxidchlorid über das Hydroxidbromid zum Hydroxidiodid zeigt sich ein Knick entlang der Reihe der Halogene: Chlor zu Brom "normales Verschiebungsverhalten", Brom zu Iod "inverses Verschiebungsverhalten". Dieses Verhalten ist ungewöhnlich, aber nicht unbekannt. Von Kaupp, Malkina und anderen [105-108] ist mittels quantenmechanischer DFT-Rechnungen festgestellt worden, daß die chemische Verschiebung sehr stark von schweren Liganden beeinflußt werden kann.

¹⁸ Es ist hierbei zu beachten, daß die vermessene Probe aus den gesammelten Einkristallen von β-Cd(OH)I bestand, deren Pulverdiffraktogramm auch keine Reflexe der α-Form zeigte. Messungen mit Pulverproben, die beide Modifikationen enthielten, ergaben aber keinen Unterschied in den NMR-Spektren.

Dies ist auf relativistische Effekte in der Fermi-Kontakt-Wechselwirkung (Spin-Bahn-Kopplungen) zurückzuführen. Da die chemische Verschiebung des ¹¹³Cd-Signals ebenfalls von relativistischen Effekten betroffen ist, laufen hier zwei Effekte parallel zusammen. Bei den leichten Ligandatomen ist die chemische Verschiebung durch den Cd-Kern selbst dominiert. Es resultiert ein normales Verschiebungsverhalten, wie es für die binären Halogenide ebenfalls gefunden wird. Mit zunehmendem Atomgewicht der Liganden wird in den Hydroxidhalogeniden die Fermi-Kontakt-Wechselwirkung wirkungsvoller und verursacht beim Hydroxidiodid eine Umkehr des Verschiebungsverhaltens.



Abb. 79: ¹¹³Cd-MAS-NMR-Spektrum von β-Cd(OH)I

Die Parameter aus der Herzfeld-Berger-Analyse (vgl. Abs. 3.1.2) sind in Tabelle 27 zusammengefaßt. Die Anisotropie der chemischen Verschiebung steigt im Vergleich zum Hydroxidchlorid und –bromid weiter an ($\delta_{CS} = 226(2)$ ppm). Der Asymmetrieparameter η ist kleiner als in Cd(OH)Br und zeigt mit der Verzerrung κ eine geringere Abweichung von der axialsymmetrischen Umgebung des Cadmiumatoms im Vergleich zur Hydroxidbromidverbindung an, obwohl dies nicht eindeutig aus den geometrischen Daten hervorgeht.

Die Cadmiumhydroxidiodid-Oktaeder sind wie in β -Zn(OH)Cl und α -Cd(OH)Br kantenverknüpft und bilden elektrisch neutrale, gewellte Schichten aus (vgl. Abb. 83). Der Wellungsparameter Ω (vgl. Abs. 3.2.2) ist mit 5,9 ($\omega = 142^{\circ}$) niedriger als der von α -Cd(OH)Br ($\Omega = 7,5$) und von β -Zn(OH)Cl ($\Omega = 8,2$), d.h. die Wellung ist stärker als in diesen Verbindungen und identisch mit der Wellung in α -Cu(OH)Cl ($\Omega = 5,9$; $\omega = 142^{\circ}$)[20].

	Meßtech	hnische Daten			
Sendefrequenz	88,741 MHz	Verzögerungszeit D0	20 s		
Frequenzoffset O1	8100 Hz	Rotationsfrequenz	5000 Hz		
Pulszeit D1 Dwelltime DW	3,5 μs 1μs Experimentelle Daten de	Totzeit D3	10 µs		
Herzfeld-Berger-Analyse					
	$\delta_{11} = 45(2) \text{ ppm}$	$\Omega = 371(2) \text{ ppm}$			
	$\delta_{22} = -19(2) \text{ ppm}$	$\kappa = 0,65(4)$			

 $\delta_{33} = -326(2) \text{ ppm}$

 $\delta_{iso} = -100(2) \text{ ppm}$

Tabelle 27: ¹¹³Cd-NMR-spektroskopische Daten von β -Cd(OH)I, als Referenzsubstanz ist wieder das Cd(OH)Cl verwendet worden, d.h. $\delta_{iso}^{CdOHCl} \equiv 0$ ppm.

Die beiden Anionentypen liegen in den Schichten, die die Cadmiumatome umgeben, nebeneinander vor. Die Iodidionen bilden dabei wie in β -Zn(OH)Cl, β -Cu(OH)Cl, α -Cu(OH)Cl und α -Cd(OH)Br die Spitzen der Wellungen, die Sauerstoffatome der Hydroxidgruppen die Täler, wobei die jeweiligen Ionentypen innerhalb der Anionenschichten Zickzack-Ketten ausbilden (vgl. Abb. 84). Die Stapelfolge der Anionenstapel in Richtung der c-Achse ist ABCD... (vgl. Abb. 83), wobei das Cadmium wieder nur jede übernächste Oktaederlückenschicht besetzt.

 $\eta = 0.28(3)$

 $\delta_{\rm CS} = 226(2) \text{ ppm}$

Die Sauerstoffumgebung ist sehr komplex (vgl. Abb. 81). In Anlehnung an die Beschreibung der Sauerstoffumgebung in α -Cd(OH)Br (vgl. Abs. 3.2.2) ist die Umgebung als OCd₃I-Tetraeder beschreibbar, dessen Cd-Cd-Verbindungskanten durch ein Sauerstoffatom und zwei Iodidionen überbrückt werden. Das Tetraeder um das zentrale O-Atom ist aber in β -Cd(OH)I elongiert, da das Iodidion der nächsten Oktaederschicht mit 371,1(5) pm in Relation zu den anderen Iodidionen (356,7(5) pm und 365,0(5) pm) weiter entfernt ist. Das Iodidion ist im Rahmen der Fehlergrenzen etwa soweit entfernt wie die übernächsten Sauerstoffatome (370,9(4) pm), die wegen der besseren Übersichtlichkeit in Abbildung 81 weggelassen worden sind. Die Abstände zwischen den neutralen Oktaederschichten sind also in β -Cd(OH)I in Relation zu den entsprechenden Abständen in α -Cd(OH)Br aufgeweitet. Innerhalb der Oktaederschichten ((110)-Ebene) sind die $[Cd(OH)_{3/3}X_{3/3}]$ -Oktaeder in der Iodidverbindung jedoch gestauchter als in der Bromidverbindung. Dies wird deutlich in der Ansicht der Umgebung des Sauerstoffatoms, in der sich ein weiteres Iodidion derselben Schicht befindet, das im Vergleich zu den anderen Iodidionen mit 357,3(5) pm einen relativ kurzen Abstand besitzt (vgl. Abb. 81, mit Pfeil markiert). Mit dem zentralen Sauerstoffatom und einem weiteren Iodidion bildet dieses Iodidion ein fast gleichschenkliges Dreieck. Die I-I-Grundlinie dieses Dreiecks schließt beinahe ein Cadmiumatom ein. Der Winkel der I-Cd-I-Verbindungachse, die die Achse eines benachbarten CdO_3I_3 -Oktaeders bildet, beträgt 167,39(2)°.



Abb. 80: Umgebung des Cadmiumatoms



Abb. 81: Umgebung des Sauerstoffatoms der Hydroxidgruppe



Abb. 82: Umgebung des Iodatoms



Abb. 83: Schichtstruktur von β -Cd(OH)I, Blickrichtung entlang [010]



Abb. 84: Schichtaufsicht, Blickrichtung entlang [001]

Die Iodidumgebung ist mit der Bromidumgebung in α -Cd(OH)Br fast identisch (vgl. Abb. 82 und Abs. 3.2.2, Abb. 56). Drei Cadmiumatome und ein Iodidion der nächsten Schicht bilden ein verzerrtes Tetraeder um das zentrale Iodidion. Zwei Cd-Cd-Verbindungskanten werden durch jeweils ein Sauerstoffatom, die dritte Cd-Cd-Verbindungskante durch zwei Sauerstoffatome überbrückt. Das verzerrte Cd₂O₂-Viereck ist dabei leicht von der Cd₃-Grundfläche des ICd₃O-Tetraeders zu dessen Spitze gekippt. Die Tabelle 28 faßt die wichtigsten Winkel- und Abstandsdaten aus der Einkristallstrukturlösung für β -Cd(OH)I zusammen.

CdI	Abstände / pm	Cd Umgahungi CdO L. Oktoadar	Winkel / °
Cu-I	298,78(8)		167 20(2)
	303,94(8)	I-Cd-I	107,39(2)
	304,54(8)	I-Ca-O	85,4(1)
Cd-O	226,8(4)		88,6(1)
	227,1(5)	O-Cd-O	79,3(2)
	228,2(4)		109,2(2)
Cd-Cd	350,5(1)	O-Umgebung: OCd ₃ I-Tetraeder	
	373,96(6)	Cd-O-I ^{nächste Schicht}	102,4(2)
	376,23(5)		109,7(2)
O-I	356,7(5)		119,7(2)
	357,3(5)	O-Umgebung: OI ₃ -Pyramide	
	365,0(5)	I-O-I	69,49(9)
	375,3(4)		143,1(1)
O-I ^{nächste Schicht}	371,1(5)		143,4(1)
O-O	290,6(9)	O-Umgebung: OI ₂ -Dreieck	
	370,9(4)	I-O-I	114,1(1)
I-I	411,35(7)	O-I-I	33,0(1)
			32,9(1)
		O-Umgebung: Cd ₂ O ₂ -Raute	
		O-Cd-O-Cd	180,0(2)
		I-Umgebung: ICd ₃ O-Tetraeder	
		Cd-I-O ^{nächste Schicht}	123,00(7)
			130,63(7)
			136,81(7)
		I-Umgebung: IO ₃ -Pyramide	
		0-I-0	61,83(9)
			135,98(5)
			137,34(6)

Tabelle 28: Abstands- und Winkelwerte aus der Einkristallstrukturlösung

3.3.3 Kristallstruktur von α -Cd(OH)I

Bei der Darstellung des deuterierten Präparats Cd(OD)I wurde ein Pulvergemenge aus beiden Modifikationen erhalten, das ein Röntgen-Pulverdiffraktogramm mit geringen Textureffekten ergab, die für diese Verbindungen ansonsten typisch sind (vgl. Abs. 3.2.1). So wurde mit diesen Röntgenpulverdaten versucht, neben der bereits aus der Einkristallstrukturlösung bekannten β -Form auch die Kristallstruktur der α -Form von Cd(OH)I zu verfeinern.

Als Startmodell für die β -Modifikation wurde die aus den Einkristallmessungen erhaltene Kristallstruktur verwendet. Das Startmodell für die α -Modifikation wurde einmal aus den Elementarzellparametern der Zellindizierung von Walter-Levy und Groult [24] und zum anderen aus den Atompositionen entwickelt, die aus dem vermutlich isotypen α -Cd(OH)Br geometrisch abgeleitet wurden. Die Verfeinerung ließ sich aber nur unter Einschränkungen stabil halten. Ein Problem stellt die große Ähnlichkeit der beiden Modifikationen dar. Dies führt auch zu einer sehr großen Ähnlichkeit der Pulverdiffraktogramme (vgl. die Strichdiagramme aus der JCPDS [98] für α -/ β -Cd(OH)I nach [24], Abb. 85), so daß sehr viele der gemessenen Reflexe durch Überlappung von Reflexen beider Modifikationen gebildet werden.



Abb. 85: Strichdiagramme aus der JCPDS-Datenbank [98]: (a) α-Cd(OH)I, (b) β-Cd(OH)I

Ein weiteres Problem ist die geringe Menge an α -Modifikation, die nach der Phasenanalyse aus der Rietveld-Verfeinerung nur ca. 7 % beträgt.¹⁹ So konnte die β -Form ohne große Einschränkungen verfeinert werden. Für die α -Form mußten jedoch einige Beschränkungen hingenommen werden, um eine kristallchemisch sinnvolle Struktur zu erhalten, da insbesondere die Position des Sauerstoffatoms bei freier Verfeinerung große Schwierigkeiten bereitete:

- Die isotropen Temperaturfaktoren wurden f
 ür alle Atome der α-Form auf 0,02 Å² festgelegt und w
 ährend der Verfeinerung festgehalten, da eine Freigabe der U_{iso} f
 ür Iod und Sauerstoff zu negativen Werten f
 ührte.
- Die Parameter der Profilfunktionen f
 ür die α-Form wurden manuell auf die Parameter der β-Form fixiert, da ansonsten keine Konvergenz in den Verfeinerungszyklen zu erreichen war.
- Als letzte Einschränkung wurden Cd-O-Bindungslängen im Bereich zwischen 225 und 230 pm ("soft constraints") für beide Modifikationen vorgegeben, um die Position des Sauerstoffatoms im strukturchemisch sinnvollen Rahmen zu halten.

Mit Hilfe dieser Einschränkungen konnte eine Verfeinerung der beiden Modifikationen mit dem Programm GSAS [41] nebeneinander erreicht werden. Die Genauigkeit der kristallchemischen Größen wurde dadurch natürlich herabgesetzt, insbesondere die Abstände und Winkel, an denen Sauerstoffatome beteiligt sind. Die R-Werte der eingeschränkten Verfeinerung (Profil-, Strukturund Bragg-R-Wert) hingegen sind nur wenig größer als in der freien Verfeinerung (ca. 0,5% -1%), die aber keine kristallchemisch sinnvolle Struktur ergab.



Abb. 86: Rietveld-Profilanpassung für α - und β -Cd(OH)I aus Röntgenpulverdaten

¹⁹ Die Werte für die Phasenanalyse sind zwar wegen fehlender Standardisierung sehr unsicher, jedoch wird qualitativ klar, daß nur wenig von der α - und viel von der β -Form im Pulver vorliegt.

Das Diffraktogramm des α -/ β -Cd(OD)I-Gemenges mit der Rietveld-Profilanpassung zeigt Abbildung 86. Die Tabelle 29 faßt die Parameter der Kristallstrukturmodelle der jeweiligen Modifikation zusammen, Tabelle 30 gibt einen Überblick über die Diffraktogrammparameter, und Tabelle 31 stellt die Abstände und Winkel der beiden Formen gegenüber.

Tabelle 29: Kristallstrukturparameter für α - und β -Cd(OD)I nach der Rietveld-Verfeinerung

	α-Cd(OD)I	β-Cd(OD)I
Raumgruppentyp	P 2 ₁ /c	Pbca
Kristallsystem	monoklin	orthorhombisch
Elementarzellparameter	a = 690, 2(1) pm	a = 744,93(2) pm
Liementaizenparameter	b = 745, 7(2) pm	b = 661, 86(2) pm
	c = 661, 4(2) pm	c = 1295,00(3) pm
	$\beta = 110,32(1)^{\circ}$	
Zahl der Formeleinheiten pro Elementarzelle	4	8
Atomlagon y y z		
Atomiagen x y z	0.022(2) 0.872(2) 0.200(2)	0 9629(5) 0 2172(4) 0 5082(2)
Cu	0,023(3) 0,872(3) 0,209(3)	0,8038(5), 0,2172(4), 0,5082(2)
Ι	0,319(2) 0,581(3) 0,193(2)	0,5880(3) 0,0698(3) 0,6574(2)
0	0,873(5) 0,650(4) 0,348(4)	<i>0,633</i> (2) 0,406(2) 0,437 (1)
T .		
Isotrope		
1 emperaturtationen		
U _{iso} / A ⁻	0.020†	0.010(1)
Cu	0,020	0,015(1)
1	0,020	0,015(1)
0	$0{,}020^{\dagger}$	0,006(5)
Volumen / (10^6 pm^3)	319,25(6)	638,48(2)
Relative	7 %	93 %
Phasenverteilung		

[†] U_{iso} -Werte für α -Form gefixt.

	α-Cd(OD)I	β-Cd(OD)I		
Diffraktometer	Siemens 1	D500		
Meßbereich 2Θ ,	7° - 60)°		
Schrittweite, Meßzeit pro Schritt	0,01°, 6 s			
Wellenlänge	Cu-K _a			
$\lambda(K_{\alpha1}) \ / \ \mathring{A}; \ \lambda(K_{\alpha2}) \ / \ \mathring{A}$	1,54056 ; 1,54439			
Verhältnis $K_{\alpha 1}/K_{\alpha 2}$	0,46			
Profilfunktion mit den verfeinerten	Funktionstyp 2			
Parametern	U, V, W, L	_x , asym		
	(nur für β-Form verfeiner	rt, für α-Form gefixt)		
Untergrundfunktion	Shifted Chebyshev			
	6 Koeffizi	enten		
Bevorzugte Orientierung	March-Dollase-Funktion	March-Dollase-Funktion		
	in [001]	in [001]		
Anzahl der Reflexe	377			
Anzahl der Variablen	44			
<u>R-Werte</u>				
wR _p (alle); R _p (alle)	0,1342;0	,0940		
$R(F_o^2)$	0,051	1		
$R_{Bragg}(F_o)$	0,0934	0,0311		

Tabelle 30: Diffraktogramm-Parameter der Rietveld-Verfeinerung

Tabelle 31 (a): Abstände für α - und β -Cd(OH)I

r/pm	α-Cd(OD)I	β-Cd(OD)I	r/pm	α-Cd(OD)I	β-Cd(OD)I
Cd-I	301(3)	298,5(4)	O-I	345(4)	361(1)
	308(2)	305,1(3)		361(3)	363(1)
	316(3)	306,2(3)		371(4)	369(1)
Cd-O	226(2)	226(1)		377(3)	376(1)
	225±1 [‡]	225±1 [‡]			
	227(2)	228(1)	O-I ^{näch. Sch.}	364(4)	365(1)
	227±1 [‡]	227±1 [‡]			
	231(1)	231(1)	0-0	311(6)	285(2)
	229±1 [‡]	226±1‡			
Cd-Cd	329(4)	352,5(5)		363(3)	374(1)
	378(2)	371,8(3)	I-I	415(3)	409,6(3)
	379,7(7)	375,59(6)		416(3)	429,2(2)
	[‡] ,,soft constraints"			432(3)	438,1(4)

Tabelle 31	(b):	Winkel	für α-	und	β-Cd(OD)I
------------	------	--------	--------	-----	-------	------

Winkel / ° für	α-Cd(OH)I	β-Cd(OH)I
Cd-Umgebung: CdO ₃ I ₃ -Oktaeder		<u> </u>
I-Cd-I	162,0(4)	168(1)
I-Cd-O	84(1)	85,4(4)
	87(2)	88,3(4)
O-Cd-O	87(2)	77,9(8)
	105(2)	110,3(9)
O-Umgebung: OCd ₃ I-Tetraeder		
Cd-O-I ^{nächste Schicht}	101(2)	103,9(2)
	110(1)	111,3(3)
	124(3)	119,1(7)
O-Umgebung: OI ₃ -Pyramide		
I-O-I	69(1)	68,1(2)
	145(2)	143,1(5)
	145(4)	143,8(7)
I-Umgebung: ICd ₃ O-Tetraeder		
Cd-I-O ^{nächste Schicht}	121,2(8)	124,5(4)
	123(1)	130,7(3)
	145(2)	136,6(5)
I-Umgebung: IO ₃ -Pyramide		
O-I-O	59(1)	61,5(2)
	132(1)	138,1(7)
	145(1)	136,8(5)

Die große Ähnlichkeit der beiden Kristallstrukturmodifikationen zeigt sich sehr deutlich in den Inhalten der Tabellen 29 bis 31. So sind die Umgebungen der einzelnen Ionensorten in α - und β -Form fast identisch. In Abbildung 87 sind die kristallchemischen Umgebungen der einzelnen Ionensorten der beiden Modifikationen gegenübergestellt, was ihre große Ähnlichkeit veranschaulicht. Es treten nur sehr kleine Abstandsunterschiede und geringe Winkelvariationen auf.



Abb. 87: Vergleich der kristallographischen Umgebungen der einzelnen Atome in α -Cd(OD)I und β -Cd(OD)I: (a) Cd-Umgebung, (b) O-Umgebung, (c) I-Umgebung

Im Vergleich der Elementarzellen fällt auf, daß die monokline Elementarzelle exakt die Hälfte des Volumens der orthorhombischen Elementarzelle aufweist. Dementsprechend ist auch die Länge der b-Achse der α -Form identisch mit der Länge der a-Achse der β -Form. Ebenso verhalten sich die Längen der c-Achse der monoklinen und der b-Achse der orthorhombischen Modifikation. Dennoch sind die Zellen der beiden Modifikationen unterschiedlich und lassen sich nicht ineinander überführen. Um dies deutlich herauszustellen, wurden aus der Elementarzelle der orthorhombischen Form eine monokline Zelle konstruiert und die erhaltenen Elementarzellparameter mit denen der monoklinen Form verglichen. Werden zwei orthorhombische Elementarzellen betrachtet, die über die ac-Ebene miteiander verknüpft sind (vgl. Abb. 88), so kann über die Flächendiagonalen der bc-Ebene eine monokline Zelle konstruiert werden, ohne die Rechtshändigkeit des Koordinatensystems aufzugeben.



Mathematisch kann man diese Transformation als Multiplikation des Zeilenvektors $(\vec{a} \ \vec{b} \ \vec{c})$ mit der Matrix τ_1 beschreiben. Wird bei der Transformation der orthorhombischen Zelle die a`-Achse halbiert (halbes Zellvolumen der monoklinen Zelle, s.o.), so sind nur sehr geringe Unterschiede zur monoklinen Zelle von α -Cd(OH)I erkennbar (vgl. Tab. 29 und Gl. (13)). Bei der α -Form ist lediglich die a-Achse etwas kürzer und der monokline Winkel etwas kleiner.

orthorhombische Zellparameter

$$a = 745pm \quad b = 662pm \quad c = 1295pm$$

$$\downarrow$$

Transformation mit τ_1

monokline Zellparameter

$$a' = \frac{1}{2}\sqrt{b^2 + c^2} = 727 \, pm \quad b' = a = 745 \, pm \quad c' = b = 662 \, pm$$
$$\beta' = 90 + \arcsin \frac{b}{a'} = 117^\circ$$

Dies bedeutet kristallchemisch, daß in der monoklinen Modifikation des Cd(OH)I die Oktaederschichten näher zusammengerückt sind (vgl. Abb. 89). Dieser Effekt kann durch die unterschiedlichen Stapelvarianten der Anionenschichten hervorgerufen werden. Denn in α -Cd(OH)I haben diese die Abfolge ABAB... in Richtung der a-Achse, d.h. die Oktaederschichten sind direkt übereinander gestapelt und damit dichter gepackt als in β -Cd(OH)I, bei dem die Abfolge ABCD... in Richtung der c-Achse ist ($\equiv a'$ -Achse in transformierter Form). Die Wellungen der einzelnen Oktaederschichten sind sich wiederum sehr ähnlich, denn die Wellungsparameter der unterschiedlichen Modifikationen sind fast gleich: $\Omega(\alpha$ -Form) = 5,9 mit $\omega_{\alpha} = 142^{\circ}$ und $\Omega(\beta$ -Form) = 6,0 mit $\omega_{\beta} = 143^{\circ}$. Der Raumgruppentyp der α -Form ist eine maximale non-isomorphe Untergruppe

Der Raumgruppentyp der α -Form ist eine maximale non-isomorphe Untergruppe zum Raumgruppentyp der β -Form (translationsgleicher Übergang vom Index 2):

$$P 2_1/b 2_1/c 2_1/a \xrightarrow{[t2]} P 1 2_1/c 1$$
(14)

Beim Vergleich der Atomlagen zwischen den beiden unterschiedlichen Formen ist ebenfalls eine sehr große Verwandtschaft zu erkennen (vgl. Tab. 29, die korrelierenden Atomlagenpaare der einzelnen Atomsorten sind durch den gleichen Schrifttyp (fett, kursiv, normal) gekennzeichnet). Werden die Werte für die Atomlage z von β -Cd(OH)I verdoppelt und dann um eins vermindert, lassen sich fast alle Atomlagen von der α -Form entsprechend der Achsvertauschung (vgl. Abb. 88 und Gl. (13)) aus den Atomlagen der β -Form ableiten. Lediglich der y-Wert (0,0698) der Iodidatomlage in β -Cd(OH)I fällt etwas aus der Reihe, da dieser mehr als die Hälfte kleiner ist als der zugehörige z-Wert (0,193) der Iodidatomlage in α -Cd(OH)I.

Im wesentlichen kann also der Unterschied zwischen der monoklinen α -Form und der orthorhombischen β -Form auf die verschiedene Stapelung der Anionenschichten zurückgeführt werden. Dieses Phänomen ist ähnlich dem Polytypismus bei CdI₂ [103, 109] und wäre auch ein Erklärungsansatz für das gleichzeitige Auftreten beider Modifikationen in den Reaktionen und somit für die schwierige Darstellung phasenreiner Präparate.



(a)



(b)

Abb. 89: Vergleich der Stapelfolgen der einzelnen ${}^{2}_{\infty}$ [Cd(OH)_{3/3}I_{3/3}]-Schichten (a) α -Cd(OH)I, Blickrichtung entlang [001] (b) β -Cd(OH)I, Blickrichtung entlang [010]

3.3.4 Wasserstoffposition, -brückenbindung und Dynamik der Hydroxidgruppe

Die experimentellen Untersuchungen zur Wasserstoffposition, -brückenbindung und Hydroxiddynamik sind wie bei α -Cd(OH)Br durch das gleichzeitige Auftreten der beiden Modifikationen in den Pulverproben behindert. Kleine Mengen an phasenreinem β -Cd(OH)I konnten durch Isolierung von Einkristallen unter dem Lichtmikroskop erhalten werden und für Ramanmessungen bei Raumtemperatur sowie für die Aufnahme von ¹¹³Cd-MAS-NMR-Spektren herangezogen werden. Ein qualitativer Unterschied zu den Messungen an Präparaten, die beide Modifikationen enthielten, konnte aber nicht festgestellt werden.

Die Ramanmessungen wurden in Abhängigkeit von der Temperatur im Bereich von 10 bis 285 K durchgeführt. Abbildung 90 zeigt die Ramanspektren für die jeweiligen Temperaturen.



Abb. 90: Temperaturabhängige Ramanspektren von Cd(OH)I: (a) niedriger Wellenzahlbereich (Libration und Phononen), (b) hoher Wellenzahlbereich (Vibration)

Alle Ramanspektren sind durch starke Fluoreszens beeinflußt, so daß eine Untergrundkorrektur zur Auswertung durchgeführt wurde. Als Wellenzahlen für die Librations- und Vibrations-Moden sind die Maxima der Schwingungsbanden angegeben. Als Unsicherheit für die Schwingungsfrequenzen können ± 3 cm⁻¹ als vernünftige Größe angenommen werden. Im Rahmen dieser Fehlerabweichung sind die Librations- und Vibrationsmoden als unabhängig von der Temperatur anzusehen.

Die Librationen sind wegen der Symmetrie der Atomlagen aufgespalten (vgl. Abs. 3.2.3). Die Vibration liegt ca. 60 cm⁻¹ unterhalb der Schwingung des freien Hydroxids (3556 cm⁻¹ [78]), vergleichbar mit der OH-Vibration von Cd(OH)Br und etwas unterhalb der von Cd(OH)Cl. Wie schon im Hydroxidbromid sind auch hier leichte Wasserstoffbrückenbindungsanteile zu erwarten. Näheres wird im Zusammenhang mit quantenmechanischen ELF-Berechnungen diskutiert (s.u.).

Das ²H-NMR-Spektrum bei Raumtemperatur (vgl. Abb. 91) von Cd(OD)I gleicht sehr stark den Spektren der beiden anderen Hydroxidhalogenide. Lange T₁-Zeiten (näherungsweise 300s) und eine große Quadrupolkopplungskonstante (QCC = 254 kHz) scheinen typisch für die Hydroxidhalogenide von Cadmium zu sein. Die mittlere Linie zwischen den beiden Pake-Dubletts ist wieder auf H-/D-Austausch mit Wasser zurückzuführen (vgl. Abs. 3.1.3), zumal für die Darstellung des Cd(OD)I nur im Vakuum getrocknetes Cadmiumiodid eingesetzt wurde, und das Ramanspektrum eine schwache O-H-Bande zeigte (I(v_{OH})/I(v_{OD}) ≈ 1/50).



Abb. 91: ²H-NMR-Spektrum von Cd(OD)I bei Raumtemperatur, QCC = 254 kHz

Unter der Berücksichtigung der NMR-Ergebnisse von Cd(OH)Cl und Cd(OH)Br (vgl. Abs. 3.1.3 und 3.2.3) scheinen auch bei Cd(OH)I Reorientierungsprozesse mit großen Winkeländerungen nicht stattzufinden.

Auch für β -Cd(OH)I sollen die experimentellen Ergebnisse durch quantenmechanische Rechnungen ergänzt werden. Grundlage bildet wie bei den Berechnungen für das Hydroxidbromid ein [Cd₃(OH)₂I₄]-Cluster. Dieser entspricht nach den Daten der Einkristallstrukturlösung für β -Cd(OH)I aber nicht exakt der kristallographischen Umgebung der zentralen Hydroxidgruppe, da das Iodidion der nächsten Schicht mit 371,1(5) pm in Rahmen der Fehlerbreite genauso weit entfernt ist wie die zwei übernächsten Sauerstoffe (370,9(4) pm), die zusammen mit der zentralen OH-Gruppe eine Zickzack-Kette von Hydroxidionen bilden. Diese Hydroxidgruppen sind in den Berechnungen aber nicht berücksichtigt worden. Die Abbildung 92 zeigt den Cluster, der zu den Rechnungen herangezogen worden ist.



Die H-Atome sind in der Startgeometrie in einem Abstand von 97 pm von den jeweiligen Sauerstoffatomen so positioniert worden, daß die O-H-Verbindungsachse mit den drei Cd-O-Verbindungsachsen gleiche Winkel (110,9°) einschließt (ideal tetraedrische Anordnung um das Sauerstoffatom).

Tabelle	32:	Abstände	und	Winkel	für	die	Hydroxidgruppen	nach	den
Geometrieoptimierungen mit GAMESS [†] und GAUSSIAN [‡]									

Basis-Satz Methode	r(O-H1) / pm	r(O-H2) / pm	r(I-H1) / pm	Winkel Cd-O-H1 /°	Winkel O-H-I /°
[†] PM3	95,5	94,3	280,4	108	160
semiemp.				108	
				116	
[†] SBK	98,8	96,5	276,1	109	163
Pseudo-				111	
potential				113	
[†] 3-21G	98,8	96,5	276,4	108	162
HF				111	
				114	
[‡] 3-21G**	96,1	94,0	278,8	108	163
HF				111	
				114	
[‡] 3-21G**	98,2	95,4	276,1	110	165
MP2 ²⁰				112	
				111	

Anmerkung: H1 ist an das zentrale, H2 an das äußere Sauerstoffatom gebunden.

²⁰ Bei dieser Berechnung ist zu beachten, daß der "maximum displacement"-Wert während der Optimierung nicht vollständig konvergiert ist (0.00018 über dem vorgegebenen Grenzwert)!

Als erstes wurden Geometrieoptimierungen mit verschiedenen Basis-Sätzen und Methoden durchgeführt, wie schon bei Cd(OH)Cl und Cd(OH)Br mit der Einschränkung, daß nur die Positionen der H-Atome variabel waren. Es wurden keine Symmetrievorgaben gemacht (C_1 Symmetrie), wobei das äußere H-Atom nicht näher betrachtet werden soll, da es im Cluster nicht die gleiche kristallographische Umgebung wie die zentrale OH-Gruppe besitzt (vgl. Abs. 3.2.3).

Die Ergebnisse der Geometrieoptimierungen für die unterschiedlichen Basis-Sätze und Methoden sind in Tabelle 32 zusammengefaßt.

Im Vergleich zu den O-H-Bindungslängen aus den Geometrieoptimierungen im freien Hydroxid (vgl. Abs. 3.1.3) und dem $[Cd_3(OH)_2Br_4]$ -Cluster (vgl. Abs. 3.2.3) ist der O-H-Abstand im Hydroxidiodidcluster deutlich (ca. 1pm), gegenüber dem Cluster $[Cl_3Cd_3(OH)Cl_3]$ geringfügig (ca. 0,4 pm) verkürzt. Für größere Basis-Sätze sollte der Abstand unter der Berücksichtigung der Abstandsentwicklung im freien Hydroxidion ≤ 96 pm liegen.

Die Winkel, die die O-H-Bindungsachse mit den drei Cadmiumatomen bildet, variieren mit den unterschiedlichen Basis-Sätzen nur wenig (mit Ausnahme der semiempirischen Rechnung) und weichen etwas von der ideal tetraedrischen Umgebung des Sauerstoffatoms ab (3 x 111°). Die Abweichung ist aber nicht so stark wie im Hydroxidbromid-Cluster. Die Abstoßungskräfte durch das Iodidion der nächsten Schicht sind wegen des weiteren Abstands zur Hydroxidgruppe offensichtlich kleiner geworden.

Der Winkel, den die O-H-Bindungsachse mit dem Iodidion der nächsten Schicht einnimmt, weicht mit ca. 163° etwas von der Anordnung einer linearen Wasserstoffbrückenbindung ab. Die Abstände zwischen dem H-Atom und diesem Iodidion liegen zwar im Bereich von O-H...I-Wasserstoffbrückenbindungen [97], jedoch sind diese etwas weiter von der unteren Abstandsgrenze entfernt als die entsprechenden Werte im $[Cd_3(OH)_2Br_4]$ -Cluster. Für die Hydroxidiodide im Laurionit-Typ wird ein maximaler O-H...I-Brückenbindungsabstand mit 325 pm angegeben. Die Auslenkung der OH-Bindung von einer linearen O-H...I-Wasserstoffbrückenbindung liegt bei allen Basis-Sätzen im Bereich zwischen 12° und 13°.

Anschließend wurden wie bei den Berechnungen von Cd(OH)Br (vgl. Abs. 3.2.3) die O-H-Abstände an den beiden ausgezeichneten Positionen – ideal tetraedrische Anordnung und lineare O-H...I-Brückenbindung der zentralen OH-Gruppe²¹- auf 3-21G/HF Niveau optimiert und die erhaltenen Energien mit der Energie aus der Geometrieoptimierung mit dem entsprechenden Basis-Satz verglichen.

Bei der Abstandsoptimierung (3-21G/HF Rechnung) mit einer ideal tetraedrischen Anordnung um die Sauerstoffatome ist der O-H-Abstand mit 98,8 pm derselbe wie der aus der Geometrieoptimierung mit gleicher Basis. Der Winkel O-H-Iliegt mit 168° näher an der linearen O-H...I-Anordnung, die Auslenkung der OH-Bindung beträgt hier 10° und ist etwas geringer als bei der geometrieoptimierten Struktur. Die Gesamtenergie dieses Clusters ist –44022,26603 Hartree und liegt 7,8 kJ/mol über dem Energiewert aus der Geometrieoptimierung mit gleicher Basis.

²¹ Die äußere OH-Gruppe hatte bei beiden Optimierungen eine ideal tetraedrische Anordnung.

Der optimierte Abstand bei linearer O-H-I-Anordnung ist mit 98,9 pm nur unwesentlich größer als bei der ideal tetraedrischen Anordnung und der geometrieoptimierten Struktur. Die Winkel Cd-O-H weichen mit 102°, 110° und 120° jedoch stark von den Winkeln einer tetraedrischen Anordnung ab. Die Energie dieser Anordnung ist mit –44022,26269 Hartree um 16,6 kJ/mol höher als die Energie der geometrieoptimierten Struktur.

Da die Kristallstrukturen von α -Cd(OH)Br und β -Cd(OH)I sehr ähnlich sind und dementsprechend ähnliche Sauerstoffumgebungen besitzen, sind auch hier die Geometrieoptimierungen einerseits durch die Ausbildung einer tetraedrischen Anordnung um das Sauerstoffatom, andererseits durch die OH-I-Abstoßung geprägt, die durch Wasserstoffbrückenbindungsanteile teilweise kompensiert wird. Da die Abstände der Hydroxidionen zu den Iodidionen der nächsten Schicht in Relation zu denen derselben Schicht etwas größer sind als die entsprechenden Abstände in α -Cd(OH)Br, haben die Abstoßungskräfte in β -Cd(OH)I geringeren Einfluß, was sich besonders im kürzeren OH-Bindungsabstand im [Cd₃(OH)₂I₄]-Cluster bemerkbar macht. Dementsprechend sollten auch in β -Cd(OH)I geringere Wasserstoffbrückenbindungsanteile vorliegen als in α -Cd(OH)Br.

Berechnungen der lokalisierten Molekülorbitale (LMOs) und der Elektronen-Lokalisierungs-Funktion sollen auch bei Cd(OH)I das Bild über die Hydroxidgruppe in dieser Verbindung ergänzen. Strukturelle Grundlage bildet der Cluster mit den H-Positionen, die durch die Geometrieoptimierung mit einer 3-21G Basis ermittelt wurden. Die Abbildung 93 (a) zeigt die Ausrichtung der LMOs entlang der Cd-O-Bindungsachse, die die freien Elektronenpaare am Sauerstoffatom der Hydroxidgruppe repräsentieren. In Abbildung 93 (b) ist das Überlappen eines Iodid-LMOs mit dem LMO der OH- σ -Bindung dargestellt, wie es in den LMO-Bildern von α -Cd(OH)Br auch schon zu sehen war (vgl. Abs. 3.2.3, Abb. 75).



Abb. 93:(a) LMOs am Sauerstoffatom der zentralen Hydroxidgruppe entlang der
Cd-O-Bindungsachsen

(b) LMO entlang der O-H-s-Bindung und LMO eines freien Elektronenpaars am Iodidatom der nächsten Schicht



(a)



(b)





- **Abb. 94:** ELF-Bilder vom $[Cd_3(OH)_2I_4]$ -Cluster mit 3-21G/HF optimierten H-Positionen: (a) ELF-Isofläche für ELF = 0,6
 - (b) ELF-Längsschnitt entlang der O-H...I-Verbindungsachse
 - (c) ELF-Querschnitt durch eine Cd₃-O-Ebene

In den ELF-Bildern wird wieder die starke Abflachung des Torus am Sauerstoffatom, der die drei Attraktoren der freien Elektronenpaare repräsentiert (vgl. Anhang I), in Richtung der nächsten Cd-Atome erkennbar (vgl. Abb. 94 (a)). Im Längsschnitt (vgl. Abb. 94 (b)) ist hier sogar ein kleiner Berührungspunkt zwischen der äußeren ELF-Isolinien vom Cadmium und von der Hydroxidgruppe zu sehen, was den kovalenten Anteil an der Cd-O-Bindung verdeutlicht. Die starke Polarisation des Sauerstoffatoms durch die Cadmiumatome wird auch im Querschnitt (vgl. Abb. 94 (c)) deutlich, in dem sich wie schon im Cd(OH)Cl- und Cd(OH)Br-Cluster die Dreiecksform des Sauerstoffatoms zeigt. Die Hydroxidgruppe ragt wie schon bei α -Cd(OH)Br relativ weit in den ELF-Bereich des Iodidions der nächsten Schicht hinein, so daß dessen Hülle stark deformiert ist. Geringe Wasserstoffbrückenbindungsanteile sind hier also ebenfalls vorhanden.

3.3.5 Zusammenfassende Diskussion

β-Cd(OH)I kristallisiert isotyp zu β-Zn(OH)Cl [17]. Die Kristallstruktur ist aus elektrisch neutralen ${}^{2}_{\infty}$ [Cd(OH)_{3/3}I_{3/3}]-Oktaederschichten aufgebaut, die leicht gewellt sind. Die Anionenschichten haben die Stapelfolge ABCD... in Richtung der c-Achse, wobei das Cadmium jede zweite der Oktaederlückenschichten besetzt, die sich aus der Anionenpackung ergeben. In den einzelnen Schichten der Anionenstapel liegen die beiden Anionensorten nebeneinander vor, das Iodid auf den Spitzen, das Hydroxid in den Tälern der Wellen. In den Anionenschichten bilden die jeweiligen Anionensorten Zickzack-Ketten aus.

Die zu α -Cd(OH)Br isotyp kristallisierende, monokline Form des Cadmiumhydroxidiodids unterscheidet sich von β -Cd(OH)I im wesentlichen nur durch die unterschiedliche Stapelung der Anionenschichten, die in der α -Form ABAB... in Richtung der a-Achse ist. In den Umgebungen der einzelnen Ionen sowie in der Wellungsstärke der Oktaederschichten sind sich die beiden Modifikationen sehr ähnlich. Die Ausbildung unterschiedlicher Stapelvarianten ist ähnlich dem Verhalten von CdI₂ [103].

Die H-Atomlage in β -Cd(OH)I wurde mittels ²H-NMR-Spektroskopie und quantenmechanischer Rechnungen bestimmt. Die NMR-Parameter (lange T₁-Zeit und große QCC) der Raumtemperaturmessung lassen unter Berücksichtigung der Ergebnisse von Cd(OH)Cl (vgl. Abs. 3.1.3) und Cd(OH)Br (vgl. Abs. 3.2.3) sowie unter Einbeziehung der kristallographischen Umgebung der Hydroxidgruppe darauf schließen, daß auch hier nur Kleinwinkellibrationen der OH-Gruppe vorliegen. Die quantenmechanischen Geometrieoptimierungen der H-Positionen zeigen relativ unabhängig vom gewählten Basis-Satz eine geometrische Anordnung, die etwas von der ideal tetraedrischen Umgebung des Sauerstoffatoms sowie von einer Anordnung mit linearer O-H...I-Brückenbindung abweicht. In dieser Anordnung scheinen die Energie für die Ausbildung eines idealen Tetraeders um das Sauerstoffatom und die Abstoßungsenergie zwischen der OH-Gruppe und dem Iodidion der nächsten Schicht ein Gleichgewicht zu bilden. Auch hier läßt sich eine gute Übereinstimmung der OH-Anordnung mit der experimentellen Ermittlung der H-Position in α -Cu(OH)Cl feststellen (vgl. Abs. 3.2.4).

Die Bindungslänge der O-H-Bindung (in Abhängigkeit vom Basis-Satz) ist kürzer als in den Rechnungen zur freien Hydroxidgruppe und zu α -Cd(OH)Br und ist vergleichbar mit dem Abstand, der in den Rechnungen zu Cd(OH)Cl erhalten wurde. Mit den Koordinaten, die aus der Geometrieoptimierung mit dem Basis-Satz 3-21G**/MP2 erhalten wurden, resultiert für das H-Atom im β -Cd(OH)I die kristallographische Lage x = 0,650 y = 0,405 z = 0.365.

Die LMOs und ELF-Bilder weisen darauf hin, daß die benachbarten Cadmiumatome starken Einfluß auf die Hydroxidgruppe ausüben und der kovalente Bindungsanteil an der Cd-O-Bindung ausreicht, um eine freie Bewegung des Hydroxidions einzuschränken.

Der H...I-Abstand liegt mit ca. 290 pm (Winkel O-H-I ca. 164°) im Bereich von Wasserstoffbrückenbindungen für dieses System [97], jedoch ist der Abstand nicht wie in α -Cd(OH)Br im unteren, sondern im mittleren Wirkungsbereich dieses H-Brückenbindungstyps. Die ELF-Querschnitte haben auch gezeigt, daß die OH-Gruppe in den ELF-Bereich des Iodidions eindringt. Da die Vibrationsfrequenz wie bei Cd(OH)Br stärker zu niedrigeren Wellenzahlen gegenüber dem freien Hydroxid verschoben ist als in Cd(OH)Cl (vgl. Abs. 3.1.3 und 3.1.4), ist neben dem Einfluß der benachbarten Cadmiumatome ("synergetischer Effekt") auch im Cd(OH)I ein geringer Wasserstoffbrückenbindungsanteil anzunehmen (vgl. Abs. 3.2.4).

Cadmiumhydroxidhalogenide Cd(OH)X (X=Cl, Br, I)

3.4 Zusammenfassung

Die Cadmium(II)-hydroxidhalogenide der Form Cd(OH)X (X = F, Cl, Br, I) zeigen eine reiche Strukturvielfalt in der Reihe der Halogenidionen. Neben der schon strukturell bekannten Verbindung Cd(OH)F [9] konnten in dieser Arbeit die Kristallstrukturen von Cd(OH)Cl, α -Cd(OH)Br, α -Cd(OH)I und β -Cd(OH)I aufgeklärt werden.

Die Kristallstruktur von Cd(OH)Cl, die schon 1934 erstmalig untersucht wurde [16], konnte hier mit Einkristallröntgenbeugungsmessungen neu bestimmt werden. Die Strukturlösung unterscheidet sich ein wenig von der aus den alten Untersuchungen, dabei aber insbesondere in der kristallographischen Lage des Sauerstoffatoms. Es wurden zudem vollständige Informationen über die anisotropen Auslenkungsparameter sowie Gütefaktoren erhalten. Die Kristallstruktur ist aus elektrisch neutralen Cadmiumhydroxidchlorid-Oktaederschichten aufgebaut und läßt sich aus den einfachen Schichtstrukturen von CdCl₂ [22] und Cd(OH)₂ [23] ableiten. Die Oktaederschichten sind planar, wobei die Anionenschichten, die die Cadmiumatome umgeben, jeweils nur aus einer Ionensorte gebildet werden. Die Stapelfolge der Anionenschichten ist ABAC... in Richtung der c-Achse.

Die Kristallstruktur von α -Cd(OH)Br wurde erstmalig mittels Einkristalldiffraktion bestimmt. Die Verbindung kristallisiert isotyp zu α -Cu(OH)Cl, das sich nur in der näheren Umgebung des Metallkations von α -Cd(OH)Br unterscheidet, da das Oktaeder um das Kupfer(II)-Kation durch den Jahn-Teller-Effekt elongiert ist. Die Kristallstruktur ist wie bei Cd(OH)Cl aus elektrisch neutralen Cadmiumhydroxidbromid-Oktaederschichten aufgebaut, die in dieser Verbindung jedoch eine leichte Wellung aufweisen. Innerhalb einer Anionenschicht liegen zudem die unterschiedlichen Anionensorten nebeneinander vor, die Bromidionen auf den Spitzen und die Hydroxidionen in den Tälern der Wellen. Die Stapelfolge der Anionenschichten ist ABAB... in Richtung der a-Achse.

Durch Einkristallstruktur-Untersuchung an β -Cd(OH)I konnte die Kristallstruktur aufgeklärt werden. Die Verbindung kristallisiert isotyp zu β -Zn(OH)Cl. Mittels Struktur-Verfeinerung nach der Rietveld-Methode aus Pulverdaten, die α - und β -Modifikation von Cd(OH)I nebeneinander enthielten, wurden zum ersten Mal die Kristallstrukturen beider Formen einer Verbindung erhalten. Dies ermöglichte einen direkten Vergleich der beiden Formen, ohne kristallchemische Effekte zu berücksichtigen, die auf eine unterschiedliche Zusammensetzung des Hydroxidhalogenids zurückzuführen sind (wie z.B. unterschiedliche Metall- oder Halogenidionen). Die von Oswald und Feitknecht [19] vermutete Ähnlichkeit der α - und β -Form bei Zn(OH)Cl läßt sich bei den beiden Formen des Cadmiumhydroxidiodids experimentell bestätigen. Der Unterschied liegt im wesentlichen in den verschiedenen Stapelvarianten der Cadmiumhydroxidhalogenid-Oktaederschichten. Diese sind in beiden Modifikationen gewellt, wobei die unterschiedlichen Anionensorten nebeneinander in den Anionenschichten vorkommen. Die Stapelfolge der Anionenschichten in der monoklinen α -Form ist entsprechend des α -Cd(OH)Br ABAB..., in der orthorhombischen β -Form entsprechend des β -Zn(OH)Cl ABCD... Der Raumgruppentyp der monoklinen Form ist eine maximale non-isomorphe Untergruppe des Raumgruppentyps der orthorhombischen Form, und es lassen sich fast alle Atomlagen der monoklinen Form aus den Atomlagen der orthorhombischen Form ableiten.

Zur Ermittlung der Wasserstoff-Position in den Cadmiumverbindungen konnte in den experimentellen Untersuchungen von Cd(OD)Cl gezeigt werden, daß der Einsatz von Neutronen trotz des hohen Absorptionsvermögens von natürlichem Cadmium prinzipiell möglich ist. Der Gebrauch von Hohlzvlinder-Küvetten ist dafür unabdingbar. Die Messungen nach der TOF-Methode zeigten sich der konventionellen Methode mit konstanter Neutronenwellenlänge überlegen. Als hilfreiche Ergänzung zur Ermittlung der H-Position erwiesen sich quantenmechanische Rechnungen an Clustern, die der kristallographischen Umgebung der Hydroxidgruppe in der jeweiligen Verbindung entsprachen. In Kombination mit den TOF-Neutronenmessungen und temperaturabhängigen ²H-NMR-Spektren konnten für Cd(OH)Cl die H-Position und das dynamische Verhalten der Hydroxidgruppe als Kleinwinkellibrationen sehr genau bestimmt werden. Bei den Untersuchungen von Cd(OH)Br und Cd(OH)I wurden die H-Positionen allein aus Kombination von ²H-NMR-Spektren mit den Cluster-Rechnungen bestimmt. Die Verläßlichkeit der quantenmechanischen Rechnungen konnte einmal durch das Konvergenzverhalten innerhalb der Rechnungen überprüft werden. Zum anderen zeigten Vergleiche mit Hydroxidhalogeniden ähnlichen Aufbaus, deren H-Atomlage experimentell ermittelt wurde, eine sehr gute Übereinstimmung der OH-Anordnungen in der Kristallstruktur.

Die ²H-NMR-Spektren der Cd(OH)X-Verbindungen (X = Cl, Br, I) sind durch die langen T₁-Zeiten und große Quadrupolkopplungs-Konstanten geprägt, die für eine sehr eingeschränkte Dynamik (Kleinwinkellibrationen) der Hydroxidgruppe sprechen. Ab Initio Rechnungen der lokalisierten Molekülorbitale und der Elektronen-Lokalisierungs-Funktion konnten hierfür einen Erklärungsansatz geben. Das Sauerstoffatom bildet mit den Atomen in der ersten Umgebungssphäre ein leicht deformiertes OHCd₃-Tetraeder aus. Die Rechnungen zeigten einen großen kovalenten Anteil an der Cd-O-Bindung, so daß die Ausbildung der tetraedrischen Sauerstoff-Umgebung energetisch bevorzugt und eine Auslenkung aus dieser Position nur mit hohem Energieaufwand möglich ist.

Die Schwingungsfrequenzen der OH-Valenzschwingung liegen bei Raumtemperatur für alle untersuchten Cadmiumhydroxidhalogenide bei tieferen Wellenzahlen als die entsprechende Schwingung im freien Hydroxidion. Ein wesentlicher Anteil an der Wellenzahlverschiebung ist dem polarisierenden Effekt der angrenzenden Cadmiumatome zuzuschreiben ("synergetischer Effekt" [80-82]). In den ELF-Bildern wird die Polarisierung des Sauerstoffatoms durch die angrenzenden Cadmiumatome sehr gut deutlich. Dadurch wird auch ein qualitativ gutes Bild für den "synergetischen Effekt" gegeben. Bei Cd(OH)Cl kann deshalb
unter der Berücksichtigung der geometrischen Anordnung der OH-Gruppe ein merklicher Wasserstoffbrückenbindungs-Anteil ausgeschlossen werden, da hier zum einen der Winkel O-H...Cl mit ca. 130° zu sehr von einer linearen Anordnung abweicht, und zum anderen die Wellenzahlverschiebung mit ca. 35 cm⁻¹ nur sehr gering ist. In Cd(OH)Br und Cd(OH)I sind die Verschiebungen der OH-Valenz-Schwingungsfrequenzen mit ca. 65 cm⁻¹ viel stärker ausgeprägt. Da die Cadmiumatome ähnlich wie in Cd(OH)Cl die Basis-Fläche des OHCd₃-Tetraeders bilden, läßt sich bei diesen beiden Verbindungen ein ähnlich großer synergetischer Effekt vermuten. Wegen der größeren Frequenz-Verschiebung müssen hier also noch schwache Wasserstoffbrückenbindungsanteile vorliegen. Diese sind auch von der geometrischen Anordnung in den Verbindungen eher als im Hydroxidchlorid zu erwarten, da die O-H...X-Winkel im Hydroxidiodid und Hydroxidbromid mit ca. 165° sehr nahe am Winkel einer linearen Wasserstoffbrückenbindung liegen. Insgesamt ist die Verschiebung zu niedrigeren Wellenzahlen für diese relativ günstige Anordnung jedoch immer noch gering, was sicherlich durch die abnehmende Stärke von OH...X-Brückenbindungen mit zunehmender Ordnungszahl der Halogenide bedingt ist.

Basische Quecksilber(II)-halogenide

4. Quecksilber(II)-blei(II)-oxidbromid

4.1 Einleitung

Neben den Untersuchungen an basischen Cadmium(II)-halogeniden wurden im Rahmen dieser Arbeit auch Untersuchungen an basischen Quecksilber(II)-halogeniden²² durchgeführt.

Im Bereich der ternären Quecksilber(II)-hydroxidhalogenid-Verbindungen sind nur Hg(OH)F [10], sowie die quasi-ternären Verbindungen Hg(OH)X (X = NO_3 , ClO₃, BrO₃) strukturell bekannt. Die Kristallstruktur von Hg(OH)F ist isotyp zu der von Cd(OH)F, die schon in Abs. 3.2.3 beschrieben wurde. In der Kristallstruktur von Hg(OH)NO₃ [111] bilden die Hg-Atome mit den O-Atomen der Hydroxidgruppen gewellte Ketten aus, ähnlich den HgO-Ketten im roten Quecksilber(II)-oxid [112]. Diese Ketten sind in Schichten angeordnet, deren Zwischenräume mit Nitrationen aufgefüllt sind. Der Raumgruppentyp ist $P 2_{1/c}$ mit den Elementarzellparametern a = 657 pm, b = 719 pm, c = 783 pm und β = 115°. Die charakteristische Baueinheit in den Verbindungen Hg(OH)ClO₃ und Hg(OH)BrO₃ [113] sind Diquecksilber(II)-hydroxonium-Ionen, die trigonale Hg₂OH-Gruppen²³ ausbilden, die wiederum über die Hg-Spitzen zu Ketten miteinander verbunden sind. Diese Ketten sind in Schichten angeordnet, deren Zwischenräume wie beim Hydroxidnitrat mit den Chlorat- bzw. Bromat-Ionen aufgefüllt sind. Der Raumgruppentyp ist P b c m, und die Elementarzellparameter sind a = 462 pm, b = 1143 pm sowie c = 715 pm.

Hydroxidhalogenide mit Chlorid, Bromid und Iodid sind strukturell bisher nicht charakterisiert worden, denn die Reaktionen mit diesen Quecksilber(II)halogeniden verlaufen immer direkt zu den Oxidhalogeniden. Diese sind thermodynamisch sehr stabile Verbindungen, so daß eine Reaktionsführung zur Darstellung von Quecksilber(II)-hydroxidhalogeniden sehr erschwert ist. Von den Oxidhalogeniden mit Chlorid, Bromid und Iodid sind nur sehr wenige Kristallstrukturen bestimmt. Für das ternäre System Hg(II)/Cl/O sind nur 4 Verbindungen strukturell eindeutig charakterisiert worden, die alle auf dem quasibinären Schnitt HgCl₂-HgO im Hg-Cl-O-Phasendiagramm liegen (vgl. Abb. 95). Die bekannten Verbindungen sind auf dem quasi-binären Schnitt mit den entsprechenden molaren Verhältnissen HgO : HgCl₂ gekennzeichnet.

²² Umfangreiche Übersichten über die Kristallchemie von Quecksilberverbindungen geben [109, 114, 115].

²³ Es ist hier anzumerken, daß in der Strukturlösung von [113] die Position des H-Atoms nicht aus experimentellen Daten ermittelt, sondern nur entsprechend dem chemischen Verständnis an das Sauerstoffatom angefügt wurde.



Abb. 95: Phasendiagramm für ternäres System Hg / Cl / O

 Hg_3OCl_4 (HgO : $HgCl_2 = 1:2$) kristallisiert im kubischen Kristallsystem im Raumgruppentyp $P 2_1 3$ (a = 924 pm) und ist aus fast planaren, trigonalen Trichloro-triquecksilber(II)-oxoniumionen und Chloridionen aufgebaut [116-117]. Das Quecksilberatom ist wie in allen Hg(II)-Oxidhalogeniden in erster Näherung linear umgeben.

Für das molare Verhältnis 2:1 existieren zwei strukturell sehr unterschiedliche Modifikationen, die makroskopisch durch ihre Färbung zu unterscheiden sind. Eine schwarze Form kristallisiert im monoklinen Raumgruppentyp $P 2_{1/c}$ mit den Elementarzellparametern a = 631 pm, b = 687 pm, c = 686 pm und β = 114° [118]. Eine rote Form kristallisiert ebenfalls im Raumgruppentyp $P 2_1/c$ und hat die Elementarzellparameter a = 1084 pm, b = 932 pm, c = 1156 pm und β = 109° [119-120]. Wegen der doppelten Anzahl an Formeleinheiten in der Elementarzelle der roten Form ist diese als Hg₆O₄Cl₄ und die schwarze Form als Hg₃O₂Cl₂ benannt worden. In Hg₃O₂Cl₂ gibt es zwei kristallographisch unterschiedliche Hg(II)-Atome: Die eine Sorte bildet flache, pyramidale HgO₃-Gruppen, die über die Sauerstoffspitzen zu einem 4.8²-Netz [109] miteinander verbunden sind. Die andere Sorte verknüpft diese Netze über O-Hg-O-Hanteln zu einer Raumnetzstruktur, die durch Chloridionen in den ausgebildeten Lücken aufgefüllt wird. Die Kristallstruktur der roten Modifikation hat keine Beziehung zu der schwarzen Form. Diese ist sehr komplex, denn es sind sechs kristallographisch nicht äquivalente Quecksilberatome in der Elementarzelle enthalten [109].

 $Hg_5O_4Cl_2$ kristallisiert im orthorhombischen Raumgruppentyp *I b a m* mit den Elementarzellparametern a = 1162 pm, b = 611 pm und c = 1171 pm [121]. Die Kristallstruktur ist ebenfalls komplex mit drei kristallographisch unterschiedlichen Quecksilberatomen in der Elementarzelle. HgO_4 -Tetraeder sind in Richtung der b-Achse über weitere Hg-Atome über alle Tetraederecken zu Strängen miteinander verknüpft. In der ab-Ebene sind die Tetraederstränge in Schichten angeordnet, die in Richtung der c-Achse gestapelt sind. Zwischen den Tetraederschichten sind gewellte Cl-Hg-Cl-Ketten eingebettet. Die Ketten sind zum einen untereinander zu einem HgCl-Netz verknüpft, zum anderen verbrücken die Hg-Atome der Ketten die Tetraederstränge unterschiedlicher Schichten über O-Hg-O-Hanteln zu einer Raumnetzstruktur.

Für das Bromid ist im ternären System Hg(II)/Br/O nur $Hg_5O_4Br_2$ bekannt, das isotyp zur entsprechenden Chloridverbindung kristallisiert (*I b a m*, a = 1189 pm, b = 619 pm, c = 1175 pm [122]). Ternäre Quecksilber(II)-oxidiodide sind noch gar nicht untersucht worden.

Wird der Systembereich auf quaternäre Hg(II)-oxidhalogenide ausgeweitet, so kommen lediglich drei weitere strukturell bekannte Verbindungen hinzu: Zum einen NaHg₂O₂I [123], das im Raumgruppentyp *P n m a* kristallisiert (a = 661pm, b = 552 pm, c = 352 pm). In einer Matrix aus Na-Kationen und I-Anionen sind dort gewellte HgO-Ketten eingebettet, wie sie in der roten Modifikation von HgO zu finden sind.

 $SrHg_2O_2Cl_2$ kristallisiert in einem eigenen Strukturtyp mit 2-dimensionalem Charakter [124]. Grundbaueinheit sind Hg_2O_2 -Vierecke, die aus zwei O-Hg-O-Hanteln gebildet werden. Diese Vierecke werden über weitere O-Hg-O-Hanteln zu einer Schicht verknüpft. Durch den Einbau von Strontium- und Chloratomen werden diese Schichten zu einer Raumnetzstruktur vervollständigt.

Schließlich ist noch die monokline Verbindung HgPb₂O₂Cl₂ [125] bekannt. Diese ist aus $[OHg_{1/2}Pb_{3/3}]^+$ -Tetraedern aufgebaut, die über zwei Kanten und eine Spitze verknüpft sind, so daß eine 2-dimensionale, oxidische Teilstruktur entsteht. Elektroneutralität wird durch den Einbau von Chloridionen erreicht (*C 2/m*, a = 1179 pm, b = 391 pm, c = 775 pm, $\beta = 123^{\circ}$). Im Rahmen der Untersuchungen zu den basischen Quecksilber(II)-halogeniden konnte in dieser Arbeit die Verbindung HgPb₂O₂Br₂ dargestellt werden, die isotyp zu der entsprechenden Chloridverbindung kristallisiert.

4.2 Kristallstruktur von HgPb₂O₂Br₂

Präparation

Eine allgemeine Einführung zur Darstellung von Oxidhalogeniden gibt [126]. Mikrokristalline Präparate von $HgPb_2O_2Br_2$ konnten durch eine Festkörperreaktion eines Gemenges 2PbO + $HgBr_2$, das zuvor in einem Achatmörser gut vermengt wurde, in evakuierten Quarzglasampullen dargestellt werden, die bei 200°C 30 Tage getempert wurden. Das gelbliche, feine Pulver zeigte eine relativ starke Lichtempfindlichkeit, da nach einigen Tagen ohne Lichtschutz ein grauer Überzug auf den Proben zu erkennen war. Versuche zur Darstellung von Einkristallen durch Überschuß an $HgBr_2$ als Schmelzmittel waren nicht erfolgreich.

Rietveld-Verfeinerung

So wurde die Bestimmung der Kristallstruktur aus Röntgen-Pulverdaten mittels Rietveld-Verfeinerung durchgeführt. Hierzu wurden zunächst die Reflexe eines Röntgenpulverdiffraktogramms mit Hilfe der Programme ITO [37] und TREOR [38] indiziert (vgl. Abb. 96). Die Elementarzellparameter, die mit diesen beiden Programmen aus den experimentellen 2Θ-Werten errechnet wurden, haben sehr gute Übereinstimmung:

ITO:	a = 1015,7 pm	b = 397,2 pm	c = 807,8 pm	$\beta = 99,051$
TREOR:	a = 1015,5 pm	b = 397,0 pm	c = 807,1 pm	$\beta = 99,078$



Abb. 96: Pulverdiffraktogramm von $HgPb_2O_2Br_2$ mit indizierten Reflexen, wie sie aus der Indizierung mit dem Programm ITO erhalten wurden.

Eine Isotypie zu HgPb₂O₂Cl₂ läßt sich mit diesen Elementarzellparametern zunächst nicht vermuten, jedoch wird dieser Zusammenhang durch Transformation dieser Zelle in die Standardaufstellung klar, wie sie in den "International Tables of Crystallography" [127] für das monokline Kristallsystem vorgeschlagen wird:

Zellindizierung mit ITO/TREOR :

$$a = 1016pm \ b = 397pm \ c = 808pm \ \beta = 99^{\circ}$$

$$\downarrow$$
Vertauschen der a - und c - Achse : (15)

$$a' = 808pm \ b' = 397pm \ c' = 1016pm \ \beta' = 99^{\circ}$$

$$\downarrow$$
Transformation I \rightarrow C : Transformationsmatrix $P = \begin{pmatrix} \overline{1} & 0 & 1 \\ 0 & 1 & 0 \\ \overline{1} & 0 & 0 \end{pmatrix}$

$$a'' = \sqrt{a'^2 + c'^2 + 2a'c' \cdot \cos\beta'} = 1194pm \ b'' = b' = 397pm \ c'' = a' = 808pm$$

$$\beta'' = \arccos \frac{c'^2 - a''^2 - c''^2}{2a''c''} = 123^{\circ}$$

Mit diesen Elementarzellparametern, dem Raumgruppentyp und den Atomlagen aus der Einkristallstrukturlösung der Chloridverbindung war ein Startmodell für die Rietveld-Verfeinerung mit den Programm GSAS [41] gegeben. Das Diffraktogramm von HgPb₂O₂Br₂ mit der Rietveld-Profilanpassung zeigt Abbildung 97.



Abb. 97: Rietveld-Profilanpassung für HgPb₂O₂Br₂

Die Diffraktogrammparameter und die Parameter des aus der Rietveld-Verfeinerung erhaltenen Kristallstrukturmodells für HgPb₂O₂Br₂ sind in Tabelle 33 zusammengefaßt.

Kristallstrukturparameter			
Raumgruppentyp	C 2/m		
Kristallsystem	monoklin		
Elementarzellparameter	a = 1194,43(3) pm		
	b = 397, 43(1) pm		
	c = 807,98(2) pm		
Angehl der Formeleinheiten	$\beta = 122,830(1)^{\circ}$		
pro Elementarzelle	2		
Atomlagen	X V Z		
Hg			
Pb	0,8146(1) 0 0,2340(2)		
О	0,184(1) 0 0,046(1)		
Br	0,0695(2) 0,5 0,3365(4)		
Isotrope Temperaturfaktoren	${ m U_{iso}}$ / ${ m \AA}^2$		
Hg	0,0293(8)		
Pb	0,0280(6)		
0	$0{,}025^\dagger$		
Br	0,032(1)		
Volumen / (10^6 pm^3)	322,29(2)		
Relative Phasenverteilung	7 %		
<u>Diffraktogrammparameter</u>			
Diffraktometer	Siemens D500		
Meßbereich 20; Schrittweite;	7° - 60° ; 0,01° ;		
Meßzeit pro Schritt	6 s		
Wellenlänge	Cu-K _a		
$\lambda(K_{\alpha 1}) \ / \ \mathring{A}; \ \lambda(K_{\alpha 2}) \ / \ \mathring{A}$	1,54056 ; 1,54439		
Verhältnis $K_{\alpha 1}/K_{\alpha 2}$	0,36		
Profilfunktion mit den	Funktionstyp 2		
verfeinerten Parametern	U, V, W, L_x , asym, shft		
Untergrundfunktion	Shifted Chebyshev mit 6 Koeffizienten		
Bevorzugte Orientierung	March-Dollase-Funktion in [001], [010] und [001]		
Anzahl der Reflexe	124		
Anzahl der Variablen	25		
<u>R-Werte</u>			
$wR_p(alle)$; $R_p(alle)$	0,1028 ; 0,0631		
$R(F_o^2)$; $R_{Bragg}(F_o)$	0,0377 ; 0,0308		

Tabelle 33: Diffraktogramm- und Kristallstrukturparameter für $HgPb_2O_2Br_2$ nach der Rietveld-Verfeinerung

 † U_{iso} für Sauerstoff gefixt.

Beschreibung der Kristallstruktur

Die Kristallstruktur des HgPb₂O₂Br₂ ist isotyp zu der des Chlorids, also eine Raumnetzstruktur mit schichtartigem Aufbau (vgl. Abb. 98). Die kationische Metall-Oxidschicht wird aus $[OHg_{1/2}Pb_{3/3}]^+$ -Tetraedern gebildet, die über zwei Kanten und eine Ecke miteinander verknüpft sind (vgl. Abb. 98 (b)). Diese oxidischen Bereiche werden durch Bromidionendoppelschichten getrennt (vgl Abb. 98 (a)). Das Quecksilberatom hat eine 2+4 Koordination (vgl. Abb. 99 (a)). In erster Koordinationssphäre des Hg-Atoms liegen im Abstand von 202(1) pm zwei Sauerstoffatome, die mit dem zentralen Kation eine lineare O-Hg-O-Hantel ausbilden. In zweiter Koordinationssphäre liegen vier Br-Atome, die das Hg-Umgebungspolyeder zu einem gestauchten, leicht verzerrten Oktaeder ergänzen. Zum einen besitzt die äquatoriale Br₄-Ebene die Form eines Rechtecks (Winkel Br-Hg-Br liegen bei 79,9(2)° und 100,1(2)°), zum anderen ist die O-Hg-O-Hantel bezüglich dieser Ebene leicht gekippt (Winkel Br-Hg-O liegen bei 95,2(3)° und 84,8(3)°).

Das Bleiatom hat die Koordinationszahl acht. Wie im Laurionit-Strukturtyp (vgl. Abs. 3.2.2) kann die Umgebung als trigonales Prisma beschrieben werden, das zweifach überkappt ist (in Abb. 99 (b)). Die Sauerstoffatome liegen 247,5(7) pm (2x) und 227(1) pm, die Bromatome 334,2(2) pm (2x), 344,7(3) pm sowie 356,4(2) pm (2x) vom Zentralatom entfernt.

Die Sauerstoffumgebung ist ein verzerrtes Tertraeder aus drei Bleiatomen und einem Quecksilberatom (vgl. Abb. 99 (c)), das die charakteristische Baueinheit der oxidischen Teilstruktur bildet. Die O-Pb-Abstände liegen bei 227(2) pm und 247,5(7) pm (2x), der Hg-O-Abstand hat eine Länge von 202(1) pm. Die Winkel Pb-O-Hg mit 114,3(5)° und 112,0(8)° (2x) und die Winkel Pb-O-Pb mit 105,6(3)° (2x) und 106,9(3)° zeigen die leichte Verzerrung des Tetraeders an.

Die Bromidumgebung ist sehr komplex (vgl. Abb. 99 (d)), in erster Koordinationssphäre liegen zwei Hg- (309,6(2) pm) und zwei Pb-Atome (334,2(2) pm), die mit dem Br-Atom eine quadratische Pyramide ausbilden. Alle wichtigen Abstände und Winkel sind in Tabelle 34 zusammengefaßt.



Abb. 98: Ausschnitt aus der Kristallstruktur von HgPb₂O₂Br₂: (a) Blickrichtung entlang [010] (b) Aufsicht auf eine ${}^{2}_{\infty}$ [Hg_{1/2}OPb_{3/3}]⁺-Tetraederschicht, Blickrichtung entlang [001]



Abb. 99:Umgebungen der einzelnen Ionensorten in HgPb2O2Br2:(a) Umgebung des Hg-Atoms(b) Umgebung des Pb-Atoms(c) Umgebung des O-Atoms(d) Umgebung des Br-Atoms

		Abstände / pm		Winkel / °
Hg	-O (2x)	202(1)	Hg-Umgebung: HgO ₂ Br ₄ -Oktaeder	
	-Br (4x)	309,6(2)	O-Hg-O	180,0(7)
	-Pb (2x)	360,8(1)	Br-Hg-Br	79,9(2)
	-Pb (4x)	373,1(1)		100,1(2)
	-Hg (2x)	397,44(1)	Br-Hg-O	84,8(3)
				95,2(3)
Pb	-0	227,3(1)	Pb-Umgebung: PbO ₃ Br ₅ -anti-Prisma	
	-O (2x)	247,5(7)	Br-Pb-Br	66,82(8)
	-Br (2x)	334,3(3)		67,77(6)
	-Br	344,7(3)	O-Pb-O	74,5(3)
	-Br (2x)	356,4(2)	O-Pb-Br	79,2(3)
			O-Umgebung: OPb ₃ Hg-Tetraeder	
0	-Br (2x)	353(1)	Hg-O-Pb	112,0(2)
	-Br (2x)	385(1)		114,3(5)
	-Br	387	Pb-O-Pb	105,6(3)
	-O (2x)	288(2)		106,9(3)
	-O (2x)	397,44(1)	Br-Umgebung: BrHg ₂ Pb ₂ -Pyramide	
			Hg-Hg-Pb	90
Br	-Br	380,7(5)	Pb-Pb-Hg	90
	-Br (2x)	397,44(5)	Hg-Br-Hg	79,87(6)
			Pb-Br-Pb	72,95(6)
			Hg-Br-Pb	68,05(4)

Tabelle 34: Abstände und Winkel in HgPb₂O₂Br₂

NMR-spektroskopische Untersuchung

Die Umgebung des Bleiatoms in den HgPb₂O₂X₂ (X = Cl, Br) Verbindungen wurde auch NMR-spektroskopisch untersucht. Die ²⁰⁷Pb-MAS-NMR-Spektren für das Oxidchlorid bzw. Oxidbromid zeigen die Abbildungen 100 und 101. Die aus den experimentellen Spektren mittels Herzfeld-Berger-Analyse ermittelten NMR-Parameter (vgl. Abs. 3.1.3) sind in den Tabellen 35 und 36 zusammengefaßt. Die mit diesen Daten simulierten Spektren sind den Abbildungen 100 und 101 hinzugefügt.

Versuche, die Hg-Umgebung mittels ¹⁹⁹Hg-MAS-NMR-Untersuchungen näher zu charakterisieren, waren nicht erfolgreich. Dies ist auf die große Spannweite und Anisotropie der chemischen Verschiebung in den ¹⁹⁹Hg-NMR-Spektren zurückzuführen [128], die ein verzerrungfreies Aufnehmen der Spektren mit dem hauseigenen MSL Spektrometer unmöglich machen.



Abb. 100: ²⁰⁷Pb-MAS-NMR-Spektrum²⁴ mit simuliertem Spektrum von HgPb₂O₂Cl₂



Abb. 101: ²⁰⁷Pb-MAS-NMR-Spektrum³ mit simuliertem Spektrum von HgPb₂O₂Br₂

²⁴ Isotropes Signal ist grau unterlegt.

Tabelle 35: ²⁰⁷Pb-NMR-spektroskopische Daten von HgPb₂O₂Cl₂, als Referenzsubstanz ist festes Pb(NO₃)₂ bezüglich der Standardverbindung Tetramethylblei verwendet worden, d.h. δ_{iso} [Pb(NO₃)₂] = -3490 ppm [129].

Meßtechnische Daten				
Sendefrequenz	83,459 MHz	Verzögerungszeit D0	8 s	
Frequenzoffset O1	195000 Hz	Rotationsfrequenz	13000 Hz	
Pulszeit D1	3,5 µs	Totzeit D3	10 µs	
Dwelltime DW	1 µs			
Experimentelle Daten der chemischen Verschiebung				
	Herzfeld-Berger - Analyse			
	$\delta_{11} = 1703(2) \text{ ppm}$	$\Omega = 3131(3) \text{ ppm}$		
	$\delta_{22} = 1448(2) \text{ ppm}$	$\kappa = 0,84(4)$		
	$\delta_{33} = -1428(2) \text{ ppm}$	$\eta = 0,30(3)$		
	$\delta_{iso} = 574(2) \text{ ppm}$	$\delta_{\rm CS} = -2002(3) \text{ ppm}$		

Tabelle 36: ²⁰⁷Pb-NMR-Spektroskopische Daten von HgPb₂O₂Br₂, als Referenzsubstanz ist festes Pb(NO₃)₂ bezüglich der Standardverbindung Tetramethylblei verwendet worden, d.h. δ_{iso} [Pb(NO₃)₂] = -3490 ppm [129].

Meßtechnische Daten				
Sendefrequenz Frequenzoffset O1	83,459 MHz 345000 Hz	Verzögerungszeit D0 Rotationsfrequenz	8 s 13000 Hz	
Pulszeit D1 Dwelltime DW	3,5 μs 1 μs	Totzeit D3	10 µs	
Experimentelle Daten der chemischen Verschiebung				
	Herzfeld-Berger-Analyse			
	$\delta_{11} = 1906(2) \text{ ppm}$	$\Omega = 3210(2) \text{ ppm}$		
	$\delta_{22} = 1404(2) \text{ ppm}$	$\kappa = 0,69(4)$		
	$\delta_{33} = -1304(2) \text{ ppm}$	$\eta = 0,26(3)$		
	$\delta_{iso} = 668(2) \text{ ppm}$	$\delta_{\rm CS} = -1973(2) \text{ ppm}$		

Die isotropen ²⁰⁷Pb-NMR-Verschiebungen von HgPb₂O₂X₂ liegen sehr weit im positiven ppm-Bereich, wie es für die binären Blei(II)-oxidverbindungen eher typisch ist [130-131]. Hier machen sich die drei Sauerstoffatome bemerkbar, die in der ersten Koordinationssphäre um das Bleiatom liegen (vgl. Abb. 99 (b)). Der Einfluß der nächsten Halogenide schlägt sich aber auch in den isotropen Verschiebungen nieder. In der Reihe der Halogenide vom Chlorid ($\delta_{iso} = 574(2)$) ppm) zum Bromid ($\delta_{iso} = 668(2)$ ppm) folgt $\delta_{iso}(HgPb_2O_2X_2)$ einem inversen Verschiebungsverhalten, wie es für Blei(II)-halogenidverbindungen typisch ist [132]. Die Verschiebung zu tieferem Feld im Vergleich zum Blei(II)-oxid (δ_{iso} = 1529 ppm [133]) ist ebenfalls auf den Einfluß der Halogenatome zurückzuführen. Die Anisotropie der Verschiebung δ_{cs} ist beim Chlorid ($\delta_{cs} = -2002(2)$ ppm) nur unwesentlich größer als beim Bromid ($\delta_{CS} = -1973(2)$ ppm). Die Symmetrie des Verschiebungstensors ist im Rahmen der Fehler in beiden Verbindungen gleich $(\eta(\text{HgPb}_2O_2\text{Cl}_2) = 0.30(3); \eta(\text{HgPb}_2O_2\text{Br}_2) = 0.26(3))$. Beides läßt nach dem von-Neumann-Prinzip auf ähnliche kristallographische Pb-Umgebungen schließen. Hiervon weichen die Werte der Spektrenverzerrung jedoch ein wenig ab: Das Chlorid hat eine Spektrenverzerrung von $\kappa = 0.84(4)$, beim Bromid ist $\kappa =$ 0,69(4), so daß beim Bromid eine größere Abweichung von einer axialen Symmetrie anzunehmen ist. Es ist aber zu beachten, daß das Spektrum von HgPb₂O₂Br₂ vermutlich durch die starken Quadrupolmomente der Bromatome verzerrt wird: Die Linienbreiten der MAS-Banden sind aufgeweitet, so daß die Frequenzabfolge der Rotationsseitenbanden nicht genau der mechanischen Rotationsfrequenz entspricht, und die Auflösung in den Randbereichen des Spektrums mit intensitässchwachen Seitenbanden ist stark herabgesetzt. Dies erschwerte insgesamt die Herzfeld-Berger-Analyse.

Diskussion der Kristallstruktur

Die Verbindung HgPb₂O₂Br₂ ist wie die isotype Chloridverbindung ein weiterer Vertreter von Substitutionsvarianten der Blei(II)-oxidstruktur. Der Vergleich zwischen der Struktur des Quecksilber(II)-blei(II)-oxidhalogenids und dem roten PbO ist ebenso wie die Beziehung des schichtartigen Aufbaus der Verbindung zu den Sillen-Phasen des Typs X2 (wie BiOC1 [134]) schon ausgiebig in [125] diskutiert worden und soll deshalb hier nicht weiter vertieft werden. Vielmehr soll im folgenden auch die Beziehung zu den Kristallstrukturen der ternären Quecksilber(II)-oxidhalogenide erläutert werden. Da die Verbindungen Hg₅O₄X₂ (X = Cl, Br) ebenfalls einen schichtartigen Aufbau haben, liegt der Vergleich zu HgPb₂O₂X₂ (X = Cl, Br) sehr nahe.

Werden die Verbindungen $Hg_5O_4X_2$ (X = Cl, Br) aus der Sichtweise oxidischer Teilstrukturen betrachtet, so kann der Aufbau folgendermaßen am Beispiel der Bromidverbindung beschrieben werden. Grundbaueinheit bildet wie bei $HgPb_2O_2Br_2$ ein Metall-Sauerstoff-Tetraeder (OHg_4-Einheiten). Diese sind in Richtung der a-Achse durch Kanten- und Spitzenverknüpfung zu Strängen verbunden. Diese Tetraederstränge wiederum sind über eine Spitze in Richtung der c-Achse zu Schichten verknüpft (vgl. Abb. 102 (b)). Die Bromatome sind so eingebettet, daß sie mit diesen verknüpfenden Hg-Atomen auf den Tetraederspitzen Zickzack-Ketten ausbilden. Durch Verbinden dieser Tetraederschichten - wieder über Spitzen und Kanten - in Richtung der b-Achse wird eine Raumnetzstruktur aufgebaut (vgl. Abb. 102 (a)).

Durch den Vergleich der Abbildungen 98 (a) und 102 (a) wird die Verwandtschaft der beiden Oxidhalogenide schnell deutlich. Im $HgPb_2O_2Br_2$ sind die Metall-Sauerstoff-Tetraeder in isolierten Schichten angeordnet, die durch Bromidionendoppelschichten getrennt werden. Im $Hg_5O_4Br_2$ sind diese Tetraeder in drei Dimensionen verknüpft, jedoch ebenfalls mit schichtartigem Charakter. Die Aufsichten auf die Tetraederschichten in Abbildung 98 (b) und 102 (b) zeigen, daß in beiden Verbindungen Tetraederstränge vorliegen: In $HgPb_2O_2Br_2$ sind die Metall-Sauerstoff-Tetraeder über zwei Kanten, in $Hg_5O_4Br_5$ über eine Kante und eine Spitze zu Strängen miteinander verknüpft. Die Verknüpfung der Tetraederstränge zu Schichten wird in beiden Verbindungen über ein Hg-Atom realisiert, so daß dieses verknüpfende Quecksilberatom lineare O-Hg-O-Hanteln mit den Sauerstoffatomen in den beiden Tetraederzentren ausbildet. Diese O-Hg-O-Hanteln sind in HgO und auch in vielen anderen Quecksilberoxidhalogeniden ein sehr charakteristisches Strukturmerkmal.



Abb. 102 (a): Ausschnitt aus der Kristallstruktur von $Hg_5O_4Br_2$ [122]: Schichtartiger Aufbau der Raumnetzstruktur, Blickrichtung entlang [100]



Abb. 102 (b): Aufsicht auf eine Schicht in Hg₅O₄Br₂ [122], Blickrichtung entlang [010]

4.3 Zusammenfassende Diskussion

Die Kristallstruktur von HgPb₂O₂Br₂ ist isotyp zu der der entsprechenden Chloridverbindung, die schon strukturell charakterisiert worden ist [125]. Damit ist HgPb₂O₂Br₂ eine weiteres Beispiel einer Substitutionsvariante der Blei(II)oxid-Struktur. Dies macht sich auch in den NMR-spektroskopischen Untersuchungen bemerkbar, denn die chemischen Verschiebungen des ²⁰⁷Pb-NMR-Signals der beiden quaternären Oxidhalogenide liegen wie die der Blei(II)oxide im stark positiven Bereich. Der Einfluß der Halogenatome auf die chemische Verschiebung des ²⁰⁷Pb-NMR-Signals schlägt sich zum einen in der Verschiebung zu geringeren ppm-Werten im Vergleich zum Blei(II)-oxid nieder. Zum anderen trägt dieser zum inversen Verschiebungsverhalten im Vergleich untereinander bei, denn das Chlorid ist gegenüber dem Bromid zu tieferem Feld verschoben, wie es für die Blei(II)-halogenide typisch ist. Neben der in [125] diskutierten strukturellen Beziehung zu den Sillen-Phasen ist hier aufgezeigt worden, daß die Verbindung auch wesentliche Strukturmerkmale der Kristallstrukturen der Quecksilberoxidhalogenide trägt, insbesondere die Ausbildung von O-Hg-O-Hanteln, die einzelne Metall-Sauerstoff-Tetraederstränge zu kationischen Schichten verknüpfen.

Anhang I

Theoretische Grundlagen zu den quantenmechanischen Ab Initio Rechnungen

1. Grundlegende Gleichungen²⁵

Die grundlegende Gleichung für alle hier vorgenommenen Ab Initio Rechnungen ist die zeitunabhängige, nicht-relativistische Schrödinger-Gleichung [135-138], die in ihrer einfachsten Form geschrieben werden kann als:

$$\hat{H}\psi = E\psi \tag{16}$$

 ψ ist die Wellenfunktion des zu beschreibenden, atomaren Systems und Element des Hilbert Raumes. Wird der Hamilton-Operator \hat{H} auf die Wellenfunktion ψ angewendet, so werden die Energie-Eigenwerte des Systems erhalten. Der Hamilton-Operator in atomaren Einheiten für ein System mit N Elektronen und M Kernen hat die Form:

$$\hat{H} = \underbrace{-\frac{1}{2} \sum_{i=1}^{N} \Delta_{i}}_{\substack{\text{kinetische Energie} \\ \text{der Elektronen}}} \underbrace{-\sum_{k=1}^{M} Z_{K} \sum_{i=1}^{N} \frac{1}{r_{i}}}_{\substack{\text{Elektron-Kern-} \\ \text{Wechselwirkung}}} \underbrace{+\sum_{i(17)$$

In die Eigenwertgleichung (16) und in den Hamilton-Operator (17) sind schon einige Näherungen eingegangen, die im folgenden kurz zusammengefaßt werden. Zum einen ist die Zeitabhängigkeit von der allgemeinen Wellenfunktion $\Phi(\mathbf{r},t)$ vernachlässigt. Mathematisch kann in der zeitabhängigen Schrödinger-Gleichung der zeitabhängige Term der Wellenfunktion durch einen Separationsansatz vom ortsabhängigen Term getrennt werden [94]:

zeitabhängige Schrödinger – Gleichung :
$$i \frac{\partial \Phi(r,t)}{\partial t} = \hat{H}(r,t)\Phi(r,t)$$

im zeitunabhängigen Kraftfeld : $\hat{H}(r,t) \rightarrow \hat{H}(r)$ (18)
Separationsansatz : $\Phi(r,t) = \psi(r) \cdot \phi(t) = \psi(r) \cdot e^{-i\frac{E}{\hbar}t}$

Durch Lösen der zeitunabhängigen Schrödinger-Gleichung sind $\psi(r)$ und E bekannt, so daß mit Gleichung (18) die Wellenfunktion zu jedem Zeitpunkt bestimmt werden kann.

²⁵ Übersichtliche Einführungen in dieses Thema geben die Lehrbücher "Quantenchemie" von H.-H. Schmidtke [94] und "Elementary Quantum Chemistry" von F. L. Pilar [139]. Mathematisch und physikalisch ausführlichere Lehrbücher sind [140], [141] und [142].

Da die Elektronenstrukturen der Moleküle im zeitlichen Mittel die physikalischen Informationen sind, die durch die Rechnungen ermittelt werden sollen, ist es physikalisch auch sinnvoll, vom allgemeinen, zeitabhängigen Ansatz auf den zeitunabhängigen zu vereinfachen.

Zum anderen erfüllt die Schrödinger-Gleichung (16) nicht die Anforderungen der speziellen Relativitätstheorie und somit auch nicht die Eigenschaft des Eigendrehimpulses der Elektronen (Spin \vec{s}), wie sie durch die Gleichung von Dirac [143-145] korrekt beschrieben werden. Durch den Eigendrehimpuls des Elektrons ist mit der Bewegung der Elektronen auch ein magnetisches Moment verbunden ($\vec{\mu}_s = -\frac{e \cdot \vec{s}}{mc}$), das mit dem Bahnmoment der Elektronen wechselwirkt. Diese Kräfte müssen im Hamilton-Operator durch einen Spin-Bahn-Kopplungs-Operator berücksichtigt werden. Die Größenordnung dieser Kräfte ist aber wegen (1/mc) sehr klein gegenüber den Kräften des spinfreien Hamilton-Operators. Chemisch haben diese Effekte demnach erst bei Elementen mit sehr hohen Ordnungszahlen einen bemerkenswerten Einfluß. Im Fall kleiner relativistischer Effekte ($\vec{p} \ll mc$) kann die orts- und spinabhängige Wellenfunktion $\varphi(x,y,z,s)$ wiederum durch einen Separationsansatz in einen ortsabhängigen und einen spinabhängigen Anteil getrennt werden:

$$\varphi(x, y, z, s) = \psi(x, y, z) \cdot \chi(s) \tag{19}$$

 χ (s) wird durch zwei Funktionen α , β repräsentiert, die als Eigenfunktionen zum Spinoperator der z-Komponente des Eigendrehimpulses der Elektronen zu den Eigenwerten $\pm \hbar/2$ führen. Sie müssen orthogonal und normiert zueinander sein. Durch einen solchen Näherungsansatz kann der Spin der Elektronen auch in der nicht-relativistischen Schrödinger-Gleichung berücksichtigt werden.²⁶

Im Hamilton-Operator (17) ist die Born-Oppenheimer-Näherung enthalten [146]. In dieser Näherung werden die Bewegungen der Kerne von den Bewegungen der Elektronen separiert, da die Kerne sich im Mittel viel langsamer bewegen. Unter der weiteren Annahme ruhender Kerne fällt der Term für die kinetische Energie der Kerne aus dem Hamilton-Operator heraus. Der Term, der die Wechselwirkungen zwischen den Kernen beschreibt, ist dann eine Konstante, und es resultiert daraus der rein elektronische Hamilton-Operator (17).

2. Approximative Lösungsansätze und Lösungsverfahren

Das exakte Lösen der Schrödinger-Gleichung ist ein hoffnungslos komplexes Problem: Zum einen das Lösen einer Eigenwertfunktion, zum anderen die Behandlung des Viel-Teilchen-Problems. So sind viele Verfahren zur approximativen Lösung entwickelt worden. Einige dieser Verfahren werden nun kurz erläutert, da sie auch in den Ab Initio Rechnungen dieser Arbeit eingegangen sind.

²⁶ Der Spin kann als relativistische Korrektur des Bahndrehimpulses aufgefaßt werden, jedoch werden relativistische Effekte dadurch noch nicht berücksichtigt.

Variationsprinzip

Das Variationsprinzip ist sehr verbreitet unter den approximativen Lösungsverfahren, und es bildet auch die Grundlage der Hartree-Fock-Self-Consistent-Field-Methode (HF-SCF). Nach Multiplikation mit der komplexkonjugierten Wellenfunktion und Integration über den Raum ergibt sich durch Umformung aus der Schrödinger-Gleichung (16) der Ritzsche Quotient [94]:

$$\frac{\left\langle \boldsymbol{\psi} | \hat{H} | \boldsymbol{\psi} \right\rangle}{\left\langle \boldsymbol{\psi} | \boldsymbol{\psi} \right\rangle} = E \tag{20}^{27}$$

Das Variationsprinzip besagt nun, daß durch eine beliebig gewählte Funktion ψ eine Energie berechnet werden kann, die gleich oder größer der wahren Energie des betrachteten Systems ist. Durch bloßes Raten die Wellenfunktion zu finden, die die exakte Energie des Systems beschreibt, ist relativ unwahrscheinlich. Doch durch geeignete Rechenverfahren ist es möglich, die Funktionen soweit anzupassen, daß die Lösungen der Schrödinger-Gleichung mit diesen Funktionen der exakten Energie des Systems sehr nahe kommen. Auf diesem Prinzip beruht das SCF-Verfahren. Hierbei wird die Energie zunächst mit einer Start-Wellenfunktion berechnet, dann die Wellenfunktion so verändert, daß die Energie kleiner wird. In dieser Schleife wird nun die Wellenfunktion soweit variiert, bis die Änderung der Energie nur noch einem sehr kleinen Grenzwert entgegenstrebt. Die Güte der Annäherung der berechneten Energie an die exakte Energie ist jetzt nur noch abhängig von der eingesetzten Methodik, d.h. der mathematischphysikalischen Form der Wellenfunktionen (Basis-Sätze) und des Hamilton-Operators (insbesondere der Art der Berücksichtigung der Elektronenkorrelation, s.u.).

Störungsrechnung

Die zweite Möglichkeit, das Eigenwertproblem der Schrödinger-Gleichung approximativ zu lösen, ist die Störungsrechnung nach Møller und Plesset [61]: Es existieren ein System, das durch den Hamilton-Operator $\hat{H}^{(0)}$ ausreichend beschrieben wird, und ein zweites System, das ähnlich dem ersten System ist, so daß letzteres durch den Hamilton-Operator $\hat{H}^{(0)}$ und einen bekannten Störungsoperator $\lambda \cdot \hat{P}(0 \le \lambda \le 1)$ erfaßt werden kann als:

$$\hat{H} = \hat{H}^{(0)} + \lambda \cdot \hat{P} \tag{21}$$

Ist die Störung klein, so werden sich die Energiewerte bzw. Wellenfunktionen des gestörten Systems nur wenig von denen des ungestörten Systems unterscheiden. Diese können dann als Potenzreihen entwickelt werden. Für den einfachsten Fall einer Störung erster Ordnung (Entwicklung nur bis zu Elementen mit λ^1) ergibt sich:

$$E_{n} = E_{n}^{(0)} + \lambda E_{n}^{(1)}$$
(22a)

$$\Psi_{n} = \Psi_{n}^{(0)} + \lambda \Psi_{n}^{(1)}$$
(22b)

²⁷ Die Gleichung ist in der Bracket-Schreibweise formuliert, die auf Dirac zurückgeht und in der Quantenmechanik weit verbreitetet ist. Nähere Erläuterungen dazu finden sich in [139].

Einsetzen von den Gleichungen (21) und (22) in die Schrödinger-Gleichung (16) ergibt nach Umformung:

$$\left(\hat{H}^{(0)}\psi_n^{(0)} - E_n^{(0)}\psi_n^{(0)}\right) + \lambda\left(\left(\hat{H}^{(0)} - E_n^{(0)}\right) \cdot \psi_n^{(1)} + \left(\hat{P} - E_n^{(1)}\right) \cdot \psi_n^{(0)}\right) = 0$$
(23)

Die Gleichung (23) ist nur dann erfüllt, wenn der Faktor hinter λ null wird.

$$(\hat{H}^{(0)} - E_n^{(0)}) \cdot \psi_n^{(1)} + (\hat{P} - E_n^{(1)}) \cdot \psi_n^{(0)} = 0$$
(24)

Aus dieser Bedingung läßt sich dann die Störungsenergie erster Ordnung ableiten (Multiplizieren mit den komplexkonjugierten Wellenfunktionen des Grundzustandes $\psi_n^{(0)*}$ und Integration über den Raum):

$$E_n^{(1)} = \left\langle \boldsymbol{\psi}_n^{(0)} \middle| \hat{\boldsymbol{P}} \middle| \boldsymbol{\psi}_n^{(0)} \right\rangle \equiv \hat{\boldsymbol{P}}_{nn}$$
(25)

Wird die Wellenfunktion $\psi_n^{(1)}$ aus der Wellenfunktion des Grundzustandes entwickelt nach:

$$\boldsymbol{\psi}_{n}^{(1)} = \sum_{i} a_{i} \cdot \boldsymbol{\psi}_{i}^{(0)} \tag{26}$$

läßt sich durch Einsetzen von Gleichung (26) in Gleichung (24) die gestörte Wellenfunktion erster Ordnung ableiten:

$$\Psi_n = \Psi_n^{(0)} - \lambda \cdot \sum_{j, j \neq n} \frac{\hat{P}_{jn}}{E_j^{(0)} - E_n^{(0)}} \Psi_j^{(0)}$$
(27)

Nun sind alle Größen des gestörten Systems auf bekannte Größen zurückgeführt, so daß eine vollständige Beschreibung des gestörten Systems unter Berücksichtigung der gemachten Näherungen möglich ist.

Durch Einführung weiterer Elemente in die Potenzreihen können auch Störungsenergien höherer Ordnungen berechnet und so die Beschreibung des gestörten Systems verbessert werden.

Slater-Determinante

Die oben beschriebenen Verfahren dienten zur approximativen Lösung des Eigenwertproblems der Schrödinger-Gleichung. Für die Betrachtung von atomaren und molekularen Systemen stellt sich noch ein weiteres großes Problem gegen die exakte Lösung der Schrödinger-Gleichung: Im Falle von Mehrteilchensystemen läßt sich die Schrödinger-Gleichung nicht in geschlossener Form, d.h. numerisch exakt lösen.

So müssen Mehrteilchenfunktionen durch Näherungen gelöst werden. In der Quantenmechanik ist das einfachste Modell der Beschreibung eines Viel-Teilchensystems die Slater-Determinante [147]. Der Hamilton-Operator der Schrödinger-Gleichung wird dabei als eine Summe aus Ein-Elektronen-Hamilton-Operatoren gegeben.

$$\hat{H} = \sum_{i} \hat{H}_{i} \implies \text{Ein-Elektronen} - \text{Schrödinger} - \text{Gleichung}: \quad \hat{H}_{i} \psi_{i} = \varepsilon_{i} \psi_{i} \quad (28)$$

Die Wellenfunktion des gesamten N Elektronensystems hat dann die Form einer Determinante:

$$\Psi(1,2,...,N) = \frac{1}{\sqrt{N!}} \begin{vmatrix} \varphi_{11} & \varphi_{12} & ... & \varphi_{1N} \\ \varphi_{21} & \varphi_{22} & ... & \varphi_{2N} \\ ... & ... & ... \\ \varphi_{N1} & \varphi_{N2} & ... & \varphi_{NN} \end{vmatrix}$$
(29)

$$\Rightarrow \sum_{i} \hat{H}_{i} \cdot \Psi(1, 2, ..., N) = E \cdot \Psi$$
(30)

Die einzelnen Elemente φ_{ii} in der Determinante sind sogenannte Spinorbitale, die die Form der Gleichung (19) haben und die Ein-Elektronen-Schrödinger-Gleichung (28) erfüllen. Diese Form der Darstellung erfüllt die antisymmetrische Eigenschaft von ununterscheidbaren Elektronen (Vorzeichenwechsel bei Vertauschen von Elektronen²⁸) und das Pauli-Prinzip (in einem Mehrelektronensystem muß der Satz an Quantenzahlen für jedes Elektron verschieden sein \Rightarrow bei Verstoß gegen das Pauli-Prinzip wird die Slaterdeterminante Null!) [148-149]. Die einzelnen Orbitalfunktionen werden zweimal gebraucht, jedoch mit unterschiedlichen Spinfunktionen (α oder β), d.h. jedes Orbital ist mit zwei Elektronen besetzt, die unterschiedlichen Spin besitzen. Werden im Hamilton-Operator nur die Ein-Teilchen-Operatoren berücksichtigt (ohne Elektron-Elektron-Operator), ist die Schrödinger-Gleichung innerhalb dieser Näherung vollständig lösbar. Werden die Elektron-Elektron-Wechselwirkungen mit einbezogen, ist die Gesamtenergie für ein System mit M doppeltbesetzten Orbitalen berechenbar nach:

$$E = 2\sum_{i}^{M} \varepsilon_{i} + \sum_{i,j}^{M} \left(2J_{ij} - K_{ij} \right)$$
(31)

Der erste Term in Gleichung (31) ist die Summe aus den Ein-Elektronen-Energien (kinetische Energie und Elektron-Kern-Wechselwirkung), der zweite Term beschreibt die Zwei-Elektronen-Wechselwirkungen, wobei J_{ij} für die Abstoßungsenergien und K_{ij} für die Austauschenergien der Elektronen stehen. Gleichung (31) enthält Zwei-Teilchen-Terme, die weitere Näherungen zur Lösung erfordern. Eine mögliche Lösungsvorschrift wurde von Hartree [150] und Fock [151] vorgeschlagen.

²⁸ Elektronen zählen zur Gruppe der antisymmetrischen Teilchen, den Fermionen. Die Gruppe der symmetrischen Teilchen wird Bosonen genannt, denen z.B. die Protonen angehören.

Hartree-Fock-Verfahren

Das Hartree-Fock-Verfahren basiert auf dem Variationsprinzip, das schon im oberen Teil dieses Abschnitts kurz erläutert wurde. Die analytische Form der Wellenfunktion, die in Form einer Slater-Determinanten angesetzt werden kann, wird soweit optimiert, daß die Gesamtenergie minimal wird. Während der Rechnung streben also Energie und Wellenfunktion Grenzwerten entgegen und werden selbstkonsistent (self-consistent).

Die Operatoren, die die Elektron-Elektron-Energien in Gleichung (31) erzeugen, können wie folgt formuliert werden (μ und ν indizieren verschiedene Elektronen):

Coulomb – Operator :
$$\hat{J}_{i}(\mu)\psi_{j}(\mu) = \left\langle \psi_{i}(\nu) \left| \frac{1}{r_{\mu\nu}} \right| \psi_{i}(\nu) \right\rangle \psi_{j}(\mu)$$

Austausch – Operator : $\hat{K}_{i}(\mu)\psi_{j}(\mu) = \left\langle \psi_{i}(\nu) \left| \frac{1}{r_{\mu\nu}} \right| \psi_{j}(\nu) \right\rangle \psi_{i}(\mu)$
(32)

Die Energie-Terme aus Gleichung (31) ergeben sich dann entsprechend nach:

$$J_{ij} = \left\langle \psi_j(\nu) | \hat{J}_i(\nu) | \psi_j(\nu) \right\rangle = \left\langle \psi_i(\mu) | \hat{J}_j(\mu) | \psi_i(\mu) \right\rangle$$

$$K_{ij} = \left\langle \psi_j(\nu) | \hat{K}_i(\nu) | \psi_j(\nu) \right\rangle = \left\langle \psi_i(\mu) | \hat{K}_j(\mu) | \psi_i(\mu) \right\rangle$$
(33)

Es ist zu erkennen, daß der Coulomb-Operator die Potentialenergie eines Elektrons im Feld aller Elektronen beschreibt (vgl. Gleichung (32) und Gleichung (33): $\sum_{i} |\psi_{i}|^{2}$ entspricht einem Ausdruck für die Elektronendichte). Der Austausch-Operator ist ein rein quantenmechanisches Phänomen, das durch die antisymmetrische Eigenschaft der Elektronen erzeugt wird. Durch den Austausch-Operator werden die Elektronen μ und ν in den beiden Orbitalen ψ_{i} und ψ_{j} vertauscht (vgl. Gleichung (32)). Unter Berücksichtigung der Orthonormierungsbedingung:

$$\left\langle \boldsymbol{\psi}_{i} \middle| \boldsymbol{\psi}_{j} \right\rangle = \boldsymbol{\delta}_{ij}$$
 (34)

ergibt sich die Form eines Funktional aus den Gleichungen (28) und (31) bis (34), das gegen Null streben soll (Minimierung der Energie):

$$\delta F[E] = 2\sum_{i} \left(\langle \delta \psi_{i} | \hat{H}_{i} | \psi_{i} \rangle + \langle \psi_{i} | \hat{H}_{i} | \delta \psi_{i} \rangle \right) + \sum_{i,j} \left(\langle \delta \psi_{i} | 2 \hat{J}_{j} - \hat{K}_{j} | \psi_{i} \rangle + \langle \psi_{i} | 2 \hat{J}_{j} - \hat{K}_{j} | \delta \psi_{i} \rangle \right) + \sum_{i,j} \left(\langle \delta \psi_{j} | 2 \hat{J}_{i} - \hat{K}_{i} | \psi_{j} \rangle + \langle \psi_{j} | 2 \hat{J}_{i} - \hat{K}_{i} | \delta \psi_{j} \rangle \right) - 2\sum_{i,j} \left(\lambda_{ij} \langle \delta \psi_{i} | \psi_{j} \rangle + \lambda_{ij} \langle \psi_{i} | \delta \psi_{j} \rangle \right)$$

$$(35)$$

 λ_{ij} sind formale Parameter, die als Legrangesche Multiplikatoren bezeichnet werden. Durch Umformung (siehe in [139]) ergibt sich aus Gleichung (35):

$$\delta F[E] = 2\sum_{i} \left(\langle \delta \psi_{i} | \hat{H}_{i} + \sum_{j} 2\hat{J}_{j} - \hat{K}_{j} | \psi_{i} \rangle - \sum_{j} \lambda_{ij} \langle \delta \psi_{i} | \psi_{j} \rangle \right) + 2\sum_{i} \left(\langle \delta \psi_{i} | \hat{H}_{i} + \sum_{j} 2\hat{J}_{j} - \hat{K}_{j} | \psi_{i} \rangle^{*} - \sum_{j} \lambda_{ij} \langle \delta \psi_{i} | \psi_{j} \rangle^{*} \right)$$
(36)

Die Optimierungsvorschrift, $\delta F[E] \rightarrow 0$, ist dann erfüllt, wenn die beiden folgenden Gleichungen zutreffen:

$$\left[\hat{H}_{i} + \sum_{j} \left(2\hat{J}_{j} - \hat{K}_{j}\right)\right] \psi_{i} = \sum_{j} \psi_{j} \lambda_{ij}$$
(37)

$$\left[\hat{H}_{i} + \sum_{j} \left(2\hat{J}_{j} - \hat{K}_{j}\right)\right] \psi_{i}^{*} = \sum_{j} \psi_{j}^{*} \lambda_{ij}$$
(38)

Die Gleichungen (37) und (38) werden als HF-Gleichungen bezeichnet und unterscheiden sich nur in den zueinander komplexkonjugierten Wellenfunktionen. Wird die komplexkonjugierte Form der Gleichung (38) von der Gleichung (37) subtrahiert, so kann gezeigt werden [139], daß die Legrangeschen Multiplikatoren Elemente einer hermiteschen Matrix sind, für die gilt:

$$\lambda_{ij} = \lambda_{ij}^{*} \tag{39}$$

Durch geeignete Basistransformation der HF-Orbitale ψ_i (unitäre Transformation, die die Orthonormalität der Basisfunktionen beibehält) kann diese Matrix diagonalisiert werden. Die Diagonalelemente λ_i dieser Matrix werden als die HF-Eigenwerte der HF-Orbitalenergien bezeichnet. Durch Umformung [139] können die Hartree-Fock-Gleichungen Matrixform erhalten, so daß die pseudo-Eigenwertgleichung resultiert:

$$\left\langle \boldsymbol{\psi}_{i} \left[\hat{H}_{i} + \sum_{i} \left(2\hat{J}_{i} - \hat{K}_{i} \right) \right] \boldsymbol{\psi}_{i} \right\rangle = \left\langle \boldsymbol{\psi}_{i} \left| \hat{F} \right| \boldsymbol{\psi}_{i} \right\rangle = \lambda_{i}$$

$$\tag{40}$$

Da die Wellenfuntionen Ψ_i sowohl im HF-Operator \hat{F} vorkommen (vgl. Gleichung (32)), als auch von diesem erzeugt werden, ist Gleichung (40) keine wirkliche Eigenwertfunktion. So muß die Lösung dieser Gleichung iterativ errechnet werden (numerisch oder analytisch). Es werden Startorbitale gewählt, um den HF-Operator zu bilden, mit dem dann ein neuer Satz von Orbitalen nach Gleichung (40) errechnet wird, die durch kleine Änderung zu den Startorbitale eine Energieerniedrigung erreichen (Variationsprinzip). Die neuen Orbitale dienen dann wieder zur Erzeugung eines neuen HF-Operators, und der Prozeß wiederholt sich so lange, bis die Änderungen in den Wellenfunktionen und der HF-Energie zwischen den Iterationsschritten minimal werden, was durch einen Konvergenztest überprüft wird (vgl. Abb. 104).

Das Gleichungssystem ist dann nach Erreichen der Konvergenzgrenze selbstkonsistent (self-consistent-field SCF). Die erhaltenen SCF-Orbitale dienen dann zur Berechnung der Gesamtenergie des Systems nach Gleichung (31)²⁹.

Alle hier aufgeführten Gleichungen wurden für molekulare Systeme entwickelt, die eine gerade Anzahl an Elektronen haben, so daß immer Elektronenpaare in den HF-Orbitalen vorliegen. Diese Beschränkung ist aber für alle Systeme zutreffend, die in dieser Arbeit mit HF-Methoden behandelt wurden. Wegen dieser Beschränkung wird diese Art der Rechnung auch als "Restricted Hartree-Fock" (RHF) bezeichnet.

Molekülorbital Methode

Die Behandlung von Molekülen ist für die Formulierung von geeigneten Wellenfunktionen ein weitaus schwierigeres Unterfangen als für Atome, die eine sphärische Symmetrie haben. Ein weitverbreiteter Ansatz für die vereinfachte Beschreibung der Elektronenstrukturen von Molekülen ist die Molekülorbital-(MO)-Theorie. Als Ein-Elektronen-Funktionen ψ_i werden Molekülorbitale definiert, die durch eine Linearkombination aus Atomorbitalen χ_k ("Linear Combination of Atomic Orbitals" LCAO) gebildet werden:

$$\boldsymbol{\psi}_i = \sum_k c_{ik} \cdot \boldsymbol{\chi}_k \tag{41}$$

Die Faktoren c_{ik} werden LCAO-Koeffizienten genannt. Die Atomorbitale λ_k , die an verschiedenen Atomsorten lokalisiert sind, sind nicht orthogonal zueinander, so daß Überlappungsorbitale δ_{kl} definiert werden:

$$\boldsymbol{\delta}_{kl} \equiv \left\langle \boldsymbol{\chi}_k \left| \boldsymbol{\chi}_l \right\rangle \tag{42}$$

mit denen die MOs die Normierungsbedingung Gleichung (43) erfüllen:

$$\langle \boldsymbol{\psi}_i | \boldsymbol{\psi}_j \rangle = \sum_{k,l}^n c_{ik} \cdot c_{jl} \cdot \boldsymbol{\delta}_{kl} = \boldsymbol{\delta}_{ij}$$
 (43)

In Kombination mit dem SCF-HF-Verfahren erschließt sich so ein einfacher Ansatz für molekulare Systeme. Die erste Formulierung der Hartree-Fock Gleichungen in der MO-LCAO-Approximation wurde von Roothaan [152] gegeben (Roothaan-Gleichung). Die in der Lösungsvorschrift der HF-Methode geforderte Optimierung der analytischen Form der Orbitale geht in der Roothaan-Methode in die Optimierung geeigneter LCAO-Koeffizienten über.

²⁹ Es ist wichtig festzuhalten, daß die Summe der HF-Orbitalenergien nicht die Gesamtenergie des Systems ist.

Elektronenkorrelationsenergie

Für das Erreichen einer exakten Lösung der HF-Gleichung ist eine unendliche Summe von Basis-Orbitalen für das Molekülorbital anzusetzen. Diese nicht erreichbare Grenze wird das Hartree-Fock-Limit genannt. Je größer der eingesetzte Basis-Satz, desto näher rückt das Ergebnis an das HF-Limit. Die Energie am HF-Limit ist aber wegen der vereinfachten Formulierung mit nur einer Slater-Determinante als Zustandsfunktion mit einem kleinen Fehler behaftet. Der absolute Wert der Gesamtenergie in der Nähe des HF-Limits liegt zwar schon sehr nahe am Wert für die exakte Lösung der Schrödinger-Gleichung (im allgemeinen ca. 1% über der exakten Lösung [139]). Energiedifferenzen, z. B. zwischen verschiedenen Zuständen oder Molekülgeometrien, betragen selbst aber nur einen sehr kleinen Prozentsatz der Gesamtenergie, so daß auch schon ein sehr kleiner Fehler in den Gesamtenergien relativ hohe Fehler in diesen Größen verursachen kann.

Die Energiedifferenz zwischen der exakten Energie und der HF-Energie des Systems wird als Elektronenkorrelationsenergie bezeichnet:

$$E_{corr} = E_{exakt} - E_{HF} \tag{44}$$

Um die Grenze des HF-Limits zu überschreiten, sind viele Post-HF-Verfahren entwickelt worden, z.B. verschiedene CI-Verfahren [153-154] (CI = "configuration interaction"), CC-Verfahren (CC = "coupled-cluster") oder das Verfahren von Møller-Plesset (MP) [61], das bei einigen Rechnungen in dieser Arbeit benutzt wurde. Grundlage des MP-Verfahrens bildet der störungstheoretische Ansatz von Møller und Plesset, der hier zur Berechnung der Korrelationsenergie eingesetzt wird (näheres hierzu in [94]).

Semiempirische Verfahren

Die Ab Initio Verfahren sind wegen ihrer Dimensionalität mit einem großen Rechenaufwand verbunden. Wenn N die Anzahl der Basis-Funktionen ist, wird damit auch die Dimension des SCF-Raumes vorgegeben.³⁰ Die CPU-Zeiten sind stark abhängig von der Molekülgröße und –symmetrie, sowie dem Basis-Satz, der mit ca. 1/4 N⁴ die CPU belastet. Der Rechenaufwand wird stark von den Integralrechnungen beeinflußt, die zur Berechnung der Elektron-Elektron-Wechselwirkungen herangezogen werden.

Zu Beginn der "rechenbaren" Quantenmechanik in den 60er Jahren wurden viele semiempirische Verfahren entwickelt, die auch größere und für Chemiker interessante Moleküle berechenbar machten, da die vorhandenen Rechenkapazitäten noch sehr klein waren. Die semiempirischen Verfahren haben alle die Verringerung der Dimensionalität gemeinsam. Dies wird im wesentlichen durch zwei große Vereinfachungen erreicht. Einmal wird die Anzahl der Elektronen auf die Zahl der Valenzelektronen der Atome beschränkt, die das Molekül bilden. Die weitaus tiefergreifende Einschränkung ist aber die starke Vereinfachung oder

³⁰ Im allgemeinen werden die quantenmechanischen Probleme im Hilbert-Raum betrachtet, der eine abzählbar unendliche Dimension haben kann. Für das Erreichen des HF-Limits wäre ja auch eine unendliche, also vollständige Basis nötig. In realen Problemstellungen ist natürlich ein Ergebnis erwünscht, was dann eine endliche Basis voraussetzt.

sogar komplette Vernachlässigung der Integrale, die zur Berechnung der Elektron-Elektron-Wechselwirkung herangezogen werden. Ohne Integrale, die die Elektron-Elektron-Wechselwirkung beschreiben, rechnen zum Beispiel die in der Anorganischen Chemie weit verbreiteten Extended-Hückel-Programme. Mit diesem Verfahren lassen sich dann sogar mit relativ geringem Hardware-Einsatz elektronische Strukturen von Festkörpern beschreiben, die mit Ab Initio Methoden wegen des hohen Rechenaufwandes nicht berechenbar wären [155].

Die Vereinfachung der Integrale ist auf unterschiedliche Weise durchgeführt und in verschiedenen Rechenverfahren eingebaut worden. Eine Übersicht gibt [94]. Die Grundlage ist aber bei fast allen heute gebräuchlichen, semiempirischen Ansätzen gleich. Zum einen wird die Betrachtung der Elektron-Elektron-Wechselwirkung auf die Orbitale benachbarter Atome beschränkt. Alle Integrale werden zum anderen durch geeignete Parametrisierung vereinfacht, die aus experimentellen Daten ermittelt wird.

Der in dieser Arbeit benutzte PM3-Ansatz wurde von Stewart [84-86] entwickelt. Er basiert auf der MNDO-Methode (Modified Neglect of Differential Overlap) und unterscheidet sich von dieser nur durch die bessere Parametrisierung. Der PM3-Ansatz ist einer der wenigen Ansätze, in dem alle hier benötigten Atomsorten (H, O, Halogenide und Cd) parametrisiert sind. Grundlage des MNDO-Modells ist die ZDO-Näherung (Zero-Differential-Overlap): Die Vernachlässigung aller Überlappungsintegrale (Austauschwechselwirkung) zwischen Orbitalen benachbarter Atome. Diese Näherung wird im MNDO-Modell jedoch etwas modifiziert [156], da hier ein spezielles Überlappungsorbital in die Integralrechnungen eingeht.

Im Vergleich zu den Ab Initio Rechnungen haben die semiempirischen Verfahren auf Grund dieser Vereinfachungen sehr viel kleinere Rechenzeiten und geringeren Speicherbedarf. Durch die starke Vereinfachung und die empirische Parametrisierung wird eine allgemeine Anwendbarkeit jedoch eingeschränkt. So ist die Behandlung von speziellen Molekülen oder deren Eigenschaften sehr stark abhängig von der Wahl des richtigen Modells. Hierfür ist dann die Erfahrung des Chemikers gefordert, der abschätzen muß, welches das richtige Modell für die Problemstellung ist. Das Ergebnis kann im richtigen Rahmen liegen oder sehr weit von den realen Werten abweichen. Eine Skalierung, um die Ergebnisse durch eine größere Basis oder bessere Methodik genauer zu machen, ist nicht möglich.

In dieser Arbeit wurde die Schnelligkeit der semiempirischen Rechnungen zur ersten Abtastung der jeweiligen Problemstellung ausgenutzt, z. B. Überprüfung des Konvergenzverhaltens bei Geometrieoptimierungen.

Pseudopotential-Methode

Ein Methode, die zwischen den AE-("all-electron")-Berechnungen und den semiempirischen Verfahren liegt, ist die Pseudopotential-Methode. Das Problem der Dimensionalität der AE-Rechnungen wird in der Pseudopotential-Methode durch die Beschränkung auf die Valenz-Elektronen erheblich vermindert (n-te bzw. (n-1)-te Schalen werden im allgemeinen berücksichtigt). Die Rumpf-Elektronen werden durch ein effektives Potential beschrieben, das dem Pauli-Prinzip Rechnung tragen muß: Die Valenz-Orbitale müssen orthogonal zu den Rumpf-Orbitalen sein, damit einerseits die Abstoßung eines in den Kernbereich eindringenden Valenzelektrons durch die Rumpfelektronen beschrieben werden kann, andererseits muß die durch die geringere Abschirmung stärkere Kernanziehung kompensiert werden.

Der Hamilton-Operator (2) geht bei der Trennung von Valenz- und Rumpf-Elektronen in einen reinen Valenz-Operator über. Es gibt verschiedene analytische Formen von Pseudopotentialen. Die in dieser Arbeit verwendeten Pseudopotentialnäherungen SBK [87-88] und QRECP [95] sind beide auf quasirelativistischem Niveau. Wenn N_v die Anzahl der berücksichtigten Valenzelektronen ist, hat der Valenz-Operator im quasirelativistischen Fall die Gestalt [157]:

$$\hat{H}_{V} = -\frac{1}{2} \sum_{i=1}^{N_{V}} \Delta_{i} + \sum_{i=1}^{N_{V}} \hat{V}_{ECP}(r_{i}) + \sum_{i(45)$$

Der elektronische Rumpfpotential-Operator $\hat{V}_{ECP}(r_i)$ ("electron core potential ECP") hat die Form:

$$\hat{V}_{ECP}(r_i) = -\sum_{n}^{M} Z_n \sum_{i}^{N_V} \frac{1}{r_i} + \sum_{l}^{L} \sum_{k}^{1,2} A_{lk} \cdot \exp[-\alpha_{lk} r_i^2] \cdot \hat{P}_l$$
(46)

 \hat{P}_l ist Projektionsoperator auf den Hilbert-Unterraum mit der Drehimpuls-Symmetrie I [140]. Durch \hat{P}_l wird gewährleistet, daß das Pseudopotential auf die richtigen Drehmomentkomponenten der Wellenfunktion wirkt. Die Koeffizienten A_{lk} und α_{lk} sind die charakteristischen Parameter für das jeweilige Atom. Sie werden durch AE-Rechnungen an Atomen oder einfachen Molekülen meist durch Anpassung an die Gesamtenergie ("energy adjusted") für das jeweilige Atom angepaßt. Durch Verwendung von verschiedenen Methoden bei der Anpassung, können die Potentiale nicht-relativistisch, quasi-relativistisch oder relativistisch sein. Der quasirelativistische Ansatz berücksichtigt nur die wesentlichen relativistischen Effekte: Die Korrektur der kinetischen Energie aufgrund der relativistischen Massenzunahme und die gemittelte Spin-Bahn-Kopplung.

Das Pseudopotential ist eng mit den zugehörigen Pseudo-Orbitalen verknüpft. Die Pseudo-Orbitale können als Linearkombination der Valenz- und Rumpf-Orbitale angesehen werden:

$$\psi^{pseudo} = \psi^{Valenz} + \sum_{i}^{N_{Rumpf}} a_{i}^{Rumpf} \cdot \psi_{i}^{Rumpf}$$
(47)

Die Pseudopotentialmethode ist zwar nicht exakt, da ja atomare Pseudopotentiale auf allgemeine molekulare Probleme angewendet werden, doch diese Näherung ist erfahrungsgemäß sehr gut. So kann z.B. die relativistische Bindungskontraktion bei Molekülen mit schweren Atomen schon relativ gut mit dieser Methodik beschrieben werden [158].

3. Berechnung von quantenmechanischen Größen neben der Energie und den HF-Molekülorbitalen

Die Gesamtenergien und die zugehörigen HF-Orbitale werden bei jeder quantenmechanischen Rechnung erzeugt. Von chemischem Interesse sind aber vielmehr andere Größen, die sich erst den HF-Energieberechnungen anschließen.

Molekülgeometrien

Bei der Berechnung von optimierten Molekülgeometrien spielen die erste Ableitung der Energie nach den Ortskoordinaten der Kerne (Gradient) und die zweite Ableitung (Hessian) eine wichtige Rolle. Optimierte Molekülgeometrien heißt in diesem Zusammenhang: Finden eines Minimums auf der Energiehyperfläche. Ein Beispiel einer solchen Hyperfläche ist in Abbildung 103 gegeben.



Abb. 103: Beispiel einer Hyperfläche. Es ist deutlich ein Minimum erkennbar. Ein weiteres Minimum deutet sich an, das durch einen Sattelpunkt vom ersten Miminum getrennt ist. Sattelpunkt und Minimum sind stationäre Punkte auf der Hyperfläche.

Am Anfang einer Geometrieoptimierung hat das Molekül eine Energie, die auf einem beliebigen Punkt seiner Hyperfläche liegen kann. Um nun in ein Minimum durch geeignete Geometrievariation des Molküls zu gelangen, sind verschiedene Methoden entwickelt worden. Eine Reihe dieser Methoden (Hill-Climbing-, Gradienten-, Newton-Raphson-, Least-Square-, Simplex-Methode) wird von R. W. Kunz [156] in einer sehr anschaulichen Weise beschrieben. Die Geometrieoptimierungen mit dem Programm GAMESS [68] werden nach der quasi-Newton-Raphson-Methode durchgeführt, die im folgenden kurz erläutert werden soll. In dieser Methode wird eine quadratische Hyperfläche angenommen. Der wichtigste Teil in der Geometrieoptimierung ist die Minimierung des Gradienten, der numerisch exakt berechnet wird. Ist dieser im Bereich gewisser Grenzen nahe Null, ist ein stationärer Punkt auf der Hyperfläche erreicht. Die Entscheidung zwischen einem Sattelpunkt und einem Minimum wird duch die Berechnung der Hessian-Matrix gegeben.



Abb. 104: Schema einer Geometrieoptimierung nach der HF-SCF-Methode

Sind nur positive Eigenwerte in dieser Matrix enthalten, ist der erreichte Punkt ein Minimum. Ist nur ein einziger Eigenwert in der Matrix negativ, liegt ein Sattelpunkt vor. Es existieren zwar auch Punkte mit mehr als einem negativen Eigenwert in der Hessian-Matrix, diese sind jedoch chemisch nicht interessant. Da die Hessian-Matrix in der Optimierungsroutine nur approximativ berechnet wird, ist die Bezeichnung als quasi-Methode gewählt worden. Die Schrittrichtung und Schrittweite bei allen Geometrieoptimierungen mit GAMESS nach der quasi-Newton-Raphson-Methode wurden mit dem QA-Verfahren ("Quadratic Approximation"), das auf einem Broyden-Fletcher-Goldfarb-Shanno-(BFGS)-Algorithmus basiert, mit den im Programm vorgegebenen Parametern durchgeführt. Näheres hierzu findet sich in der Anleitung zu GAMESS (Kap. 2, 31 - 34 und Kap. 4, 31 - 34) [64].

Ein allgemeines Ablaufschema einer Geometrieoptimierung nach der HF-SCF-Methode zeigt die Abbildung 104.

Lokalisierte Molekülorbitale (LMO)

In der Diskussion über die Hartree-Fock-Methode wurden die Hartree-Fock-Gleichungen durch eine unitäre Transformation auf Matrixform gebracht. Die Viel-Elektronen-Wellenfunktion wird durch diese Transformationen jedoch nicht beeinflußt, da, wie Fock [151] zeigte, die Viel-Elektronen-Wellenfunktion invariant bezüglich der unitären Transformation ihrer Ein-Elektron-Wellenfunktion (Molekülorbitale) ist. Die HF-Orbitale, die aus den HF-Rechnungen resultieren, sind also nur ein möglicher Satz von Orbitalen von allen unitären Sätzen, die im SCF-Raum möglich sind. Sie werden deshalb auch delokalisierte MOs genannt. Eine Lokalisierung dieser Orbitale ist aber ohne Änderung der Viel-Elektronen-Wellenfunktion zu erreichen, so daß diese lokalisierten MOs mit Bildern der chemischen Bindung in Zusammenhang gebracht werden können.

Ein Verfahren, das auch in dieser Arbeit benutzt wurde, ist der Ansatz von Edmiston und Ruedenberg [66]. Ausgehend vom HF-Verfahren ist die Elektron-Elektron-Wechselwirkungsenergie E_{e-e} gegeben in Gleichung (31):

$$E_{e-e} = \langle \Psi | \sum_{i < j} \frac{1}{r_{ij}} | \Psi \rangle = \sum_{i,j} \left(2J_{ij} - K_{ij} \right)$$
(48)

Im chemischen Bild von der energetisch günstigsten Verteilung der Elektronen im Molekül sollten die Elektronenpaare einen möglichst großen Abstand voneinander haben (auch als VSEPR bekannt [159]). Im Bild von lokalisierten Orbitalen, wie sie Lennard-Jones und Pople [160] beschrieben haben, bedeutet dies die Minimierung der inter-orbitalen Elektronenkorrelation, so daß nur noch die intraorbitale Elektronenkorrelation verbleibt. Edmiston und Ruedenberg [66] haben ein Verfahren entwickelt, diese intra-orbitale Abstoßungsenergie zu maximieren. Die Wechselwirkung zwischen den einzelnen Elektronenpaaren, also zweifachbesetzten Orbitalen, wird repräsentiert durch die gesamte inter-orbitale Abstoßung C und die Summe aller Abstoßungenergien der Überlapp-Ladungs-Verteilungen X:

$$C = \sum_{i \neq j} J_{ij}$$

$$X = \sum_{i \neq j} K_{ij}$$
(49)

Die Diagonalelemente D, die die Energieterme C und X in Gleichung (47) zur gesamten E_{e-e} ergänzen, können als Abstoßungsenergie innerhalb der einzelnen Orbitale angesehen werden:

$$D = \sum_{i} J_{ii} \tag{50}$$

Durch Auffinden einer unitären Transformation, die die Diagonalelemente D maximiert, so daß dementsprechend die Summe C + X minimal wird, können dann Orbitale erhalten werden, die energie-lokalisiert sind und den Eigenschaften von Lennard-Jones und Pople entsprechen.

Elektronen-Lokalisierungs-Funktion (ELF)

Ein großer Nachteil der LMOs tritt bei der Behandlung von Molekülen auf, welche eine Punktgruppe haben, die Entartung zuläßt (z.B. Benzolmolekül, Ikosaeder [67]). Hier können minimale numerische Effekte die Lokalisierung bestimmen, und LMOs erzeugt werden, die nicht mit der Symmetrie des Moleküls vereinbar sind [67]. Eine Methode, die invariant bezüglich Symmetrieoperationen der jeweiligen Punktgruppe des Moleküls ist, wurde von Becke und Edgecombe [161] entwickelt und durch das von Silvi und Savin entwickelte Computerprogramm ToPMoD [72] weit verbreitet.

Diese relativ junge Methode zur Untersuchung der elektronischen Strukturen von Molekülen und der chemischen Bindung ist die Elektronen-Lokalisierungs-Funktion ELF. Auch in diesem Verfahren wird der Orbitalraum nach Elektronenpaaren abgesucht, jedoch ist hierbei die Elektronendichte die entscheidende Größe. Aus der Untersuchung der Paardichtefunktion für Elektronen mit gleichem Spin konnten Becke und Edgecome eine Funktion $C(\vec{r})$ extrahieren, die eine wesentliche Rolle in der Paardichtefunktion übernimmt. Wird eine Wellenfunktion Ψ als Slaterdeterminante angesetzt, ist $C(\vec{r})$ gegeben durch:

$$C(\vec{r}) = \frac{1}{2} \sum_{i} |\nabla \psi_{i}|^{2} - \frac{1}{8} \frac{|\nabla \rho|^{2}}{\rho}$$

mit der Elektronendichte $\rho = \sum_{i} |\psi_{i}|^{2}$ (51)

Für die Definition der Elektronen-Lokalisierungs-Funktion schlugen Becke und Edgecome noch zwei Skalierungen vor:

• Als Referenzsystem C^{\emptyset} gilt das homogene Elektronengas. $C(\vec{r})$ ist dann eine direkte Funktion der Elektronendichte:

$$C(\vec{r}) \rightarrow C(\rho(\vec{r})) \propto \rho^{5/3}$$
 (52)

• ELF wird auf Werte zwischen 0 und 1 skaliert:

$$ELF = \frac{1}{1 + \left(\frac{C}{C^{\varnothing}}\right)^2}$$
(53)

Durch die Definitionsgleichungen der ELF (51) bis (53) ist eine willkürliche Werteskala vorgegeben. In erster Linie sind die Betrachtungen über die chemische Bindung qualitativer Natur, so daß dies keinen großen Informationsverlust darstellt. Weitere Eigenschaften von ELF, die dann auch in die Interpretation um die chemischen Aspekte einfließen, sind folgende:

- Ist ELF groß (\rightarrow 1), so liegt der Ort innerhalb eines Paarbereiches.
- Ist ELF klein, liegt der Ort in der Nähe der Grenze zwischen zwei Paarbereichen.
- Im homogenen Elektronengas ($C = C^{\emptyset}$) hat ELF den konstanten Wert 0,5.
- Die Molekülsymmetrie ist auch die Symmetrie der ELF.

Im Funktionshyperraum der ELF werden Punkte gefunden, an denen die ELF maximal ist. Die Punkte zu diesen Maximalwerten werden als Attraktoren bezeichnet. Der Wirkungsbereich eines Attraktors wird über den Gradienten der ELF bestimmt. Diese Wirkungsbereiche sind dann graphisch darstellbar, wie die Abbildung 105 beispielhaft am Hydroxidion verdeutlicht.



Abb. 105: Zwei Attraktoren sind zu erkennen. 1. Der Attraktor, der die Bindungselektronen der O-H- σ -Bindung darstellt. 2. Der Attraktor, der die freien Elektronenpaare repräsentiert. Die einzelnen Attraktoren für jedes Elektronenpaar sind wegen der Rotationssymmetrie der Elektronenpaare zu einem Rotationskörper (Torus) verschmolzen. Die Wirkungsbereiche von ELF-Attraktoren ermöglichen eine neue Formulierung der Ionizität chemischer Bindungen, bei der die Abgrenzung und relative Wichtung von kovalenten und ionogenen Anteilen einfach zu ziehen sind. Hierzu muß die Form der Attraktoren analysiert werden: Sind diese mehr oder weniger kugelsymmetrisch um die Atomrümpfe verteilt, liegen entweder überwiegend ionogene oder van-der-Waals Wechselwirkungen vor. Bei steigendem kovalenten Bindungsanteil wandert der Attraktor zwischen die Bindungszentren, im ideal kovalenten Fall liegt er symmetrisch zwischen diesen.

Eine sehr ausführliche und verständliche Abhandlung über die ELF und insbesondere die Interpretationen chemischer Aspekte wird von Savin, et al. [67, 96] gegeben.
Theoretische Grundlagen zur NMR-Spektroskopie

1. Kernmagnetische Wechselwirkungen³¹

Atomkerne mit einer ungeraden Anzahl an Protonen oder Neutronen besitzen einen Kerndrehimpuls, der auch Kernspin \vec{S} genannt wird:

$$S = \hbar \cdot \sqrt{I(I+1)} \tag{54}$$

mit I = 0, 1/2, 1, 3/2, ..., $9/2 \equiv$ magnet. Kernspinquantenzahl

Atomkerne mit I > 0 haben ein magnetisches Kernmoment $\vec{\mu}$, das in Einheiten des Kernmagnetons $\mu_k = 5,051 \cdot 10^{-27}$ A/m² angegeben wird. Kernspin und Kernmoment sind über das gyromagnetische Verhältnis γ miteinander verknüpft:

$$\vec{\mu} = \gamma \cdot \vec{S} \tag{55}$$

Das gyromagnetische Verhältnis ist eine kernspezifische Konstante, die für jeden Kern experimentell bestimmt werden muß.

Legt man an ein System ein homogenes magnetisches Feld \vec{B}_0 an, so ist der Kernspin verschiedenen Wechselwirkungen ausgesetzt, die seine zeitliche und räumliche Orientierung beeinflussen. Quantenchemisch ist der Zustand eines solchen Systems mit der zeitabhängigen Schrödinger Gleichung beschreibbar:

$$i\frac{\partial\Psi}{\partial t}(r,t) = \hat{H}(r,t)\Psi(r,t) \xrightarrow{\text{Normierung}^2 \text{ auf }\hbar} i\frac{\partial\Psi}{\partial t}(r,t) = \hat{\mathcal{H}}(r,t)\Psi(r,t)$$
(56)

Die Wechselwirkungen, die das System beinhaltet, werden durch den zeitabhängigen Hamilton-Operator $\hat{H}(r,t)$ beschrieben. Wird das System in einem rotierenden Koordinatensystem ("rotating frame") betrachtet [162], so verliert der Hamilton-Operator seine Zeitabhängigkeit. Die Wellenfunktion $\Psi(r,t)$ kann durch einen Separationsansatz ebenfalls auf zeitunabhängige Elemente zurückgeführt werden.

$$\hat{\mathcal{H}}(r,t) \xrightarrow{\text{rotating frame}} \hat{\mathcal{H}}(r)$$
Separationsansatz $\Rightarrow \Psi_n(r,t) = \phi_n(r) \cdot e^{-iE_n t}$
(57)

³¹ Ausführliche Beschreibungen zu diesem Thema findet man in den zahlreichen Lehrbüchern über NMR-Spektroskopie. Empfehlenswert sind die Bücher von Slichter [162], Gerstein/Dybowski [163] und Fyfe [164]. Einen sehr guten Überblick gibt auch die Vorlesung von Herrn Dr. Neue "Festkörper-NMR-Spektroskopie", die als Vorlesungsskript [165] vorliegt.

 $^{^{32}}$ Die Normierung des Hamilton-Operators \hat{H} auf \hbar ist in der NMR-Spektroskopie üblich,

wegen $E = \hbar \omega$ resultiert E in Einheiten von Hz ($\rightarrow \omega$).

 $\hat{\mathcal{H}}(r)\phi_n(r) = E_n\phi_n(r) \equiv \text{zeitunabhängige Schrödinger Gleichung}$ (58)

Der Hamilton-Operator läßt sich dabei für diamagnetische Substanzen in folgende Komponenten zerlegen:

$$\hat{\mathcal{H}} = \hat{\mathcal{H}}_{z} + \hat{\mathcal{H}}_{cS} + \hat{\mathcal{H}}_{p} + \hat{\mathcal{H}}_{o} + \hat{\mathcal{H}}_{RF}$$
(59)

mit:

 $\begin{aligned} \hat{\mathcal{H}}_{z} &= \text{Zeeman Wechselwirkung} \\ \hat{\mathcal{H}}_{cs} &= \text{Chemische Verschiebung} \\ \hat{\mathcal{H}}_{p} &= \text{Dipolare Wechselwirkung} \\ \hat{\mathcal{H}}_{q} &= \text{Quadrupolare Wechselwirkung} \\ \hat{\mathcal{H}}_{gF} &= \text{Hochfrequenzfeld Wechselwirkung} \end{aligned}$

Zeeman Wechselwirkung

Die Zeeman Wechselwirkung beschreibt die Aufspaltung der entarteten Energieniveaus des Kernspins in (2I+1) angeregte Energieniveaus durch Anlegen eines äußeren Magnetfeldes B_0 . Die Energiedifferenz zwischen den einzelnen Energieniveaus wird gegeben durch:

$$\Delta E = h \cdot v_L = \hbar \cdot \omega_L \tag{60}$$

 ω_{L} wird Lamourfrequenz genannt, für die gilt:

$$\boldsymbol{\omega}_L = -\boldsymbol{\gamma} \cdot \boldsymbol{B}_0 \tag{61}$$

Die Gleichung (61) ist die Resonanzbedingung für das NMR-Experiment. Wirkt auf eine Probe im homogenen Magnetfeld ein Strahlungsfeld mit der Lamourfrequenz ein, so ist Resonanz zwischen den Zeeman-Niveaus und dem Strahlungsfeld möglich. Der Hamilton-Operator der Zeeman Wechselwirkung hat die Form:

$$\hat{\mathcal{H}}_{z} = -\gamma \cdot B_{0} \cdot \hat{\mathcal{I}}_{z} = \omega_{L} \cdot \hat{\mathcal{I}}_{z} \qquad \text{für } \vec{B}_{0} \parallel z - \text{Achse}$$
(62)

mit $\hat{\mathcal{I}}_z \equiv$ Kernspinoperator, z-Komponente

Chemische Verschiebung und Abschirmung

Die Elektronenhülle der Atome verändert das am Kern wirkende Magnetfeld, was durch den Hamilton-Operator der chemischen Verschiebung berücksichtigt wird. Der Hamilton-Operator $\hat{\mathcal{H}}_{cs}$ kann geschrieben werden als:

$$\hat{\mathcal{H}}_{CS} = -\gamma \cdot \hat{\mathcal{I}} \cdot \tilde{\sigma} \cdot \vec{B}_0 \tag{63}$$

 $\tilde{\sigma}$ ist ein Tensor 2.Ordnung und heißt Abschirmungstensor. Dieser ist durch das atomare System bedingt und somit quantenmechanisch ableitbar. Diese Ableitung

ist zuerst von Ramsey [166-167] auf der Grundlage der Theorie über die magnetische Suszeptibilität von van Vleck [168] durchgeführt worden. Im folgenden soll nun exemplarisch für die Wechselwirkungstensoren in der NMR-Spektroskopie diese Entwicklung aus quantenmechanischer Sicht skizziert werden [169-172]:

Zunächst muß der Abschirmungstensor definiert werden. Aus Gleichungen (62) und (63) ist der Hamilton-Operator für ein atomares System gegeben durch:

$$\hat{\mathcal{H}} = \hat{\mathcal{H}}_{z} + \hat{\mathcal{H}}_{cs} = -\gamma \cdot \hat{\mathcal{I}} \cdot \left(1 - \tilde{\sigma}\right) \cdot \vec{B}_{0} \equiv -\hat{\mu} \cdot \left(1 - \tilde{\sigma}\right) \cdot \vec{B}_{0}$$
(64)

Die Energie eines Spinsystems im Magnetfeld ist dann (Index K für Kern):

$$\hat{\mathcal{H}}\psi = \left[-\hat{\mu}\cdot\left(1-\tilde{\sigma}\right)\cdot\vec{B}_{0}\right]\psi = E_{K}\psi \qquad \Rightarrow \qquad E_{K} = -\vec{\mu}\cdot\left(1-\tilde{\sigma}\right)\cdot\vec{B}_{0} \quad (65)$$

So kann der Abschirmungstensor definiert werden als:

$$\frac{\partial E_K^2}{\partial \vec{\mu} \partial \vec{B}_0}\Big|_{B=0,\mu=0} \equiv \left(1 - \tilde{\sigma}\right) \tag{66}$$

Das Anlegen eines Magnetfeldes kann als Störung des elektronischen Systems im Grundzustand angesehen werden. So läßt sich der Hamilton-Operator dieses Systems mit dem Ansatz der Störungstheorie beschreiben [139, 162] (vgl. Anhang I):

$$\hat{\mathcal{H}} = \hat{\mathcal{H}}_0 + B \cdot \hat{\mathcal{H}}^{(1)} + B^2 \cdot \hat{\mathcal{H}}^{(2)}$$
(67)

Für die Betrachtung dieses Systems ist zu berücksichtigen, daß neben dem angelegten Magnetfeld ein magnetisches Feld durch die Kernspins induziert wird. Der Hamilton-Operator für das gesamte elektronische System ist somit:

$$\hat{\mathcal{H}} = \hat{\mathcal{H}}_{kin} + \hat{\mathcal{H}}_{pot} = \frac{1}{2m} \sum_{n} \left(\hat{p}_n - \frac{q}{c} \hat{A}_{0,n} - \frac{q}{c} \hat{A}_{K,n} \right)^2 + \hat{V}$$

 $\hat{p} \equiv \text{Impulsoperator} \quad \hat{V} = \text{Potential operator}$ (68)

 $\hat{A} =$ Vektorpotentialoperator, für den gilt

$$\hat{A}_n \psi = \vec{A}_n \psi \quad \text{mit } \vec{A}_n = \frac{1}{2} \vec{B} \times \vec{r}_n + \frac{\vec{\mu} \times \vec{r}_n}{r_n^3} = \vec{A}_{0,n} + \vec{A}_{K,n} \quad \text{und} \quad \vec{B}_{eff} = \sum_n \nabla_n \times \vec{A}_n$$

Wird Gleichung (68) ausformuliert, so ergibt sich mit $\hat{\pi}_n = \hat{p}_n - \frac{q}{c}\hat{A}_{0,n}$:

$$\hat{\mathcal{H}} = \underbrace{\frac{1}{2} \sum_{n} \hat{p}_{n}^{2} + \hat{V}_{n}}_{\hat{a} \neq \hat{\mathcal{H}}^{(0)}} \underbrace{\frac{q}{2mc} \sum_{n} \left(\hat{p}_{n} \hat{A}_{0,n} + \hat{A}_{0,n} \hat{p}_{n} \right)}_{f(B)} - \underbrace{\frac{q}{2mc} \sum_{n} \left(\hat{\pi}_{n} \hat{A}_{K,n} + \hat{A}_{K,n} \hat{\pi}_{n} \right)}_{f(B,\mu)}}_{\hat{a} \neq \hat{\mathcal{H}}^{(1)}} \\ + \underbrace{\frac{q^{2}}{2mc^{2}} \sum_{n} \hat{A}_{0,n}^{2}}_{f(B^{2})} + \underbrace{\frac{q^{2}}{2mc^{2}} \sum_{n} \hat{A}_{1,n}^{2}}_{f(\mu^{2}) \approx 0,}}_{\hat{a} \mu \text{ sehr klein}}$$
(69)

Nach Gleichung (66) ist die Abschirmung durch Ableiten der Energie nach dem magnetischen Kernmoment und nach dem von außen angelegten Magnetfeld zu erhalten. So ist für die Abschirmung nur der Teil des Hamilton-Operators aus Gleichung (69) wirksam, der von diesen Komponenten abhängt. Es läßt sich folgende Störungsenergie extrahieren, für die gilt [162]:

$$E_{Störung} = \int \psi^* \cdot \left(-\frac{q}{2mc} \left(\hat{\pi} \hat{A}_K + \hat{A}_K \hat{\pi} \right) \right) \cdot \psi \cdot d\tau$$

$$= -\frac{q}{2mc} \int \hat{A}_K \left[\psi(\pi \psi)^* + \psi^* \pi \psi \right] \cdot d\tau$$

$$= \frac{1}{c} \int \hat{A}_K \left(\frac{q}{2m} \frac{\hbar}{i} \left[\psi^* \nabla \psi + \psi \nabla \psi^* \right] - \frac{q^2}{mc} \hat{A}_0 \psi^* \psi \right) \cdot d\tau$$

$$= \frac{1}{c} \int \hat{A}_K \cdot \vec{j}_0(r) \cdot d\tau$$
(70)

Die rein elektronische Größe \vec{j}_0 ist als Flußdichte definiert, die bei angelegtem Feld fließt. Nach den Gleichungen (65) und (70) kann der Operator \hat{A}_K umgeschrieben werden, und es ergibt sich [162]:

$$E_{Störung} = \frac{1}{c} \int \frac{\hat{\mu} \times \vec{r}}{r^3} \cdot \vec{j}_0(r) \, d\tau = \hat{\mu} \cdot \frac{1}{c} \int \frac{\vec{r} \times \vec{j}_0(r)}{r^3} \, d\tau \tag{71}$$

Für die Ermittlung der Abschirmung ist mit Gleichung (71) eine Vorschrift gegeben: Zuerst muß die Flußdichte berechnet werden (a), damit dann das Integral gelöst werden kann (b). Anschließend wird nach Gleichung (68) abgeleitet.

Zur Berechnung der Flußdichte muß eine Wellenfunktion gefunden werden, die die Schrödinger Gleichung (72) erfüllt, welche ein Elektron beschreibt, das mit dem elektrostatischen Feld sowie dem statischen Magnetfeld wechselwirkt:

$$\left(\frac{1}{2m}\left[\hat{p} - \frac{q}{c}\hat{A}_0\right]^2 + \hat{V}\right)\psi = E\psi$$
(72)

Mit einem Störungsansatz 1.Ordnung ist die gesuchte Wellenfunktion:

$$\psi_{0}' = \psi_{0} + \sum_{n} \frac{\left\langle n \middle| -\frac{q}{2m} [\hat{p}\hat{A}_{0} + \hat{A}_{0}\hat{p}] \middle| 0 \right\rangle}{E_{0} - E_{n}} \psi_{n} = \psi_{0} + \sum_{n} \varepsilon_{n0} \psi_{n}$$
(73)

Für die Flußdichte ergibt sich dann aus den Gleichungen (70) und (73):

$$\vec{j}_{0} = \underbrace{\frac{\hbar q}{2mi} \left[\psi_{0}^{*} \nabla \psi_{0} - \psi_{0} \nabla \psi_{0}^{*} \right]}_{\equiv \vec{J}(r)} \\ + \underbrace{\sum_{n} \frac{\hbar q}{2mi} \left[\psi_{0}^{*} \nabla \psi_{n} - \psi_{n} \nabla \psi_{0}^{*} \right] \cdot \varepsilon_{n0}}_{\equiv \vec{J}_{para}} + \underbrace{\sum_{n} \frac{\hbar q}{2mi} \left[\psi_{n}^{*} \nabla \psi_{0} - \psi_{0} \nabla \psi_{n}^{*} \right] \cdot \varepsilon_{n0}^{*}}_{\equiv \vec{J}_{para}}$$
(74)
$$\underbrace{-\frac{q^{2}}{mc} \hat{A}_{0} \psi_{0}^{*} \psi_{0}}_{\equiv \vec{J}_{dia}}$$

Der erste Term J(r) beschreibt die Spin-Rotations-Wechselwirkung und verschwindet, wenn die Wellenfunktion ψ_0 als reale (nicht komplexe) Funktion betrachtet wird (\rightarrow "orbital angular momentum quenching"). Die zwei folgenden Terme werden auf Grund ihrer Vorzeichen in Analogie zur Bezeichnung der magnetischen Suszeptibilität als paramagnetische (Terme, die angeregte Zustände beinhalten) und diamagnetische Terme der Flußdichte definiert. Hieraus folgt dann auch eine Unterteilung der Abschirmung in diamagnetische und paramagnetische Terme:

$$\tilde{\sigma} = \tilde{\sigma}_{para} + \tilde{\sigma}_{dia} \tag{75}$$

Nach [173] werden die Komponenten des Abschirmungstensors, bezogen auf das Hauptachsensystem³³, gewählt nach:

$$\sigma_{11} \le \sigma_{22} \le \sigma_{33} \tag{76}$$

Die absolute Abschirmungskonstante ist definiert als:

$$\frac{\sigma}{ppm} = \frac{\left(v_{Kem} - v_{\text{Pr}\,obe}\right)}{v_{Kem}} \cdot 10^6 \tag{77}$$

 v_{Kern} ist dabei die Resonanzfrequenz des nackten Atomkerns, v_{Probe} die Resonanzfrequenz der Probe.

³³ Zur Beschreibung und Darstellung von Tensoren im Hauptachsensystem sei auf das Lehrbuch von J. F. Nye "Physical Properties of Crystals" [75] verwiesen.

Abschirmungskonstanten sind wegen der Messungen am nackten Kern recht schwierig zu ermitteln, so daß zur einfacheren, experimentellen Handhabung die chemische Verschiebung eingeführt wird. Hier dient eine Referenzsubstanz³⁴ zur Eichung der Verschiebungsskala.

$$\frac{\delta}{ppm} = \frac{\left(v_{\text{Pr}\,obe} - v_{\text{Re}\,ferenz}\right)}{v_{\text{Re}\,ferenz}} \cdot 10^{6} = \frac{\sigma_{\text{Re}\,ferenz} - \sigma_{\text{Pr}\,obe}}{\left(1 - \sigma_{\text{Re}\,ferenz}\right)}$$

$$\xrightarrow{|\sigma_{\text{Re}\,ferenz}| <<1}} \delta = \left(\sigma_{\text{Re}\,ferenz} - \sigma_{\text{Pr}\,obe}\right)$$
(78)

Die Komponenten des Verschiebungstensors im Hauptachsensystem sind dann nach Gleichungen (64) und (66) (vgl. auch Abb.106) auszuwählen:

$$\delta_{11} \ge \delta_{22} \ge \delta_{33} \tag{79}$$

Für die Spektrenanalyse werden von [173] folgende Größen definiert:

Spannweite:

Isotrope chemische Verschiebung:
$$\delta_{iso} = \frac{1}{3} (\delta_{11} + \delta_{22} + \delta_{33})$$
 (80)

$$\Omega = \delta_{11} - \delta_{33} \tag{81}$$

Verzerrung:
$$\kappa = \frac{3(\delta_{22} - \delta_{iso})}{\Omega}$$
 (82)



Abb. 106: Skaleneinteilung für die verschiedenen NMR-Größen: Magnetfeld, Abschirmung, Verschiebung

³⁴ Die Referenzsubstanzen sollten i.a. einfach zu handhabende Chemikalien sein, die ein scharfes, eindeutiges NMR-Signal haben. Die chemische Verschiebung der Referenzsubstanz wird entweder gleich null gesetzt (z.B. TMS für die ¹H-NMR-Spektroskopie [174]) oder – falls die absolute Abschirmungskonstante bekannt ist – relativ zur Abschirmung des nackten Kerns angegeben (z.B. für ¹¹³Cd-NMR-Spektroskopie [76]).

Dipolare Wechelwirkung

Die dipolare Wechselwirkung ist die Wechselwirkung zwischen zwei Spins, 1 und 2, und kann auch mit einem Tensor 2.Ordnung beschrieben werden. Der Hamilton-Operator $\hat{\mathcal{H}}_{p}$ hat die Form:

$$\hat{\mathcal{H}}_{D} = \hat{\mathcal{I}}_{1} \cdot \tilde{D} \cdot \hat{\mathcal{I}}_{2} \tag{83}$$

 \tilde{D} ist hier der dipolare Kopplungstensor. Gleichung (73) läßt sich in drei Komponenten zerlegen [165]:

$$\hat{\mathcal{H}}_{D} = \hat{\mathcal{H}}_{D}^{(0)} + \hat{\mathcal{H}}_{D}^{(1)} + \hat{\mathcal{H}}_{D}^{(2)}$$
(84)

(1) skalare J-Kopplung: $\hat{\mathcal{H}}_{\mathcal{D}}^{(0)} = J \cdot \hat{\mathcal{I}}_1 \cdot \hat{\mathcal{I}}_2 \quad J = \frac{1}{3} \cdot \left(J_{xx} + J_{yy} + J_{zz}\right)$ (85)

 $J \equiv Kopplungskonstante$

(2) indirekte Dipol-Dipol-Wechselwirkung:

$$\hat{\mathcal{H}}_{\mathcal{D}}^{(1)} = \sum_{a,b=x,y,z} D_{ab}^{(1)} \cdot \hat{\mathcal{I}}_{1a} \cdot \hat{\mathcal{I}}_{2b} \quad \text{mit} \quad D_{ab}^{(1)} = \frac{1}{2} (D_{ab} - D_{ba})$$
(86)

(3) direkte Dipol-Dipol-Wechselwirkung:

$$\hat{\mathcal{H}}_{\mathcal{D}}^{(2)} = \sum_{a,b=x,y,z} D_{ab}^{(2)} \cdot \hat{\mathcal{I}}_{1a} \cdot \hat{\mathcal{I}}_{2b} \quad \text{mit} \quad D_{ab}^{(2)} = \frac{1}{2} (D_{ab} - D_{ba}) - J\delta_{ab}$$
(87)

Die skalare J-Kopplung sowie die indirekte Dipol-Dipol-Wechselwirkung werden durch den Austausch der Kernspins über die elektronische Umgebung der Kerne verursacht (simultane Kopplung des Elektronenspins zu den beiden Kernspins und Fermi-Kontakt-Wechselwirkung [163]). Diese Wechselwirkungen spielen im Festkörper nur eine untergeordnete Rolle.

Die direkte Dipol-Dipol-Wechselwirkung wird durch die direkte Kopplung der Kernmomente erzeugt. Das magnetische Moment eines Kernspins ist den magnetischen Dipolfeldern seiner Nachbarkerne ausgesetzt. Im Festkörper kann die direkte Dipol-Dipol-Wechselwirkung sehr große Auswirkung haben, was sich durch eine starke Verbreiterung des Signals bemerkbar macht.

Quadrupolare Wechselwirkung

Atomkerne mit I > 1/2 besitzen eine nicht-sphärische Ladungsverteilung im Kern. Dies führt zu einem elektrischen Feldgradienten \tilde{V} (Tensor 2.Ordnung) am Kernort, der mit dem elektrischen Quadrupolmoment Q wechselwirkt. Der Feldgradient wird im wesentlichen durch chemische Bindungen (hauptsächlich kovalente Bindungen) erzeugt. Der Hamilton-Operator $\hat{\mathcal{H}}_{a}$ hat die Form:

$$\hat{\mathcal{H}}_{Q} = \hat{I} \cdot \tilde{Q} \cdot \hat{I} = \frac{eQ}{2I(2I-1) \cdot \hbar} \cdot \hat{I} \tilde{V} \hat{I}$$
(88)

Das Quadrupolmoment Q ist eine charakteristische Konstante für jeden Kern und hat die Einheit einer Fläche (z.B. $Q(^{2}H)= 2.8 \cdot 10^{-27} \text{ cm}^{2}$ [163]). In den meisten Fällen hat die quadrupolare Wechselwirkung den dominierenden Einfluß auf die NMR-Spektren.

Hochfrequenzfeld Wechselwirkung

Im Puls-Fourier-Transform-NMR Experiment wird die Probe in ein homogenes Magnetfeld B₀ (z-Achse) gebracht und mit zeitlich kleinen Hochfrequenz-Pulsen B₁ (x-/y-Achse) die Resonanz mit den Zeeman-Niveaus erzeugt. Dies wird in der Schrödinger-Gleichung mit dem Hamilton-Operator $\hat{\mathcal{H}}_{RF}$ berücksichtigt:

$$\hat{\mathcal{H}}_{RF} = -\gamma \cdot \vec{B}_{RF} \cdot \hat{\mathcal{I}} \qquad \text{mit} \qquad \vec{B}_{RF} = 2B_1 \cdot \cos(\omega_{RF}t) \cdot \begin{pmatrix} \cos\phi \\ \sin\phi \\ 0 \end{pmatrix}$$
(89)

 \vec{B}_{RF} ist linear polarisiert und kann in zwei zirkular polarisierte Komponenten zerlegt werden. Die wirksame Komponente ist die, die "mit den Spins rotiert", d.h. langfristig in ähnlicher Weise wie der Spin einwirkt [165].

2. Einfache NMR-Experimente

Für die theoretische Betrachtung einfacher NMR-Experimente ist es sinnvoll, sich mit der Dichtematrix-Theorie vertraut zu machen [162,165].

Dichtematrix-Theorie

Der Zustand eines Systems zum Zeitpunkt t wird durch die Wellenfunktion ψ beschrieben:

$$\psi(t) = \sum_{n=1}^{2I+1} c_n(t) \cdot \phi_n$$
(90)

Der Erwartungswert eines Operators \hat{O} ist dann gegeben durch:

$$\left\langle \hat{\mathcal{O}} \right\rangle = \int \psi^* \hat{\mathcal{O}} \psi \, \partial \tau = \left\langle \psi \middle| \hat{\mathcal{O}} \middle| \psi \right\rangle = \sum_{m,n} c_m^*(t) c_n(t) \cdot \left\langle m \middle| \hat{\mathcal{O}} \middle| n \right\rangle \tag{91}^{35}$$

Dies ist die Lösung auf atomarer, mikroskopischer Ebene. Im Experiment wird aber gewöhnlich eine makroskopische Größe erfaßt, d.h. es werden sehr viele atomare Systeme in verschiedenen Zuständen beobachtet. Dies wird durch den Übergang zur statistischen Physik berücksichtigt. Hierfür erhalten wir für den Erwartungswert des Operators ein Scharmittel:

³⁵ Wer mit der Bracket-Schreibweise in der Quantenchemie nicht vertraut ist, der sei auf einschlägige Lehrbücher über Quantenchemie verwiesen, ein didaktisch sehr gutes Werk ist z.B. F.L. Pilar, "Elementary Quantum Chemistry" [139].

$$\left\langle \hat{O} \right\rangle = \sum_{m,n} \overline{c_m^*(t)c_n(t)} \cdot \left\langle m | \hat{O} | n \right\rangle \quad \text{mit} \quad \overline{c_m^*(t)c_n(t)} \equiv \left\langle n | \hat{\rho} | m \right\rangle$$
(92)

 $\hat{\rho}$ wird Dichteoperator oder Dichtematrix genannt.

$$\left\langle \hat{O} \right\rangle = \sum_{m,n} \left\langle n | \hat{\rho} | m \right\rangle \cdot \left\langle m | \hat{O} | n \right\rangle = \sum_{n} \left\langle n | \hat{\rho} \hat{O} | n \right\rangle = Sp(\hat{\rho} \hat{O})$$
(93)

Wegen $c_i(t)$ ist auch die Dichtematrix eine Funktion der Zeit. Die Zeitabhängigkeit wird durch die Liouville-von-Neumann-Gleichung beschrieben [175]:

$$\frac{\partial \hat{\rho}}{\partial t} = i \cdot \left\langle n \middle| \hat{\mathcal{H}} \hat{\rho} - \hat{\rho} \hat{\mathcal{H}} \middle| n \right\rangle = i \cdot \left[\hat{\rho} \hat{\mathcal{H}} \right]$$
(94)

Gleichung (94) hat die formalen Lösungen [83]:

$$\hat{\rho}(t) = e^{-i\hat{\mathcal{H}}t} \cdot \hat{\rho}_0(t=0) \cdot e^{i\hat{\mathcal{H}}t}$$
(95)

Die Spur der Dichtematrix eines Operators entspricht einer Observablen! In der NMR-Spektroskopie entspricht z.B. das makroskopische, magnetische Moment in z-Richtung dieser Observablen, das durch Anlegen eines äußeren Magnetfeldes entsteht:

$$\langle \hat{M}_z \rangle = \gamma \cdot \hbar \cdot N \cdot \langle \hat{I}_z \rangle = \gamma \cdot \hbar \cdot N \cdot Sp(\hat{\rho}_0 \hat{I}_z)$$
 mit N = Gesamtzahl der Spins (96)

Unter der Berücksichtigung, daß die Wechselwirkungen zwischen dem äußeren Magnetfeld und den Spins viel größer sind als die Wechselwirkungen der Spins untereinander, und daß in den Experimenten die Temperatur immer ausreichend groß ist $(|\hat{\mathcal{H}}_z| \ll kT/\hbar)$, kann $\hat{\rho}_0$ geschrieben werden als:

$$\hat{\rho}_{0} = \frac{e^{-\frac{\hbar\mathcal{H}_{z}}{kT}}}{Sp\left(e^{-\frac{\hbar\hat{\mathcal{H}}_{z}}{kT}}\right)} \approx \frac{1}{Sp\left(e^{-\frac{\hbar\hat{\mathcal{H}}_{z}}{kT}}\right)} \cdot \left(1 - \frac{\hbar\hat{\mathcal{H}}_{z}}{kT}\right) = \frac{1}{\Pi} \cdot \left(1 - \frac{\hbar\hat{\mathcal{H}}_{z}}{kT}\right)$$
(97)

Da Π eine Konstante ergibt, läßt sich die Proportionalitätsbeziehung formulieren:

$$\hat{\rho}_0 = \frac{1}{\Pi} - \frac{\hbar}{\Pi \cdot kT} \cdot \hat{\mathcal{H}}_z = \frac{1}{\Pi} + \frac{\hbar \cdot \gamma \mathcal{B}_0}{\Pi \cdot kT} \cdot \hat{\mathcal{I}}_z \propto \hat{\mathcal{I}}_z \tag{98}$$

Für die Magnetisierung ergibt sich dann:

$$\left\langle \hat{M}_{z} \right\rangle = \gamma \hbar N \cdot Sp \left(\left(\frac{1}{\Pi} + \frac{\hbar \cdot \gamma B_{0}}{\Pi \cdot kT} \cdot \hat{I}_{z} \right) \hat{I}_{z} \right) = \gamma \hbar N \cdot \sum_{n} \left\langle n \left| \left(\frac{1}{\Pi} + \frac{\hbar \cdot \gamma B_{0}}{\Pi \cdot kT} \cdot \hat{I}_{z} \right) \hat{I}_{z} \right| n \right\rangle$$

$$= \frac{\gamma \hbar N}{\Pi} \sum_{n} \left\langle n \left| \hat{I}_{z} \right| n \right\rangle + \frac{\hbar^{2} \cdot \gamma^{2} B_{0} \cdot N}{\Pi \cdot kT} \sum_{n} \left\langle n \left| \hat{I}_{z}^{2} \right| n \right\rangle$$

$$= \frac{\gamma \hbar N}{\Pi} \sum_{n} I_{z,n} + \frac{\hbar^{2} \cdot \gamma^{2} B_{0} \cdot N}{\Pi \cdot kT} \sum_{n} I_{z,n}^{2} = \frac{\hbar^{2} \cdot \gamma^{2} B_{0} \cdot N}{\Pi \cdot kT} \sum_{n} I_{z,n}^{2}$$

$$(99)$$

Hochfrequenzpulse im rotierenden Koordinatensystem

Für die Betrachtung von Hochfrequenzpulsen bei NMR-Experimenten sollen nur die Zeeman und die Hochfrequenzfeld Wechselwirkungen berücksichtigt werden. Der Hamilton-Operator ist dann [165]:

$$\hat{\mathcal{H}} = \hat{\mathcal{H}}_{z} + \hat{\mathcal{H}}_{\mathcal{RF}}^{wirksame\,\mathcal{K}omponente} = \omega_{L} \cdot \hat{\mathcal{I}}_{z} + \frac{1}{2}\omega_{I} \left(\hat{\mathcal{I}}_{+} \cdot e^{-i(\omega_{RF}t + \phi_{RF})} + \hat{\mathcal{I}}_{-} \cdot e^{+i(\omega_{RF}t + \phi_{RF})} \right) \quad (100)$$

Im "rotating frame" ergibt sich,

$$\hat{\mathcal{H}}' = \frac{1}{2}\omega_1 \left(\hat{\mathcal{I}}_+ \cdot e^{+i[(\omega - \omega_{RF})t - \phi_{RF}]} + \hat{\mathcal{I}}_- \cdot e^{-i[(\omega - \omega_{RF})t - \phi_{RF}]} \right) + \left(\omega_L - \omega \right) \hat{\mathcal{I}}_z$$
(101)

Bei den Messungen ist die Detektionsfrequenz ω i.a. gleich der Anregungsfrequenz ω_{RF} . Damit vereinfacht sich der Hamilton-Operator zu:

$$\hat{\mathcal{H}}' = \frac{1}{2}\omega_1 \left(\hat{\mathcal{I}}_+ \cdot e^{-i\phi_{RF}} + \hat{\mathcal{I}}_- \cdot e^{+i\phi_{RF}} \right) + \left(\omega_L - \omega_{RF} \right) \hat{\mathcal{I}}_z$$
(102)

Die Phasenlage ϕ_{RF} des Hochfrequenzfeldes bestimmt dabei die Richtung des Pulses, die im "rotating frame" als statische, magnetische Felder erscheinen. In Resonanz ($\omega_0 = \omega_{RF}$) tritt das äußere Magnetfeld B₀ nicht mehr wirksam in Erscheinung. So ist der Hamilton-Operator außerhalb des Pulses gleich null und während des Pulses:

$$\hat{\mathcal{H}}' = \boldsymbol{\omega}_1 \cdot \hat{\boldsymbol{I}}_k$$

mit k = x für x - Puls, k = y für y - Puls, $\omega_1 = \frac{\pi}{2\Delta t} \equiv Nutations frequenz$ (103)



Abb. 107: Einfacher 90° Puls in x-Richtung

Abbildung 107 zeigt vereinfacht das Schema eines 90°-Pulses in x-Richtung. Die Betrachtung der Dichtematrix vor und nach dem Puls veranschaulicht den Verlauf der Magnetisierung. $\hat{\rho}_0$ ist schon aus Gleichung (98) bekannt. Für den Zeitpunkt Δt gibt Gleichung (94) die Lösungsvorschrift an:

$$\hat{\rho}_{1}(\Delta t) = e^{-i\hat{\mathcal{H}}'\Delta t} \cdot \hat{\rho}_{0} \cdot e^{+i\hat{\mathcal{H}}'\Delta t}$$
(104)

Durch Umformung ergibt sich eine Proportionalitätsbeziehung³⁶:

$$\hat{\rho}_{1} \propto \hat{I}_{y} = \frac{-i}{\sqrt{2}} \begin{pmatrix} 0 & 1 & 0 \\ -1 & 0 & 1 \\ 0 & -1 & 0 \end{pmatrix}$$
(105)

Die Wirkung des x-Pulses auf die Spins im Boltzmanngleichgewicht kann als eine Drehung des Magnetisierungsvektors in der yz-Ebene des rotierenden Koordinatensystems betrachtet werden³⁷. Genauer sind es Einquantenkohärenzen, die durch den Puls erzeugt werden und ein "free inducation decay" (FID) meßbar machen. Die Signalintensität in der xy-Ebene wird durch die Pulslänge gesteuert. Für einen 90°-Puls sind $\Delta t = \pi/2 \cdot \omega_1^{-1}$ und die Signalintensität maximal.

Quadrupol-Echo-Pulsfolge

Zur Detektion des Meßsignals werden zeitabhängige Messungen der elektrischen Spannung durchgeführt, die durch die Bewegung der magnetischen Dipolmomente in der Probe induziert wird. Da die Hochfrequenzpulse durch sehr hohe elektrische Spannung erzeugt werden, ist der Detektor kurze Zeit nach einem Puls noch nicht in der Lage, das Meßsignal aufzunehmen, so daß der Anfang des FIDs nicht gemessen werden kann (Totzeitproblem). Für Kerne mit I > 1/2 läßt sich dieses Totzeitproblem durch eine einfache Pulssequenz umgehen.



Abb. 108: Quadrupol-Echo Pulsfolge

Der Hamilton-Operator der quadrupolaren Wechselwirkung $\hat{\mathcal{H}}_{Q}$ ist im rotierenden Koordinatensystem (mit $\omega_{q} \ll \omega_{1}$) [165]:

$$\hat{\mathcal{H}}_{Q} = \omega_{Q} \left(\hat{I}_{z}^{2} - \frac{1}{3} \hat{I}^{2} \right) \qquad \text{mit} \qquad \omega_{Q} = \frac{e \cdot V_{33} \cdot Q}{2I(2I-1)\hbar}$$
(106)

³⁶ Der Operator \hat{I}_{y} ist hier in Matrixschreibweise angegeben, näheres hierzu findet sich in [163, 165].

³⁷ Die Vorstellung der Drehung ist nur ein vereinfachtes Bild, das bei mehreren Pulsen nicht mehr richtig sein muß.

Für den Hamilton-Operator während des Pulsexperiments ergibt sich dann:

$$\hat{\mathcal{H}}' = \begin{cases} \omega_1 \cdot \hat{\mathcal{I}}_k & \text{während des Pulses} \\ \omega_2 \left(\hat{\mathcal{I}}_z^2 - \frac{1}{3} \hat{\mathcal{I}}^2 \right) & \text{außerhalb der Pulszeiten} \end{cases}$$
(107)

Für die Verfolgung der Magnetisierungsrichtungen sind nun wieder die Dichtematrizen zu den jeweiligen Zeitpunkten zu berechnen (vgl. Abb. 108). $\hat{\rho}_0$ und $\hat{\rho}_1$ sind schon aus dem vorherigen Kapitel bekannt (Gleichung (98) und (105)). Für die weiteren Zeitpunkte ergibt sich dann:

$$\hat{\rho}_{2} = e^{-i\omega_{\varrho}\tau \left(\hat{r}_{z}^{2} - \frac{1}{3}\hat{r}^{2}\right)} \cdot \hat{\rho}_{1} \cdot e^{+i\omega_{\varrho}\tau \left(\hat{r}_{z}^{2} - \frac{1}{3}\hat{r}^{2}\right)} = \frac{-i}{\sqrt{2}} \begin{pmatrix} 0 & e^{-i\omega_{\varrho}\tau} & 0\\ -e^{+i\omega_{\varrho}\tau} & 0 & e^{-i\omega_{\varrho}\tau}\\ 0 & -e^{+i\omega_{\varrho}\tau} & 0 \end{pmatrix}$$
(108)

$$\hat{\rho}_{3} = e^{-i\frac{\pi}{2}\hat{I}_{y}} \cdot \hat{\rho}_{2} \cdot e^{+i\frac{\pi}{2}\hat{I}_{y}} = \frac{-i}{\sqrt{2}} \begin{pmatrix} 0 & e^{+i\omega_{Q}\tau} & 0\\ -e^{-i\omega_{Q}\tau} & 0 & e^{-i\omega_{Q}\tau}\\ 0 & -e^{+i\omega_{Q}\tau} & 0 \end{pmatrix}$$
(109)

$$\hat{\rho}_{4} = e^{-i\omega_{\varrho}t\left(\hat{r}_{z}^{2} - \frac{1}{3}\hat{r}^{2}\right)} \cdot \hat{\rho}_{3} \cdot e^{+i\omega_{\varrho}t\left(\hat{r}_{z}^{2} - \frac{1}{3}\hat{r}^{2}\right)} = \frac{-i}{\sqrt{2}} \begin{pmatrix} 0 & e^{+i\omega_{\varrho}(\tau-t)} & 0\\ -e^{-i\omega_{\varrho}(\tau-t)} & 0 & e^{-i\omega_{\varrho}(\tau-t)}\\ 0 & -e^{+i\omega_{\varrho}(\tau-t)} & 0 \end{pmatrix} (110)$$

Der 2. Puls (Gleichung (109)) kann als Zeitumkehr der Quadrupolwechselwirkung betrachtet werden. Für $t = \tau$ ergibt sich zum Zeitpunkt vier:

$$\hat{\rho}_4 = \frac{-i}{\sqrt{2}} \begin{pmatrix} 0 & 1 & 0 \\ -1 & 0 & 1 \\ 0 & -1 & 0 \end{pmatrix} = \hat{\rho}_1 \propto \hat{I}_y$$
(111)

Die Magnetisierung bei vier entspricht also wieder der Magnetisierung zum Zeitpunkt 1, doch diesmal sind keine störenden Einflüsse durch einen kurz zuvor abgestrahlten Puls vorhanden, und es kann das gesamte FID aufgenommen werden.

3. Pulverspektren

Linienformen der NMR-Signale von Festkörpern

Als Beispiele sollen im folgenden die charakteristischen Linienformen von Verschiebungsspektren (NMR-Spektren von Kernen mit I = 1/2, z.B. ¹¹³Cd, ¹⁹⁹Hg) und Quadrupolspektren (NMR-Spektren von Kernen mit I = 1, z.B. ²H, sogenannte Pake Spektren [164]) diskutiert werden.

Für die Betrachtung von Pulverspektren ist es sinnvoll, sich die betreffenden Hamilton-Operatoren in sphärischen Koordinaten anzusehen, da das Hauptachsensystem der einzelnen Wechselwirkungen beliebige Orientierungen zum Laborkoordinatensystem einnehmen kann. So läßt sich das Laborkoordinatensystem um die Eulerwinkel (α , β , γ)drehen, bis es sich mit dem Koordinatensystem der Wechselwirkungen deckt. Die Drehung erfolgt nach der Konvention von Rose [178]. Können die Wechselwirkungsenergien gegenüber der Zeeman Wechselwirkung als klein angesehen werden³⁸, so sind diese mit einer Störungsrechnung 1.Ordnung ausreichend genau beschrieben. Für die Hamilton-Operatoren der Abschirmung und der Quadrupolwechselwirkung ergibt sich dann [179]:

$$\hat{\mathcal{H}}_{CS} = \omega_L \cdot \hat{\mathcal{I}}_z \cdot \left[\sigma_{iso} + \frac{1}{2} \delta_{CS} \cdot \left(3\cos^2 \beta - 1 - \eta_{CS} \cdot \sin^2 \beta \cdot \cos(2\gamma) \right) \right]$$

$$\sigma_{iso} = \frac{1}{3} (\sigma_{11} + \sigma_{22} + \sigma_{33}) \qquad \hat{=} \text{ isotrope Abschirmung}$$

$$\delta_{CS} = \frac{2}{3} \left(\sigma_{33} - \frac{1}{2} (\sigma_{22} + \sigma_{11}) \right) \qquad \hat{=} \text{ anisotrope Abschirmung} \qquad (112)$$

$$\eta_{CS} = \frac{\sigma_{22} - \sigma_{11}}{\sigma_{33} - \sigma_{iso}} \qquad \hat{=} \text{ Asymmetrie parameter}$$

der Abschirmung

Die Resonanzfrequenz für die chemische Verschiebung ergibt sich dann aus den Gleichungen (62), (63) und (112):

$$\omega = \omega_L \cdot \left[\sigma_{iso} + \frac{1}{2} \delta_{CS} \cdot \left(3\cos^2 \beta - 1 - \eta_{CS} \cdot \sin^2 \beta \cdot \cos(2\gamma) \right) \right]$$
(114)

³⁸ Für die chemische Verschiebung trifft diese Näherung ohne weiteres zu, für die quadrupolare Wechselwirkung ist dies aber nur bei schwachem Quadrupolmoment richtig, wie z.B. bei ²H-Kernen.

Das Pulverspektrum für I = 1/2 hat also ein isotropes Signal, das rotationsinvariant ist und durch anisotrope und asymmetrische Anteile ergänzt wird, die abhänigig von der Orientierung des Abschirmungstensors zur Magnetfeldachse sind. Durch Reorientierungsprozesse kann die Form des Abschirmungstensors im zeitlichen Mittel stark beeinflußt werden. Sind die Reorientierungsprozesse sehr schnell, wie z.B. in Flüssigkeiten, so verschwinden die anisotropen und asymmetrischen Anteile des Abschirmungstensors, da er im zeitlichen Mittel als sphärisch angesehen werden kann; nur noch der isotrope Teil des Abschirmungstensors wird detektiert.

Analog ergibt sich die Resonanzfrequenz für die quadrupolare Wechselwirkung aus den Gleichungen (62), (106) und (113):

$$\omega = \omega_L + \omega_Q \frac{3}{4} \left(3\cos^2 \beta - 1 - \eta_Q \sin^2 \beta \cos(2\gamma) \right)$$
(115)

Hierbei ist darauf hinzuweisen, daß ω_Q positive und negative Werte annehmen kann. Aus energetischer Sicht werden durch die Quadrupolwechselwirkung (für ²H ist I = 1) die drei Zeeman Niveaus unterschiedlich beeinflußt. So erfahren die "+1/-1" Niveaus energetisch eine Absenkung um den gleichen Betrag, und das "0" Niveau wird um den doppelten Betrag angehoben. Es ergeben sich zwei Resonanzen symmetrisch zur Resonanzfrequenz ω_L [164]. Auch hier haben Reorientierungsprozesse starken Einfluß auf den Quadrupolkopplungstensor und somit auf die Linienform des Spektrums. Wichtige Einflußparameter sind der Winkel, den der elektrische Feldgradient zur Magnetfeldachse einnimmt, die Einstellungsmöglichkeiten des Feldgradienten bei den Reorientierungsprozessen (\equiv Sprungmodell) und die Geschwindigkeit der Reorientierungsprozesse.³⁹

Um nun die Linienform der jeweiligen Spektren zu simulieren, muß die Intensitätsfunktion in Abhängigkeit von ω gefunden werden.

Für die Intensität $\Im(\omega)$ bei der Resonanzfrequenz ω gilt eine direkte Proportionalität zur Anzahl der Moleküle mit einem Wechselwirkungstensor, der die Orientierung Ω zur Magnetfeldachse hat. Die Wahrscheinlichkeit, daß der Wechselwirkungstensor eines Moleküls mit der Orientierung Ω angeregt wird, ist $P(\Omega) = P(\beta, \gamma)$. Für diese gilt:

$$\int P(\Omega) \cdot d\Omega = \int \Im(\omega) \cdot d\omega \tag{116}$$

Die Intensitätsfunktion kann nun mit Hilfe der Gleichungen (114) bzw. (115) für den jeweiligen Kernspin für jede Frequenz ω berechnet werden (siehe hierzu Beispiele in [163]). Die dipolaren Wechselwirkungen gehen bei solchen Berechnungen als Verbreiterungsfunktion ein. Die Abbildungen 109 und 110 zeigen für axialsymmetrische Systeme ($\eta = 0$) beispielhaft typische Linienformen für Kerne mit einem Kernspin I = 1/2 und I = 1.

³⁹ Eine tiefergehende Abhandlung über diesen Themenkomplex geben das Lehrbuch von Tycko,

[&]quot;Nuclear Magnetic Resonance Probes of Molecular Dynamics" [83] und die Dissertation von Dr. J. Senker [180].



Abb. 109: Pulverspektrum für Kerne mit I=1/2 mit einem axialsymmetrischen Abschirmungstensor ("Dipolar Broadening" = 500 Hz)



Abb. 110: Pulverspektrum für Kerne mit I = 1(z.B. Deuterium) mit einem axialsymmetrischen Quadrupolkopplungstensor, QCC = Quadrupolkopplungskonstante, ("Dipolar Broadening" = 1 kHz)

Magic Angle Spinning (MAS) Technik

Bei Festkörper-NMR-Spektren können die Linienbreiten durch den Einfluß von starken dipolaren Wechselwirkungen und großer Anisotropie der Abschirmung sehr groß werden. Eine Meßtechnik zur Verkleinerung der Linienbreite bei Festköper-NMR-Spektren ist das "Magic Angle Spinning" (MAS) [181]. Hierbei wird die Probe in den Magischen Winkel von $\Theta = 54,44^{\circ}$ gebracht und um die Rotorachse gedreht. Eine Prinzipskizze der MAS-Anordnung zeigt Abbildung 111.



Abb. 111: Prinzipskizze der Meßanordnung beim Magic Angle Spinning

Die künstliche Rotation um eine feste Raumachse läßt sich in zwei aufeinanderfolgende Drehungstransformationen zerlegen.

- 1. Hauptachsensystem \rightarrow Spinnersystem (α', β', γ')
- 2. Spinnersystem \rightarrow Laborsystem (ω_r , θ , 0)

Am Beispiel von Systemen mit Kernspin I = 1/2 soll im folgenden der Einfluß der MAS-Technik auf die NMR-Spektren aufgezeigt werden. Hierzu ist es wichtig, sich wieder die betreffenden Hamilton-Operatoren in sphärischen Koordinaten anzusehen. Gleichung (112) zeigt den Hamilton-Operator der Abschirmung bereits in sphärischen Koordinaten. Für die dipolaren Wechselwirkungen ist der Term der direkten Dipol-Dipol-Wechselwirkung im Festkörper dominant. In sphärischen Koordinaten transformiert ist Gleichung (87):

$$\hat{\mathcal{H}}_{\mathcal{D}} \approx \hat{\mathcal{H}}_{\mathcal{D}}^{(2)} = -\frac{1}{2} \left(\frac{\gamma_1 \cdot \gamma_2 \cdot \hbar}{r_{12}^3} \right) \cdot \left(\frac{\vec{\mu}_0}{4\pi} \right) \cdot \left(3\cos^2\beta - 1 \right) \cdot \left(3\hat{\mathcal{I}}_{1z}\hat{\mathcal{I}}_{2z} - \hat{\mathcal{I}}_1\hat{\mathcal{I}}_2 \right) \quad (118)$$

Im magischen Winkel ist der Term $(3\cos^2\beta - 1)$ gleich null. Bei schneller Rotation (mit ω_r) der Probe im Magischen Winkel verschwinden nun alle Terme, die von $(3\cos^2\beta - 1)$ abhängen: Die dipolaren Wechselwirkungen und die Anisotropie der Abschirmung!

Im Spinnersystem (sf für "spinning frame") wird das Magnetfeld B₀ zeitabhängig:

$$\vec{B}_{0} \xrightarrow{"spinning frame"} \vec{B}_{0}^{sf}(t) = \begin{pmatrix} \sin \Theta \cos(\omega_{r}t) \\ \sin \Theta \sin(\omega_{r}t) \\ \cos \Theta \end{pmatrix}^{\Theta = 54,44^{\circ}} \sqrt{\frac{2}{3}} \begin{pmatrix} \cos(\omega_{r}t) \\ \sin(\omega_{r}t) \\ \sqrt{\frac{1}{2}} \end{pmatrix}$$
(119)

Die Resonanzfrequenz wird ebenfalls zeitabhängig und kann geschrieben werden als [49, 179]:

$$\omega(t) = \underbrace{\omega_L \sigma_{iso}^{sf}}_{\neq f(t)} \underbrace{+ \frac{2}{3} \omega_L \left[\frac{1}{2} \left(\sigma_{11}^{sf} - \sigma_{22}^{sf} \right) \cos(2\omega_r t) + \sigma_{21}^{sf} \sin(2\omega_r t) + \right]}_{=f(2\omega_r)} \\ \underbrace{+ \frac{2}{3} \omega_L \left[\sqrt{2} \sigma_{31}^{sf} \cos(\omega_r t) + \sqrt{2} \sigma_{32}^{sf} \sin(\omega_r t) \right]}_{=f(\omega_r)}$$
(120)

Gleichung (120) hat einen zeitunabhängigen Term, der das isotrope Signal repräsentiert, einen zeitabhängigen Term, der mit $2\omega_r$ osziliert, und einen zweiten zeitabhängigen Term, der mit ω_r oszilliert. Die Anisotropie des Abschirmungstensors wird also durch die Rotationsfrequenz moduliert (vgl. Abbildung 112).

Ist die Rotationsfrequenz größer als die Anisotropie der Abschirmung, erhält man nur eine scharfe Resonanzlinie der isotropen Abschirmung. Ist die Anisotropie größer als die Rotationsfrequenz, so ist das isotrope Signal von scharfen Seitenbanden flankiert, die im Abstand der Rotationsfrequenz die Spannweite des Spektrums abdecken. Die Intensitätsverteilung des isotropen Signals und der Rotationsseitenbanden beinhaltet also noch Informationen über die Anisotropie der Abschirmung. Herzfeld und Berger [49] haben eine Methode auf Basis der Gleichungen (118) und (120) entwickelt, mit der die Hauptachsenkomponenten des Abschirmungstensors aus MAS-Spektren ermittelt werden können. Damit lassen sich hochaufgelöste Festkörper-NMR-Spektren ohne Informationsverluste gegenüber statisch gemessenen NMR-Spektren anfertigen [182-185].



Abb. 112: MAS-Spektrum in das zugehörige statische Festkörper-NMR-Spektrum hineinprojiziert. (Intensitäten entsprechen nicht den realen Verhältnissen)

Relaxationszeiten

Durch die Betrachtung im rotierenden Koordinatensystem wird der Hamilton-Operator, der das NMR-Experiment beschreibt, in eine zeitunabhängige Form gebracht (vgl. Anhang II.1). Im Laborkoordinatensystem, d.h. also im realen NMR-Experiment, ist aber durchaus eine Zeitabhängigkeit gegeben.

In der klassischen Betrachtung hat ein magnetisches Moment $\vec{\mu}$ in einem magnetischen Feld \vec{H} die folgende Bewegungsgleichung:

$$\frac{d\vec{\mu}}{dt} = \gamma \cdot \vec{\mu} \times \vec{H} \tag{121}$$

Diese Bewegung ist als eine Präzession des Momentvektors um die Magnetfeldachse vorstellbar. Auf molekularer Ebene kann die makroskopische Magnetisierung als Summe über alle mikroskopischen, magnetischen Kernmomente beschrieben werden. Es resultiert für \overline{M} :

$$\frac{d\vec{M}}{dt} = \gamma \cdot \vec{M} \times \vec{H} \tag{122}$$

Das magnetische Feld besteht aus dem Anteil des statischen, homogenen Magnetfeldes \vec{H}_0 und dem Anteil des Hochfrequenzfeldes \vec{H}_1 , wobei letzteres als ein rotierendes Feld denkbar ist, das mit der Frequenz ω in der xy-Ebene rotiert. \vec{H} läßt sich in die folgenden Komponenten zerlegen:

$$H_x = H_1 \cdot \cos \omega t \qquad H_y = -H_1 \cdot \sin \omega t \qquad H_z = H_0 \tag{123}$$

Im thermischen Gleichgewicht ist die relative Besetzung n/n_0 der unteren und oberen Energieniveaus (z.B. bei Spin-1/2-Systemen E(1/2) und E(-1/2)), die durch die Zeeman Wechselwirkung enstehen (vgl. Anhang II.1), durch die Boltzmann-Verteilung gegeben:

$$\frac{n}{n_0} = e^{-\Delta E/kT} \tag{124}$$

Durch das Einstrahlen des Hochfrequenzfeldes in Resonanzfrequenz wird eine Population von hohen Spinzuständen erreicht, die nach kurzer Zeit eine Gleichbesetzung der Zustände zur Folge hat (es liegt ein dynamischer Gleichgewichtszustand vor, d.h. es werden in gleichem Maße Kerne in die oberen Zustände angehoben wie in die unteren Zustände abgesenkt). Das molekulare System ist jedoch kein starres System, sondern ständig in Bewegung. Dadurch ist Energieaustausch zwischen den einzelnene Kernen möglich und die Besetzung der unteren Spinzustände bevorzugt. Die abgegebene Energie wird vom Gesamtsystem als zusätzliche Wärme aufgenommen.

Das System wird nach Einstrahlung nach einer gewissen Zeitspanne (Relaxationszeit) wieder in den Ausgangszustand zurückkehren. Die Magnetesierung \vec{M}_0 im thermischen Gleichgewicht ist propotional zum magnetischen Feld \vec{H}_0 , die Proportionalitätskonstante wird als statische magnetische Suszeptibilität bezeichnet:

$$\vec{M}_0 = \chi \cdot \vec{H}_0 \tag{125}$$

Nach Erreichen des thermischen Gleichgewichts muß also M_0 wieder erreicht werden, d.h. die x- und y-Anteile der Magnetisierung verschwinden, und die z-Komponente geht in \overline{M}_0 über. Bloch [186-187] formulierte als erster die Gleichungen der zeitabhängigen Magnetisierung mit den charakteristischen Zeiten T₁ (longitudinale oder Spin-Gitter-Relaxation) und T₂ (transversale oder Spin-Spin-Relaxation):

$$\frac{dM_x}{dt} = \gamma \cdot \left(M_y H_0 + M_z H_1 \cdot \sin \omega t\right) - \frac{M_x}{T_2}$$

$$\frac{dM_y}{dt} = \gamma \cdot \left(M_z H_1 \cdot \cos \omega t - M_x H_0\right) - \frac{M_y}{T_2}$$

$$\frac{dM_y}{dt} = \gamma \cdot \left(M_y H_1 \cdot \cos \omega t - M_x H_1 \cdot \sin \omega t\right) - \frac{M_z - M_0}{T_1}$$
(126)

Die longitudinale Relaxationszeit beschreibt dabei die Zeitspanne, die das System braucht, um die durch den Hochfrequenzpuls aufgenommene Energie von den Kernspins auf die Umgebung zu übertragen. Makroskopisch hat dann die erzeugte Magnetisierung wieder das thermische Gleichgewicht erreicht.

Die transversale Relaxationszeit ist der Zeitraum (T_2^*) des exponentiellen Abklingens des Signals (FID, siehe auch Anhang II.2), das durch das Auseinanderlaufen der Orientierungen der einzelnen Kernmomente (Dephasierung) hervorgerufen wird. Darüber hinaus können auch hier Übergänge von den oberen auf die unteren Energieniveaus stattfinden. Für den einfachen Fall eines Kerns mit I =1/2 ist die vollständige Relaxationszeit gegeben durch:

$$\frac{1}{T_2} = \frac{1}{T_2^*} + \frac{1}{2T_1}$$
(127)

In Flüssigkeiten ist der Energieaustausch sehr rasch möglich, so daß hier die Relaxationszeiten nur eine untergeordnete Rolle spielen. In Festkörpern können die Relaxationszeiten jedoch sehr groß werden (z.B. T_1 bis 10^4 s) und starken Einfluß auf die Messung nehmen, z.B. durch eine Verbreiterung der Signallinie.

Theoretische Grundlagen der Kristallstrukturlösung und -verfeinerung mit Beugungsmethoden

1. Strukturlösung mittels Einkristalldiffraktionsmessungen

Zur Lösung einer Kristallstruktur werden hauptsächlich Einkristalldiffraktionsmessungen herangezogen. Sogenannte Ab Initio Strukturlösungen aus Messungen an mikrokristallinen Pulvern sind wegen der Pulvermittlung und des damit verbundenen Verlustes an Symmetrie-Informationen sowie des geringeren Auflösungsvermögens sehr stark erschwert [188]. Die Pulverdiffraktion wird deshalb nur dann zur Strukturlösung eingesetzt, wenn präparationsbedingt keine Kristalle oder - zur Neutronenbeugung - Kristalle von nicht ausreichender Größe erhalten werden können. Die Beugungsbedingung für die Röntgenstrahlen im Kristall kann mit der Bragg-Gleichung beschrieben werden:

$$2 \cdot d \cdot \sin \Theta = n \cdot \lambda \implies Q = \frac{1}{d^2} = \frac{4 \cdot \sin \Theta}{n^2 \cdot \lambda^2}$$
(128)

Konstruktive Interferenz eines parallelen Strahlenbündels liegt vor, wenn der Gangunterschied $2 \cdot d \cdot \sin \Theta$ ein ganzzahliges Vielfaches der Wellenlänge ist [189].

Aus der Einkristallmessung werden die Elementarzellparameter durch die Indizierung der Bragg-Reflexe, der Raumgruppentyp (oder eine Auswahl von diesen) aus den Reflex-Auslöschungen und die Intensitätsdaten erhalten. Die Intensitätsdaten sind mit Datenreduktion und gegebenenfalls mit Lorentz- und Polarisations-Faktor-Korrektur sowie Absorptionskorrektur behandelt [29]. Hieraus soll nun ein Kristallstrukturmodell entwickelt werden, das diesen experimentellen Daten am besten entspricht.

Die Elektronendichte im realen Kristall ist eine komplizierte 3-dimensionale periodische Funktion. Durch Fouriertransformation kann diese Funktion in Einzelwellen F_{hkl} zerlegt werden. Das Beugungsbild im reziproken Raum, das der Röntgenstrahl erzeugt, entspricht dieser fouriertransformierten Elektronen-dichtefunktion:

$$\rho_{XYZ} = \frac{1}{V} \sum_{hkl} F_{hkl} \cdot e^{-i2\pi(hX + kY + lZ)}$$
(129)

Mit Gleichung (129) ist für jeden Punkt XYZ in der Elementarzelle die Elektronendichte bestimmt.

Die Strukturfaktoren F_{hkl} sind periodische Funktionen und können als Summe der Streubeiträge der kristallographisch unterschiedlichen Atome in der Elementarzelle formuliert werden:

$$F_{hkl} = \sum_{j} f_j \cdot \mathbf{v}_j \cdot e^{i2\pi \cdot (hx_j + ky_j + lz_j)}$$
(130)

 f_j ist der Atomformfaktor des Atoms j mit den fraktionellen Koordinaten x_j , y_j , z_j in der Elementarzelle. Die mathematische Gestalt der Atomformfaktoren wechselt je nach eingesetzter Strahlung. Röntgenstrahlung wechselwirkt mit den Elektronen der Atome, so daß zur Berechnung der Atomformfaktoren hier über die Elektronendichte des Atoms integriert wird. Die Elektronendichte ist aus Hartree-Fock- oder Dirac-Fock-Rechnungen für jedes Atom bzw. Ion bekannt und in den jeweiligen Programmen zur Strukturverfeinerung implementiert. Neutronen wechselwirken mit den Atomkernen, die im Vergleich zur Ausdehnung der Elektronenhülle als punktförmig anzunehmen sind. Der Atomformfaktor vereinfacht sich hier auf einen konstanten Faktor, der kohärenten Streulänge, die für die meisten Atome experimentell ermittelt worden und ebenfalls in den Programmen zur Strukturverfeinerung enthalten ist.

Im Modell des harmonischen Oszillators ist v_i eine Schwingungsfunktion, die die thermische Bewegung des Atoms berücksichtigt. Durch diese Bewegung wird die Phasenkohärenz verringert und ein Intensitätsverlust der Bragg-Reflexe induziert. Für die physikalische Behandlung dieses Phänomens gibt es verschiedene Modelle [190]. Das einfache Modell der anisotropen Temperaturfaktoren hat sich in der Festkörperchemie durchgesetzt [191]. Im einfachsten Fall kann die Auslenkung der Atome aus ihrer Ruhelage im zeitlichen Mittel als gleichförmige Bewegung angenommen werden. Das Quadrat der mittleren Schwingungsamplitude wird als isotroper Temperaturfaktor U_{iso} bezeichnet:

$$v = v_0 \exp\left\{\frac{-2\pi \langle u^2 \rangle}{d^2}\right\} = v_0 \exp\left\{-8\pi \cdot U_{iso} \frac{\sin^2 \Theta}{\lambda^2}\right\}$$
(131)

Im Fall der anisotropen Beschreibung der Bewegung wird die Schwingungsfunktion komplizierter [29]:

$$v = v_0 \exp\left\{-2\pi^2 \left(U_{11}h^2 a^{*2} + U_{22}k^2 b^{*2} + U_{33}l^2 c^{*2} + 2U_{23}klb^* c^* + 2U_{13}hla^* c^* + 2U_{12}hka^* b^*\right\}$$
(132)

Die Koeffizienten U_{ij} sind Elemente eines symmetrischen Tensors 2. Stufe:

$$\tilde{U} = \begin{pmatrix} U_{11} & U_{12} & U_{13} \\ U_{12} & U_{22} & U_{23} \\ U_{13} & U_{23} & U_{33} \end{pmatrix}$$
(133)

Für diesen Tensor kann ebenfalls eine äquivalente isotrope Auslenkung U_{eq} berechnet werden, die nicht identisch mit U_{iso} ist. Für nicht orthogonale Systeme muß allerdings der Tensor orthogonalisiert werden [192]. Im allgemeinen Fall wird der äquivalente isotrope Auslenkungsparameter formuliert nach:

$$U_{eq} = \frac{1}{3} \Big[U_{11} (aa^*)^2 + U_{22} (bb^*)^2 + U_{33} (cc^*)^2 + 2U_{12} aba^* b^* \cos\gamma + 2U_{13} aca^* c^* \cos\beta + 2U_{23} bcb^* c^* \cos\alpha \Big]$$
(134)

Für die in dieser Arbeit vorkommenden Kristallsysteme berechnet sich U_{eq} dann nach den Gleichungen (135) bis (137) [192].

Kubisches und orthorhombisches (auch tetragonales) Kristallsystem:

$$U_{eq} = \frac{1}{3} \left(U_{11} + U_{22} + U_{33} \right) \tag{135}$$

Hexagonales (auch trigonales) Kristallsystem in hexagonaler Aufstellung:

$$U_{eq} = \frac{1}{3} \left[U_{33} + \frac{4}{3} \left(U_{11} + U_{22} - U_{12} \right) \right]$$
(136)

Monoklines Kristallsystem mit b-Achse als Einheitsachse:

$$U_{eq} = \frac{1}{3} \left[U_{22} + \frac{1}{\sin^2 \beta} \left(U_{11} + U_{33} + 2U_{13} \cos \beta \right) \right]$$
(137)

Die Vorschrift zur Strukturlösung ist nun das Auffinden der Atompositionen x y z in der Elementarzelle, so daß die berechneten Strukturfaktoren F_c mit den beobachteten Strukturfaktoren F_o eine gute Übereinstimmung haben. Die Information über die beobachteten Strukturfaktoren steckt in den Intensitätsdaten der Diffraktionsmessung. Unter der Berücksichtigung einiger Korrekturterme ist die gemessene Intensität I eines Bragg-Reflexes proportional zu dem Quadrat von F_{hkl} :

$$I = K \cdot \left| F_{hkl} \right|^2 \tag{138}$$

Die Intensitätsdaten der Bragg-Reflexe beinhalten also nur die Amplitude der Streuwelle. Die Phaseninformationen gehen bei der Messung verloren. Dies ist das zentrale Phasenproblem der Röntgenstrukturanalyse. Für die Lösung gibt es verschiedene Verfahren, von denen in dieser Arbeit nur die "Direkten Methoden" benutzt worden sind, die im folgenden sehr kurz erläutert werden sollen. Grundlage bildet die Sayre-Gleichung (139), die auf dem einfachen Prinzip beruht, daß die Elektronendichte im Kristall nie negativ und in punktförmigen Maxima konzentriert ist:

$$F_{hkl} = k \sum_{h'k'l'} F_{h'k'l'} \cdot F_{h-h',k-k',l-l'}$$
(139)

Ein Strukturfaktor läßt sich also aus der Summe der Produkte aller Reflexpaare berechnen, deren Indizes sich zu denen des gesuchten Reflexes addieren. Mit Hilfe von Triplett-Beziehungen läßt sich dieses einfache Prinzip zu einer praktikablen Methode entwickeln, mit der Wahrscheinlichkeitsaussagen über die Phase eines Reflexes getroffen werden können [193].

In einfachen Fall zentrosymmetrischer Strukturen reduziert sich das Phasenproblem auf die Vorzeichen-Bestimmung. Sind die Intensitäten der Reflexe [hkl], [h'k'l'], [(h-h')(k-k')(l-l')] stark, so läßt sich das Vorzeichen des hkl-Reflexes mit einer gewissen Wahrscheinlichkeit aus diesem Reflextripel berechnen. Werden die Phasen zweier Reflexe festgelegt, so werden auch die Dichtemaxima bezüglich zweier Netzebenenscharen bestimmt, wodurch automatisch die Phase des dritten Reflexes bekannt ist [29].

Im Fall nicht zentrosymmetrischer Strukturen muß auf die allgemeine Form der Sayre-Gleichung zurückgegriffen werden, in der die Strukturfaktoren als komplexe Zahlen vorkommen. Das Lösen des Phasenproblems ist hier deutlich schwieriger als bei zentrosymmetrischen Strukturen, jedoch wird hierbei eine Vielzahl an unterschiedlichen Lösungsvorschlägen berechnet, aus der eine geeignete Lösung ausgewählt werden kann [29].

2. Strukturverfeinerung mit Einkristalldaten

Ist ein geeignetes Strukturmodell gefunden worden, so schließt sich eine Verfeinerung der Kristallstruktur an. Hier werden die Bestimmung der Atompositionen und der anisotropen Auslenkungsparameter sowie weitere Korrekturen vorgenommen. Die Verfeinerung kann gegen die F_0 - und gegen F_0^2 -Daten (O = beobachtet) erfolgen. Erfahrungsgemäß sind die Unterschiede zwischen diesen unterschiedlichen Ansätzen sehr gering. Jedoch zeigt sich bei Datensätzen mit schwachen Intensitäten oder anderen Problemfällen, daß die Verfeinerung gegen F_0^2 -Daten der anderen Methode überlegen ist [29]. Das in dieser Arbeit zur Strukturverfeinerung aus Einkristalldaten verwendete Programm SHELXL-97 [34] arbeitet deshalb mit den quadrierten Strukturfaktoren.

Da jedes Modell und jeder Datensatz mit gewissen Unsicherheiten behaftet sind, ist immer eine Differenz zwischen den beobachteten und berechneten Strukturfaktoren zu erwarten:

$$\Delta_2 = \left| F_0^2 - F_C^2 \right| \quad \longrightarrow \text{ minimal} \tag{140}$$

Ziel der Strukturverfeinerung ist die Minimierung dieser Differenz. Hierzu wird im Programm SHELXL-97 [34] nach der Methode der kleinsten Fehlerquadrate vorgegangen. Andere Methoden wie zum Beispiel die "Entropie-Maximierung" [194] sind ebenfalls einsetzbar. Grundgleichung für die Minimierung nach den kleinsten Fehlerquadraten ist Geichung (141):

$$\sum_{i} \sum_{hkl} w \left(\left| F_{O}^{2} - F_{C}^{2} \right| \right) \frac{\partial F_{C}}{\partial p_{i}} \to 0$$
(141)

Die beobachteten und berechneten Strukturfaktoren werden zur direkten Vergleichbarkeit in Gleichung (139) mit einem Skalierungsfaktor aufeinander skaliert. Der Wichtungsfaktor w berücksichtigt, daß die Reflexe innerhalb eines Datensatzes mit unterschiedlicher Genauigkeit gemessen werden. Die berechneten Strukturfaktoren werden nach den Atomparametern p_i (Atompositionen in der Elementarzelle, Temperaturfaktoren) abgeleitet. Da F_C nicht linear abhängig von den Atomparametern ist, wird dieser in einer Reihenentwicklung beschrieben und die Verfeinerung iterativ vollzogen. Für die Beurteilung des verfeinerten Strukturmodells werden Zuverlässigkeitsfaktoren (R-Werte) berechnet, die wie folgt definiert sind:

$$R_{\rm int} = \frac{\sum \left| F_o^2 - \langle F_o^2 \rangle \right|}{\sum F_o^2} \qquad R_1 = \frac{\sum \left\| F_o \right| - \left| F_c \right\|}{\sum \left| F_o \right|} wR_2 = \sqrt{\frac{\sum w \left(F_o^2 - F_c^2 \right)^2}{\sum w \left(F_o^2 \right)^2}} \qquad S = \sqrt{\frac{\sum w \left(F_o^2 - F_c^2 \right)^2}{n - p}}$$
(142)

Der interne R-Wert R_{int} gibt Auskunft über die Qualität der Messung sowie Anhaltspunkte über die richtige Zuordnung des Raumgruppentyps. Der konventionelle R-Wert R_1 beschreibt die mittlere prozentuale Abweichung zwischen beobachteten und berechneten Strukturfaktoren. Beim gewogenen R-Wert w R_2 gehen direkt die minimalisierten Fehlerquadratsummen der F²-Werte ein. Dieser zeigt an, ob eine Änderung im Strukturmodell sinnvoll ist oder nicht. Der GooF-("Goodness-of-Fit")-Wert S ist ein anderes Qualitätsmerkmal, in den auch über die Differenz, Anzahl der Reflexe n zur Anzahl der Parameter p, der Grad der Übereinstimmung der Strukturparameter eingeht. Bei richtigem Strukturmodell und korrekter Gewichtung liegt dieser im Bereich von eins.

Bei der Beurteilung von Strukturmodellen muß neben der rechnerischen Zuverlässigkeit natürlich immer das chemische Modell berücksichtigt werden, das sinnvolle kristallchemische Strukturen wiedergeben und den chemischen und physikalischen Eigenschaften der Verbindung entsprechen muß.

3. Strukturverfeinerung mit Pulverdaten

Bei der Strukturverfeinerung mit Pulverdaten hat sich ein anderes Lösungsverfahren als bei den Einkristallstrukturverfeinerungen durchgesetzt. Die Rietveld-Methode berechnet für ein Strukturmodell nicht die individuellen Strukturfaktoren F_c für jeden Reflex, sondern es werden punktweise in kleinen Beugungswinkel-Schritten die gemeinsamen Reflexbeiträge an allen Stützpunkten ermittelt. Die Intensität der einzelnen Stützpunkte berechnet sich nach Gleichung (143) [195]:

$$I_{C,i} = k \cdot \sum_{K} L_{K} \cdot \left| F_{K} \right|^{2} \cdot \phi_{K} \cdot P_{K} \cdot A + I_{B,i}$$
(143)

k ist ein Skalierungsfaktor, der Index K steht für das Miller-Indizes-Triplett hkl und L_K sind Lorentz-, Polarisations- und Besetzungsfaktor. F_K ist der Strukturfaktor des K-ten Reflexes, der schon in Gleichung (139) beschrieben wurde. ϕ_K ist die Profilfunktion des Reflexes, die je nach eingesetzter Strahlung -Röntgen oder Neutronen - eine unterschiedliche Form hat [196]. Bei den Röntgenbeugungsuntersuchungen wurde eine pseudo-Voigt-(pV)-Funktion (144) für die Reflexprofilanpassung verwendet, die sich aus einer Gauß-(G)-Funktion (145) und einer Lorentz-(L)-Funktion (146) zusammensetzt [195], die über den Mischungskoeffizienten η miteinander verknüpft sind [197]:

$$\phi_K^{PV} = \eta \cdot \phi_K^L + (1 - \eta) \cdot \phi_K^G \tag{144}$$

$$\phi_{K}^{G} = \frac{c}{H_{K}} \exp\left\{\frac{-c^{2} \cdot \pi \cdot \left(2\Theta_{i} - 2\Theta_{K}\right)^{2}}{H_{K}^{2}}\right\}$$
(145)

$$\phi_{K}^{L} = \frac{2H_{K}}{\pi} \left(\frac{1}{H_{K}^{2} + 2(2\Theta_{i} - 2\Theta_{K})^{2}} \right)$$
(146)

c ist eine Konstante, H_K ist die Halbwertsbreite FWHM ("full-width-at-halfmaximum") des Reflexes, $2\Theta_i$ ist der 2Θ -Wert am Profilpunkt i, und $2\Theta_K$ ist der 2Θ -Wert des Reflex-Maximums. Die exakte mathematische Form der verwendeten pseudo-Voigt-Funktion ist im "GSAS technical manual" ausführlich beschrieben [196]. Es wurde ausschließlich der Funktionstyp zwei verwendet. Für die Neutronenmessungen mit konstanter Wellenlänge wurde eine einfache Gaußfunktion zur Reflexprofilanpassung benutzt, wie sie Gleichung (145) zeigt. Die verwendete Profilfunktion für die TOF-Messungen ist im GSAS-Programm als dritter TOF-Profilfunktionstyp implementiert und wesentlich komplizierter aufgebaut. Diese ist eine Faltung aus zwei komplementären Fehlerfunktionen *erfc* [198] mit einer pseudo-Voigt-Funktion, wie sie Gleichung (144) beschreibt [196, 199].

 P_{κ} steht für die Funktion der bevorzugten Orientierung. Durch Textureffekte der Probe können die Reflexintensitäten systematisch beeinträchtigt werden. Dies kann in der Verfeinerung mathematisch korrigiert werden. Es gibt verschiedene Modelle für diese Korrektur, von denen sich die auch in dieser Arbeit verwendete March-Dollase-Funktion als sehr effektiv erwiesen hat [200-201]:

$$P_{K} = \left(\gamma^{2} \cos^{2} \alpha + \frac{\sin^{2} \alpha}{\gamma}\right)^{-\frac{3}{2}}$$
(147)

 γ ist der zu verfeinernde Parameter und α der Winkel zwischen der Achse der bevorzugten Orientierung und des Reflexionsvektors.

Die Absorption der Probe kann ebenfalls mathematisch korrigiert werden. Die Absorptionsfunktion A hat je nach Meßmethode eine unterschiedliche mathematische Form [196]. In den hier durchgeführten Verfeinerungen wurde die Absorption nur für die TOF-Messungen mit einer linearen Funktion korrigiert. Diese Funktion basiert auf einem empirischen Zusammenhang für zylindrische Proben in TOF-Messungen [202-203], deren Absorption proportional zur reziproken Geschwindigkeit der Neutronen angenommen wird.

Ein letzter Punkt, der bei der Rietveld-Verfeinerung eine bedeutende Rolle spielt, ist die Modellierung des Untergrundes. Hier steht auch eine große Auswahl an Funktionen im GSAS-Programm [41] zur Verfügung. In den hier durchgeführten Verfeinerungen wurde der Untergrund mit einer orthogonalisierten Chebyschev-Polynonfunktion erster Art [204] angepaßt:

$$I_{B,i} = \sum_{j=1}^{N} B_j \cdot C_{j-1} \cdot \left[\frac{2(T_i - T_{\min})}{T_{\max} - T_{\min}} - 1 \right]^{j-1}$$
(148)

Die Koeffizienten B_j werden verfeinert, C_{j-1} sind Konstanten der Chebyschef-Funktion, und T ist der Wert des Datenpunktes (i = Profilpunkt, min = Startwert der Messung, max = Endwert der Messung), der je nach Meßmethode in ms oder Grad-2 Θ angegeben wird.

Alle Parameter in den hier durchgeführten Rietveld-Verfeinerungen dienten ausschließlich zur Optimierung des Strukturmodells, und es wurden keine quantitativen Texturanalysen durchgeführt [205].

Die Verfeinerung wird wie bei den Einkristalldaten über eine iterative Rechnung nach der Methode der kleinsten Fehlerquadrate angestrebt. Grundlage bildet die Standardabweichung der berechneten von der gemessenen Intensität [206], deren erste Ableitung nach den freien Parametern p_i gegen null streben soll:

$$S_{I} = \sum_{i} w \left(I_{O,i} - I_{C,i} \right)^{2}$$
(149)

$$\frac{\partial S_I}{\partial p_j} \to 0 \tag{150}$$

Für die Beurteilung der Güte stehen wiederum R-Werte zur Verfügung, die sich etwas von denen der Einkristalldaten unterscheiden:

$$R(F_o^2) = \frac{\sum |F_o^2 - k \cdot F_c^2|}{\sum |F_o^2|} \qquad R_{\text{Bragg}}(F_o) = \frac{\sum |F_o - k \cdot F_c|}{\sum |F_o|} R_p = \frac{\sum |I_o - I_c|}{\sum I_o} \qquad wR_p = \sqrt{\frac{\sum w(I_o - I_c)^2}{\sum wI_o^2}} \qquad (151) \chi^2 = \frac{\sum |I_o - I_c|}{n - p}$$

n ist dabei die Anzahl der Reflexe, p die Anzahl der Parameter und k ein Skalierungsfaktor. Die Bragg-R-Werte $R(F_0^2)$ und $R_{Bragg}(F_0)$ sind vergleichbar mit den entsprechenden Struktur-R-Werten der Einkristallverfeinerungen. Die Güte der Profilanpassung wird durch die R-Werte R_p und wR_p beschrieben. Vom rein mathematischen Standpunkt aus sind dies die aussagekräftigsten R-Werte, da hier alle Datenpunkte des Diffraktogramms eingehen. Diese können aber durch Effekte beeinflußt werden, die nicht durch das Strukturmodell gegeben sind. Einerseits ergibt sich der Vorteil, daß starke Reflexe deutlich angezeigt werden, die nicht vom vorgegebenen Strukturmodell erfaßt werden. Andererseits werden die Profil-R-Werte bei hohem Untergrund sehr klein und verlieren dadurch ihre deutliche Aussagekraft. Das "reduzierte" χ^2 schließlich läßt einen Vergleich zwischen verschiedenen Strukturmodellen zu.

${F_0}^2$ - und ${F_c}^2$ -Tabellen der Beugungsexperimente

h	k	1	F_{C}^{2}	F_0^2	h		k	1	F_{C}^{2}	F_0^2	h	k	1	F_{C}^{2}	F_0^2
0	0	-16	24,91	7,85		-1	5	-7	0	11,99	0	5	-1	161,06	120,47
0	1	-16	2,38	17,27		0	0	-6	3671,87	3431,73	0	1	0	1625,56	1116,83
-1	2	-16	19	17,01		0	1	-6	1316,54	1428,69	-1	2	0	7680,89	8013,57
0	1	-15	87,76	90,1		-1	2	-6	2226,85	2403,52	0	2	0	878,97	755,35
0	2	-15	65,1	98,64		0	2	-6	758,1	784,72	-1	3	0	567,96	590,09
0	0	-14	118,98	154,87		-1	3	-6	486,48	520,95	0	3	0	2643,2	2147,07
0	1	-14	15,23	17,47		0	3	-6	1036,9	1068,98	-2	4	0	1782,89	1769,45
-1	2	-14	88,37	94,99		-2	4	-6	746,54	834,59	-1	4	0	279,35	264,2
0	2	-14	11,57	21,11		-1	4	-6	234,18	329,07	0	4	0	204,18	170,63
-1	3	-14	8,86	12,46		0	4	-6	169,43	159,06	-2	5	0	151,71	135,65
0	1	-13	61,13	79,7		-2	5	-6	124,53	137,19	-1	5	0	666,25	817,8
0	2	-13	46,55	40,49		-1	5	-6	306,8	306,84	0	5	0	86,4	76,45
-1	3	-13	36,04	47,03		0	1	-5	1825,66	1541,39	-3	6	0	372,33	176,27
0	3	-13	0	0,36		0	2	-5	1080,53	1104,36	0	1	1	3515,88	3375,69
0	0	-12	576,44	261,26		-1	3	-5	705,24	689,84	0	2	1	1828,64	1554,18
0	1	-12	81,19	66,15		0	3	-5	0	-2,3	-1	3	1	1114,5	1192,19
-1	2	-12	409,28	515,66		-1	4	-5	354,2	318,1	0	3	1	0	1,4
0	2	-12	59,81	45,93		0	4	-5	263,44	271,74	-1	4	1	520,06	465,65
-1	3	-12	44,56	49,18		-2	5	-5	199,54	198,72	0	4	1	379,9	414,08
0	3	-12	217,92	227,63		-1	5	-5	0	15,83	-2	5	1	284,74	323,97
-2	4	-12	161,69	264,81		0	5	-5	118,16	90,84	-1	5	1	0	3,41
-1	4	-12	25,31	25,37		0	0	-4	3529,79	4481,08	0	5	1	167,22	167,88
0	1	-11	236,68	243,02		0	1	-4	779,6	796,9	0	1	2	954,7	1067,15
0	2	-11	170,97	177,77		-1	2	-4	1859,78	2363,38	-1	2	2	3064,36	3182,1
-1	3	-11	126,7	143,35		0	2	-4	430,65	406,55	0	2	2	496,76	502,33
0	3	-11	0	4,71		-1	3	-4	268,41	320,55	-1	3	2	307,34	304,07
-1	4	-11	72,84	57,32		0	3	-4	759,95	938,04	0	3	2	1135,64	1080,47
0	4	-11	55,99	91,22		-2	4	-4	535,59	633,52	-2	4	2	779,92	714,73
0	0	-10	348,16	230,31		-1	4	-4	129,11	139,98	-1	4	2	145,97	154,98
0	1	-10	106,07	94,15		0	4	-4	95,41	100,1	0	4	2	107,07	131,15
-1	2	-10	244,5	261,43		-2	5	-4	72,18	65,21	-2	5	2	80,49	86,24
0	2	-10	72,47	78,85		-1	5	-4	225,26	225,12	-1	5	2	314,88	438,68
-1	3	-10	51,86	53,73		0	5	-4	42,96	61,19	0	5	2	47,49	63,93
0	3	-10	135,82	130,37		0	1	-3	5972,95	6172,1	0	1	3	5977,21	6222,34
-2	4	-10	104,77	124,08		0	2	-3	3107,47	3166,78	0	2	3	3110	3612,65
-1	4	-10	28,84	44,67		-1	3	-3	1924,72	2226,24	-1	3	3	1926,54	2494,02
0	4	-10	22,02	25,01		0	3	-3	0	5,42	0	3	3	0	4,2
0	1	-9	1045,56	1085,18		-1	4	-3	904,6	1066,32	-1	4	3	905,65	1103,66
0	2	-9	/11,3/	669,38		0	4	-3	652,57	649,01	0	4	3	653,36	573,23
-1	3	-9	502,7	552,79		2	5	-3	4/9,/6	557,27	-2	5	3	480,35	576,89
0	3	-9	0	0,31		-1	5	-3	0	-2,69	-1	5	3	0	-2,78
-1	4	-9	267,88	298,33		0	5	-3	268,5	228,64	0	5	3	268,83	208,61
0	4	-9	199,4	186,18		0	1	-2	1022,55	975,33	0	0	4	3705,97	4640,54
-2	2	-9	149,63	185,95		-1	2	-2	5088,48	51/6,65	0	1	4	/6/,02	841,63
0	1	-8	984,51	1244,59		1	2	-2	220,75	510,92	-1	2	4	1954	2541,09
1	1	-ð	325,38	527,15		-1	2	-2	529,75	325,37	1	2	4	425,92	200.14
-1	2	-0	207.08	095,04		2	3	-2	706.44	1107,58	-1	2	4	207,04	300,14
1	2	-0	207,08	251,70		-2	4	-2	157.2	457,50	2	3	4	804,55 5(8,2	980,99
-1	3	-8	141,47	137,22		-1	4	-2	157,5	154,99	-2	4	4	508,2	094,93
0	3	-ð	550,45 246,15	340,98		0	4	-2	115,42	55 51	-1	4	4	129,45	140,05
-2	4	-0	240,13	249,03		·2 1	5	-2	80,09 222.54	250.07	2	4	4	93,82	111,35
-1	4	-0	74,47	07,92		0	5	-2	522,34	339,07	-2	5	4	72,34	217.86
2	4	-0	JJ,00 42.46	20.82		2	5	-2	100.02	152.63	-1	5	4	236,77	52.45
-2	5 5	-0 0	42,40	29,03 100.52		0	1	-∠ 1	3425 50	132,03	0	3 1	4	43,17	33,43 1512.00
-1	5 1	-0 7	110,37 822.25	061 64		0	1 2	-1 1	3423,39	1512 49	0	1 2	5 5	1//3,02	1313,09
0	1	-/	022,23 524 8	502.22		.1	2	-1	1/00,/	1157 56	. 1	2	5 5	670.02	663.84
1	2	-7	324,0 350 11	372 65		0	2	-1	1000,01	0.86	-1	2	5	079,92	2 22
-1	2	- / _7	0	11 75		.1	э Л	-1 _1	500.82	432 17	_1	э Л	5	330 66	310.02
_1	4	_7	191 84	227 64		0	4	_1	365 35	370.82	0	4	5	252.48	282 31
0	4	_7	145 79	169 18		.2	5	_1	273 79	310.98	_2	5	5	101 31	202,31
-2	5	-7	112 38	133 22		-1	5	-1	2, 3, 7	0.49	-1	5	5	171,51	-4 96

 Tabelle 37: Einkristallmessung von Cd(OH)Cl

Tabelle 37: Einkristallm	essung von Cd	l(OH)Cl (Fortsetzung)
--------------------------	---------------	-----------	--------------

h	k	1	F_{C}^{2}	F_0^2	h	k	1	F_{c}^{2}	F_0^2
0	5	5	113,54	76,01	-1	4	10	31,77	45,03
0	0	6	3697,71	3031,17	0	4	10	24,23	33,25
0	1	6	1310,57	1460,86	0	1	11	224,58	234,25
-1	2	6	2242,06	2474,79	0	2	11	161,82	159,41
0	2	6	754,84	745,01	-1	3	11	119,8	132,14
-1	3	6	484,52	520,98	0	3	11	0	2,23
0	3	6	1043,98	989,52	-1	4	11	68,96	47,62
-2	4	6	751,67	836,54	0	4	11	53,08	16,32
-1	4	6	233,31	339,25	0	0	12	574,25	260,52
0	4	6	168,8	138,21	0	1	12	84,06	75,1
-2	5	6	124,07	124,72	-1	2	12	407,84	504,91
-1	5	6	308,89	322,6	0	2	12	61,9	63,02
0	1	7	850,82	1020,05	-1	3	12	46,1	49,4
0	2	7	545,9	548,35	0	3	12	217,2	195,25
-1	3	7	375,1	398,09	-2	4	12	161,16	271,74
0	3	7	0	2,01	-1	4	12	26,17	29,55
-1	4	7	200,98	241,56	0	1	13	65,9	66,42
0	4	7	152,66	155,13	0	2	13	50,14	55,33
-2	5	7	117,53	126,67	-1	3	13	38,74	45,33
-1	5	7	0	0,7	0	3	13	0	4,19
0	0	8	927,16	1113,57	0	0	14	114,29	139,45
0	1	8	324,3	313,6	0	1	14	13,09	19,3
-1	2	8	610,45	667,9	-1	2	14	84,83	88,14
0	2	8	205,37	221,7	0	2	14	9,97	20,85
-1	3	8	139,78	119,05	-1	3	14	7,67	23,98
0	3	8	308,46	363,91	0	1	15	88,52	131,69
-2	4	8	229,76	237,58	0	2	15	65,67	77,71
-1	4	8	73,32	67,75	0	0	16	28,08	23,96
0	4	8	55	34,45	0	1	16	2,25	-16,17
-2	5	8	41,8	38,85	-1	2	16	21,39	40,78
-1	5	8	103,69	89,27					
0	1	9	1049,04	1105,38					
0	2	9	714,01	698,64					
-1	3	9	504,69	554,71					
0	3	9	0	0,74					
-1	4	9	269,01	276,74					
0	4	9	200,25	216,25					
-2	5	9	150,26	162,92					
0	0	10	354,53	235,72					
0	1	10	116,04	109,66					
-1	2	10	250,36	269,18					
0	2	10	79,65	81,79					
-1	3	10	57,14	64,59					
0	3	10	139,63	139,15					
-2	4	10	107,67	167,64					

 Tabelle 38 (a): TOF-Neutronenpulvermessung von Cd(OD)Cl, Modell 1, Bank 2

h	k	1	d /Å	F _o ²	F _c ²	h	k	1	d /Å	F _o ²	F _c ²
0	0	2	5,117	0,33	0,27	1	1	4	1,490	8,70	9,00
1	0	0	3,174	2,22	2,22	2	0	3	1,439	11,61	13,86
1	0	1	3,032	4,65	4,61	2	0	4	1,349	4,29	2,99
1	0	2	2,697	19,52	19,31	1	0	7	1,328	5,33	4,56
0	0	4	2,559	6,70	8,04	0	0	8	1,279	15,83	12,34
1	0	3	2,324	15,24	15,10	2	0	5	1,254	3,58	4,54
1	0	4	1,992	3,42	4,09	1	1	6	1,249	16,09	15,70
1	1	0	1,832	70,32	67,41	2	1	0	1,200	0,91	1,48
1	1	2	1,725	0,21	0,24	2	1	1	1,191	3,38	4,31
1	0	5	1,720	4,89	5,13	1	0	8	1,187	5,74	5,61
0	0	6	1,706	22,07	20,34	2	1	2	1,168	9,91	14,82
2	0	0	1,587	1,23	2,03						
2	0	1	1,568	5,06	4,95						
2	0	2	1,516	19,08	18,28						
1	0	6	1,502	5,09	5,29						

h	k	1	d /Å	F_o^2	F _c ²	h	k	1	d /Å	F_o^2	F_c^2	ł	1	k	1	d/Å	F_o^2	F _c ²
1	0	2	2,697	10,66	10,35	1	0	8	1,187	5,11	5,58	1	l	1	10	0,894	0,06	0,25
0	0	4	2,559	5,15	4,56	2	1	2	1,168	13,13	14,85	1	l	0	11	0,893	0,86	3,56
1	0	3	2,324	9,49	9,43	2	0	6	1,162	3,76	5,12	3	3	1	0	0,880	0,32	0,83
1	0	4	1,992	3,21	2,93	2	1	3	1,132	9,99	11,58	3	3	1	1	0,877	2,37	3,40
1	1	0	1,832	51,96	51,45	2	1	4	1,086	1,39	2,10	2	2	1	8	0,875	2,57	3,26
1	1	2	1,725	0,28	0,19	2	0	7	1,075	3,88	4,03	3	3	1	2	0,868	8,33	10,45
1	0	5	1,720	4,48	4,10	1	0	9	1,070	11,94	11,10	2	2	2	4	0,863	7,52	8,00
0	0	6	1,706	12,51	16,35	3	0	0	1,058	48,21	46,96	2	2	0	10	0,860	12,87	12,39
2	0	0	1,587	0,93	1,71	1	1	8	1,049	12,24	11,47	()	0	12	0,853	37,33	32,57
2	0	1	1,568	3,93	4,21	3	0	2	1,036	0,04	0,04	3	3	1	3	0,852	9,54	8,24
2	0	2	1,516	16,85	15,89	2	1	5	1,035	4,26	4,05	2	2	1	9	0,825	8,01	7,75
1	0	6	1,502	4,25	4,62	0	0	10	1,023	3,50	0,40	1	l	0	12	0,824	0,78	0,51
1	1	4	1,490	7,73	7,91	2	0	8	0,996	6,41	4,34	3	3	0	8	0,815	9,89	9,34
2	0	3	1,439	13,43	12,43	2	1	6	0,981	6,90	5,07	3	3	1	5	0,809	3,95	3,05
2	0	4	1,349	2,43	2,79	3	0	4	0,978	11,73	8,53	2	2	2	6	0,807	9,87	7,10
1	0	7	1,328	7,99	4,28	1	0	10	0,974	21,39	15,14	2	2	0	11	0,803	3,74	3,05
0	0	8	1,279	9,41	11,82	2	1	7	0,927	3,65	3,58	4	1	0	0	0,793	0,74	0,61
2	0	5	1,254	4,43	4,39	2	0	9	0,924	9,38	9,40	4	1	0	1	0,791	3,51	2,90
1	1	6	1,249	18,04	15,22	2	2	0	0,916	31,72	38,91	4	1	0	2	0,784	10,88	8,50
2	1	0	1,200	0,43	1,47	2	2	2	0,902	0,01	0,01	-	3	1	6	0,782	4,97	4,34
2	1	1	1,191	3,81	4,28	3	0	6	0,899	7,65	9,44							

 Tabelle 38 (b): TOF-Neutronenpulvermessung von Cd(OD)Cl, Modell 1, Bank 3

Tabelle 38 (c): TOF-Neutronenpulvermessung von Cd(OD)Cl, Modell 2b, Bank 2

h	k	1	d /Å	F_o^2	F_c^2	h	k	1	d /Å	F_o^2	F_c^2
0	0	2	5,106	0,33	0,27	2	0	2	1,513	19,16	18,27
1	0	0	3,167	2,20	2,19	1	0	6	1,499	4,96	5,11
1	0	1	3,025	4,64	4,58	1	1	4	1,487	8,76	9,04
1	0	2	2,692	19,54	19,38	2	0	3	1,436	11,53	13,81
0	0	4	2,553	6,69	7,87	2	0	4	1,346	4,23	2,97
1	0	3	2,319	15,29	15,17	1	0	7	1,325	5,28	4,48
1	0	4	1,988	3,50	4,24	0	0	8	1,277	15,70	12,53
1	1	0	1,829	70,62	67,47	2	0	5	1,252	3,58	4,58
1	1	2	1,722	0,21	0,23	1	1	6	1,246	16,02	15,81
1	0	5	1,717	4,89	5,17	2	1	0	1,197	0,90	1,39
0	0	6	1,702	22,45	21,14	2	1	1	1,189	4,02	4,19
2	0	0	1,584	1,19	1,97	1	0	8	1,184	9,37	6,27
2	0	1	1,565	5,08	5,00	2	1	2	1,166	10,24	14,64

Tabelle 38 (d): TOF-Neutronenpulvermessung von Cd(OD)Cl, Modell 2b, Bank 3

												_						
h	k	1	d /Å	F_o^2	F_c^2	h	k	1	d /Å	F_o^2	F_c^2]	h	k	1	d /Å	F_o^2	F_c^2
1	0	2	2,692	10,68	10,37	2	0	6	1,159	3,81	5,17		1	0	1	0,891	0,89	3,49
0	0	4	2,553	5,11	4,46	2	1	3	1,129	10,04	11,69		3	1	0	0,878	0,29	0,75
1	0	3	2,319	9,51	9,46	2	1	4	1,084	1,42	2,00		3	1	1	0,875	2,35	3,41
1	0	4	1,988	3,26	3,03	2	0	7	1,073	3,90	3,98		2	1	8	0,873	2,68	3,45
1	1	0	1,829	52,16	51,52	1	0	9	1,068	12,07	11,09		3	1	2	0,866	8,15	10,13
1	1	2	1,722	0,25	0,19	3	0	0	1,056	48,24	46,27		2	2	4	0,861	7,56	8,32
1	0	5	1,717	4,51	4,13	3	0	1	1,050	0,00	0,00		2	0	10	0,858	13,32	13,43
0	0	6	1,702	12,70	17,01	1	1	8	1,047	12,36	11,63		3	0	7	0,855	0,00	0,00
2	0	0	1,584	0,94	1,66	3	0	2	1,034	0,04	0,04		0	0	12	0,851	40,66	35,42
2	0	1	1,565	3,94	4,26	2	1	5	1,033	4,21	3,96		3	1	3	0,851	9,14	7,86
2	0	2	1,513	16,90	15,90	0	0	10	1,021	5,47	0,81		2	1	9	0,824	7,69	7,66
1	0	6	1,499	4,19	4,47	3	0	3	1,008	0,00	0,00		1	0	12	0,822	1,35	0,93
1	1	4	1,487	7,76	7,95	2	0	8	0,994	6,56	4,73		3	0	8	0,814	9,76	9,43
2	0	3	1,436	13,41	12,40	2	1	6	0,979	6,89	5,29		3	1	5	0,807	4,06	3,03
2	0	4	1,346	2,40	2,77	3	0	4	0,976	11,47	8,80		2	2	6	0,805	9,28	6,35
1	0	7	1,325	7,96	4,21	1	0	10	0,972	22,12	16,76		2	0	11	0,801	3,41	2,97
0	0	8	1,277	9,36	12,02	3	0	5	0,938	0,00	0,00		4	0	0	0,792	0,62	0,54
2	0	5	1,252	4,44	4,43	2	1	7	0,925	3,62	3,40		4	0	1	0,789	2,99	2,58
1	1	6	1,246	18,03	15,35	2	0	9	0,922	9,56	9,24		4	0	2	0,782	10,28	8,18
2	1	0	1,197	0,42	1,38	2	2	0	0,914	31,98	37,95		3	1	6	0,781	5,01	4,74
2	1	1	1,189	3,71	4,17	2	2	2	0,900	0,02	0,02							
1	0	8	1,184	5,46	6,24	3	0	6	0,897	7,63	8,82							
2	1	2	1,166	13,12	14,69	1	1	10	0,892	0,13	0,51							

Tabelle 39: Einkristallmessung von α-Cd(OH)Br

2 0 0 2552.6 184.77 -5 1 1900.72 988.86 -2 5 1 1950.41 257.71 4 0 0 7180.08 7177.77 -3 1 1783.97 1505.46 0 5 1 166.47 415.47 6 0 0 1951.42 215.82 -1 1 1 111.11 879.93 2 5 1 2.65.25 1 0 1330.48 112.75.72 2 1 1 880.96 797.96.1 4 5 1 1 55.75.33.4 -6 6 1 104.05 877.9 3 1 0 313.77 -7 1 1 880.96 780.33.4 -6 6 1 104.05 877.9 4 0 30.11 478.42 -7 1 1 101.21.57 -4 6 1 204.53 101.22.17 1 101.20.11.21.21.1.1.11.11	h	k	1	F_{c}^{2}	F_0^2	h	k	1	F_{c}^{2}	F_0^2]	h	k	1	F_{c}^{2}	F_0^2
3 0 0 2 2 2 1	2	0	0	2555,26	1844,77	-5	1	1	1080,72	988,56		-2	5	1	4969,01	5091,7
4 0 0 0 7 100.88 713.77 -3 1 1 1783.97 159.46 0 1 300.48 7 4115.47 6 0 0 1981.42 2158.26 -1 1 1 1111.11 879.97 2 1 2237.22 2208.68 2 1 0 238.84 103.03.67 3 1 1 4444.56 339.97 3 1 233.72 248.64 35.12 35.12 35.31 6 6 1 104.85 35.02 35.02 35.02 35.02 35.02 35.02 35.02 35.02 35.02 35.02 35.02 35.02 35.02 35.02 35.02 35.02 35.02 1 103.02 103.03 45.6 1 103.02 103.02 103.02 103.02 103.02 103.02 103.02 103.02 103.02 103.02 103.02 103.02 103.02 103.02 103.02 103.02	3	0	0	26220,1	26723,5	-4	1	1	1506,41	1302,34		-1	5	1	1158,94	1225,47
5 0 0 36,8 32,22,2 -2 1 1 111,11 879,93 2 5 1 263,26 223,26 223,26 223,27 223,27 223,26 223,27 223,27 223,27 223,27 3 1 1 1 8400,05 739,68 5 1 233,19 223,12 223,12 223,12 223,12 223,12 223,12 223,12 223,13 3 1 1 1 8445,5 344,13 6 6 1 1 881,29 1033,26 6 6 1 249,51 349,43 6 2 249,13 349,43 6 1 1 80,13 33,27 26 1 833,26 833	4	0	0	7180,08	7173,77	-3	1	1	1783,97	1505,46		0	5	1	300,45	319,06
	5	0	0	36,78	52,82	-2	1	1	12947,5	11007,4		1	5	1	4186,47	4415,47
	0	0	0	1951,42	2158,20	-1	1	1	8400.05	8/9,93		2	5	1	203,50	265,25
$ \begin{array}{c c c c c c c c c c c c c c c c c c c $	2	1	0	1330.48	2302,33	2	1	1	850.99	750.68		3	5	1	535.16	2408,08
$ \begin{array}{ccccccccccccccccccccccccccccccccccc$	3	1	0	284 38	203.67	3	1	1	4484 56	3895 31		5	5	1	58 99	53.02
5 1 0 381,37 403,64 5 1 1 70,35 55,34 -6 6 1 10,485 19 103,35 7 1 0 30,17 448,44 7 1 1 0,1 21,57 -4 6 1 218,319 220,85 -6 1 163,507 1691,94 1 2 0 461,19 -7 2 1 7,23 482,2 -6 1 853,66 891,74 2 0 302,78 267,06 -4 2 1 7108,66 0 6 1 240,01 241,468,45 502,67 5 2 0 287,57 288,82 -2 2 1 364,37 303,06 2 6 1 7122,47 126,33 4 6 1 441,84 513,67 3 0 869,94 88,347 3 2 1 1524,97 120,833,16 5<	4	1	0	3199.96	2827.35	4	1	1	645.5	544.32		6	5	1	609.16	549.79
	5	1	0	381,37	403,64	5	1	1	70,35	55,34		-6	6	1	104,05	87,9
$ \begin{array}{cccccccccccccccccccccccccccccccccccc$	6	1	0	39,97	30,01	6	1	1	881,29	1033,26		-5	6	1	2183,19	2520,58
$ \begin{array}{ccccccccccccccccccccccccccccccccccc$	7	1	0	301,1	418,44	7	1	1	0,1	21,57		-4	6	1	2495,1	2474,68
$ \begin{array}{ccccccccccccccccccccccccccccccccccc$	0	2	0	608,34	611,7	-7	2	1	7,23	4,82		-3	6	1	1635,07	1691,94
2 0 936,34 878,22 -5 2 1 8509,63 8649,54 -1 6 1 2240,91 1241,66 4 2 0 18,36 21,3 -3 2 1 1643,67 1490,39 1 6 1 4264,55 502,67 7 2 0 33,66 9,41 -1 2 1 47269,2 2863,93 3 6 1 866,67 2122,42 7 2 0 33,06 9,24 1 1220,9 862,33 4 6 1 941,52 902,63 4 1 941,52 902,64 942,5 902,64 942,65 124,24 902,84 420,8 1 178,79 5 7 1 453,74 42,2 1 178,73 1 178,73 942,64 140,8 186,67 721,16 194,90 851,53 10 7 1 178,49 102,15 1140,16,11,43 140,114,14,14	1	2	0	451,93	498,43	-6	2	1	9,19	8,05		-2	6	1	8332,66	8917,43
$ \begin{array}{cccccccccccccccccccccccccccccccccccc$	2	2	0	936,34	878,22	-5	2	1	8509,63	8649,54		-1	6	1	9939,64	11106
$ \begin{array}{cccccccccccccccccccccccccccccccccccc$	3	2	0	302,78	267,06	-4	2	1	7314,91	7108,66		0	6	1	2240,91	2471,66
$ \begin{array}{cccccccccccccccccccccccccccccccccccc$	4	2	0	18,36	21,3	-3	2	1	1643,67	1490,39		1	6	1	4468,45	5026,77
$ \begin{array}{ccccccccccccccccccccccccccccccccccc$	5	2	0	287,57	258,82	-2	2	1	30433,7	28628.0		2	0	1	1903,37	9420,05
$ \begin{array}{cccccccccccccccccccccccccccccccccccc$	7	2	0	25.00	9,41 15 75	-1	2	1	47209,2	20030,9		3	6	1	9/1.52	2122,42 902.65
$ \begin{array}{cccccccccccccccccccccccccccccccccccc$	1	3	0	7349.25	7093 39	1	2	1	12208	9822.36		5	6	1	1782 79	1589.74
$ \begin{array}{cccccccccccccccccccccccccccccccccccc$	2	3	0	1934.85	1992.31	2	2	1	35260.1	28377.9		-5	7	1	45.35	42.82
$ \begin{array}{ccccccccccccccccccccccccccccccccccc$	3	3	0	869,94	853,47	3	2	1	3289,71	3002,72		-4	7	1	499,08	513,63
	4	3	0	4366,1	4213,33	4	2	1	1115,59	1046,31		-3	7	1	176,85	166,98
	5	3	0	198,1	179	5	2	1	6491,82	7305,55		-2	7	1	57,16	59,41
$ \begin{array}{cccccccccccccccccccccccccccccccccccc$	6	3	0	351,53	349,32	6	2	1	817,83	942,63		-1	7	1	874,54	902,89
	7	3	0	376,09	419,91	7	2	1	35,5	51,57		0	7	1	304,52	307,15
$ \begin{array}{cccccccccccccccccccccccccccccccccccc$	1	4	0	10925,9	12654,8	-7	3	1	33,18	25,3		1	7	1	169,44	185,98
$ \begin{array}{ccccccccccccccccccccccccccccccccccc$	2	4	0	2535,36	2635,03	-6	3	1	464,24	473,92		2	7	1	14,91	21,04
$ \begin{array}{cccccccccccccccccccccccccccccccccccc$	3	4	0	12024,5	13166,6	-5	3	1	404,62	377,57		3	7	1	2,15	1,09
$ \begin{array}{cccccccccccccccccccccccccccccccccccc$	4	4	0	3933,23	4210,75	-4	2	1	1,07	-/,9/		4	0	1	1/4,3/	101,19
$ \begin{array}{cccccccccccccccccccccccccccccccccccc$	5	4	0	44,8 1132.66	55,70 1164 22	-5	3	1	938,67 3388,65	904,55 3281.80		-4	0	1	20,22	17,52
$ \begin{array}{cccccccccccccccccccccccccccccccccccc$	1	5	0	1132,00	18 13	-1	3	1	293.07	378.66		-2	8	1	1427,12	1924,91
$ \begin{array}{cccccccccccccccccccccccccccccccccccc$	2	5	0	7.4	5.94	0	3	1	142.87	169.78		-1	8	1	121.1	105.7
$ \begin{array}{cccccccccccccccccccccccccccccccccccc$	3	5	0	105,27	112,13	1	3	1	733,04	639,68		0	8	1	1506,91	1624,77
$ \begin{array}{cccccccccccccccccccccccccccccccccccc$	4	5	0	203,18	193,96	2	3	1	322,93	316,83		1	8	1	121,01	123,04
$ \begin{array}{cccccccccccccccccccccccccccccccccccc$	5	5	0	246,91	228,94	3	3	1	955,31	835,76		2	8	1	377,89	358,26
$ \begin{array}{cccccccccccccccccccccccccccccccccccc$	6	5	0	160,71	135,03	4	3	1	1,85	0,54		3	8	1	435,37	424,51
$ \begin{array}{cccccccccccccccccccccccccccccccccccc$	0	6	0	844,65	965,9	5	3	1	1,9	11,37		-2	9	1	490,82	503,51
$ \begin{array}{cccccccccccccccccccccccccccccccccccc$	1	6	0	846,31	925,56	6	3	1	146,77	147,34		-1	9	1	113,53	123,43
$ \begin{array}{cccccccccccccccccccccccccccccccccccc$	2	6	0	1905,31	2128,2	-7	4	1	54,81	58,33		0	9	1	28,38	22,87
$ \begin{array}{cccccccccccccccccccccccccccccccccccc$	3	6	0	528,85 25.67	208,72	-0	4	1	192,18	197,71		1	9	1	414,09	426,62
$ \begin{array}{cccccccccccccccccccccccccccccccccccc$	4 5	6	0	720.87	746.08	-3	4	1	16.26	11 37		-0 -7	0	2	666.09	775.94
$ \begin{array}{cccccccccccccccccccccccccccccccccccc$	1	7	0	1664.93	1825.45	-4	4	1	2436.6	2307.8		-7	0	2	6232.02	7268.91
$ \begin{array}{cccccccccccccccccccccccccccccccccccc$	2	7	0	338.87	369.63	-2	4	1	89.8	94.62		-5	0	2	431.05	372.07
$ \begin{array}{cccccccccccccccccccccccccccccccccccc$	3	7	Ő	188,46	187,82	-1	4	1	449,01	431,22		-4	Ő	2	1724,58	1720,59
$ \begin{array}{cccccccccccccccccccccccccccccccccccc$	4	7	0	1058,46	1175,41	0	4	1	2722,64	2759,49		-3	0	2	32095	29425,6
$ \begin{array}{ c c c c c c c c c c c c c c c c c c c$	5	7	0	41	19,04	1	4	1	128	128,72		-2	0	2	9639,5	9562,32
$ \begin{array}{ c c c c c c c c c c c c c c c c c c c$	0	8	0	5099,69	5960,48	2	4	1	1012,87	995,88	1	-1	0	2	1168,77	1086,16
$ \begin{array}{cccccccccccccccccccccccccccccccccccc$	1	8	0	3047,95	3314,61	3	4	1	634,4	635,28	1	1	0	2	37886,4	40430,2
$ \begin{array}{cccccccccccccccccccccccccccccccccccc$	2	8	0	1739,09	1821,15	4	4	1	625,06	574,63	1	2	0	2	1429,5	1420,32
$ \begin{array}{cccccccccccccccccccccccccccccccccccc$	3	8	0	1919,92	1807,54	5	4	1	202,77	175,46	1	3	0	2	7470,23	7264,77
$ \begin{array}{cccccccccccccccccccccccccccccccccccc$	4	8	0	933,84	85/,35	0	4	1	0,57	-5,59 717 10	1	4	0	2	9034,87	9984,75 15 54
$\begin{array}{cccccccccccccccccccccccccccccccccccc$	2	9	0	230,01	223,7 95.04	-0	5	1	672,12	747,10 587.48		5	0	2	40,1 51.43	45,50 51.84
$\begin{array}{c ccccccccccccccccccccccccccccccccccc$	-7	1	1	77.9	86 84	-4	5	1	1093.4	1075 27		-8	1	2	29 37	4 61
$\begin{array}{c ccccccccccccccccccccccccccccccccccc$	-6	1	1	1464.85	1590.5	-3	5	1	706.75	722.73	1	-7	1	2	913.2	1039.49
$ \begin{array}{c ccccccccccccccccccccccccccccccccccc$	-6	1	2	99.78	97.02	-2	5	2	810.63	843.32		-1	2	3	41339.7	44346.3
$ \begin{array}{c ccccccccccccccccccccccccccccccccccc$	-5	1	2	74	84,44	-1	5	2	254,79	275,41	1	0	2	3	7442,79	7545,5
$ \begin{array}{c ccccccccccccccccccccccccccccccccccc$	-4	1	2	6541,51	5916,55	0	5	2	69,94	76,1		1	2	3	1134,42	1116,62
$ \begin{array}{c ccccccccccccccccccccccccccccccccccc$	-3	1	2	3406,15	3375,01	1	5	2	89,49	96,8	1	2	2	3	13002,5	13276,9
$ \begin{array}{c ccccccccccccccccccccccccccccccccccc$	-2	1	2	415,53	359,38	2	5	2	76,04	77,14	1	3	2	3	4314,18	4707,88
0 1 2 3151,42 2902,28 4 5 2 1,51 9,49 5 2 3 1364,25 1469,62 1 1 2 1366,16 1279,24 5 5 2 5,88 -2,62 -7 3 3 171,99 157,6 2 1 2 7,24 20,65 -6 6 2 194,32 200,87 -6 3 3 782,27 739,57 3 1 2 1975,38 1863,3 -5 6 2 534,78 464,42 -5 3 3 1966,54 1818,67 4 1 2 112,66 113,85 -4 6 2 938,18 875,07 -3 3 438,13 437,69 5 1 2 365,74 341,09 -3 6 2 938,18 875,07 -3 3 440,59 422,81	-1	1	2	2228,34	2130,95	3	5	2	21,64	16,75	1	4	2	3	28,47	18,16
$ \begin{array}{c ccccccccccccccccccccccccccccccccccc$		1	2	3151,42	2902,28	4	5	2	1,51	9,49	1	5	2	3	1364,25	1469,62
$ \begin{array}{c ccccccccccccccccccccccccccccccccccc$		1	2	1366,16	12/9,24) 2	5	2	5,88	-2,62	1	-/	3	3	171,99	157,6
4 1 2 112,66 113,85 -4 6 2 461,75 440,52 -4 3 3 438,13 437,69 5 1 2 365,74 341,09 -3 6 2 938,18 875,07 -3 3 440,59 422,81	23	1	2	7,24 1975 38	20,05	-0	0 6	2	194,52 534 78	200,87 267.72	1	-0	2	2	182,27 1966 57	1818 67
$ \begin{vmatrix} 1 & 1 & 2 \\ 5 & 1 & 2 \\ 365,74 & 341,09 \\ \end{vmatrix} \begin{vmatrix} -3 & 6 & 2 \\ -3 & 6 & 2 \\ 938,18 & 875,07 \\ \end{vmatrix} \begin{vmatrix} -3 & 3 & 3 \\ -3 & 3 \\ 3 & 440,59 \\ 422,81 \\ \end{vmatrix} $	4	1	2	112.66	113.85	-4	6	2	461.75	440.52	1	-4	3	3	438.13	437.69
	5	1	2	365,74	341.09	-3	6	2	938,18	875,07	1	-3	3	3	440,59	422,81

Tabelle 39: Einkristallmessung von α -Cd(OH)Br (Fortsetzung)

6 1 2 6 6 7 2 3 3 332.88 2933 7 2 2 0.01 -5.31 0 6 2 228.54 226.13 0 3 3 352.25 377.86 4 2 2 1.11.85 1 6 2 228.54 200.16 2 3 3 352.25 377.86 43.44 4 2 2 1.18.82 118.77.86 43.44 43.3 3 1.101 101.24 1 2 2 1.18.82 44.75 4 6 7 2 17.24 18.33 1.101 101.25 3 3 1.101 101.25 3 2 2 1.18.83 3 7 2 12.57 4.56 4 3 42.66.88 376.39 12.57 3.58 3 3 3.3 3.33 3.33 3.33 3.33 3.33 3.33 <	h	k	1	F_{c}^{2}	F_0^2	h	k	1	F_{C}^{2}	F_0^2	1	h	k	1	F_{c}^{2}	F_0^2
-8 2 2 44.5 1 6 2 2283.05 246.02 -1 3 3 177.04 184.44 -6 2 2 92.11 88.70 3 6 2 248.25 37.15 1 3 3 154.69 188.82 -1 2 2 188.82 188.72 3 6 2 202.04 3 3 3 101.19 101.24 -2 2 34.83 28.25 -7 2 38.86 29.16 4 3 3 18.18 90.26 -2 2 18.84 14.7 2 27.7 58.661 -5 4 3 48.62 39.77 3 2 17.7 2 68.77 58.661 -5 4 3 48.62 39.77 3 2 17.75 46.7 2 27.89 48.3 3 3 37.77 38.78 38.77 38	6	1	2	66,44	68,47	-2	6	2	111,45	119,07	1	-2	3	3	3328,86	2933
-7 2 2 0.01 -5.31 0 6 2 2.48,54 2.53,71,55 1 6 2 3.43,52,55 3.77,86 -5 2 2.11,7 188,07 2 6 2 3.74,86 3 3 3 3.43,39,55 3.43,44 -2 2 2.14,38 2.82,25 -7 7 2 3.33 2.16,21 4 3 3 1.18,9 9.02,17 -1 2 2 1.84,81 1.44 7 2 1.21,10 1.61,10,12 -7 4 3 3 1.46,24 3 3.46,23 3 3.21,12,13 3.33 1.41,12,13 3.33 1.41,12,13 3.33 1.41,12,13 3.33 1.44,23 3 3.44,23 3.44,23 3.44,23 3.44,23 3.44,23 3.44,23 3.44,23,24 3.44,23,24 3.44,23,24 1.44,3 3.44,23,24 1.44,3 3.44,33,24,7 1.12,24,33,33,31,79 5 2 2.11,26	-8	2	2	44,53	18,46	-1	6	2	2253,05	2461,92		-1	3	3	1717,04	1844,4
-6 2 2 9 9 11 8 3 1546.9 1823.8 -4 2 2 9 11 87.71 2 3 3 3 3 1546.9 1823.8 -1 2 2 188.82 185.72 3 6 2 202.06 1610.11 -7 3 3 183.8 90.2 -2 2 34.83 28.25 -7 2 177.77 36.66 -4 4 3 42.8.2 3.8 46.28 97.77 3 2 2 33.9 0.06 7 2 67.67 36.67 4 3 46.28 97.77 3 2 13.32.35 1 7 2 68.78 10.28 1 4 3 13.78 44.7 45.33 3 18.78 37.78 36.78 14 3 36.33 38.38 38.79 32.33 33.33 38.38 38	-7	2	2	0,01	-5,31	0	6	2	248,54	263,15		0	3	3	385,25	377,86
15 2 2 21,7 189,07 2 6 2 2002,06 203,06 2 3 3 3 101,19 101,24 1 2 2 34,38 32,35 5 7 2 38,66 20,17 1 3	-6	2	2	92,11	87,15	1	6	2	34,25	37,15		1	3	3	1546,9	1483,8
I+1 2 2 188,72 13 3 3 101,14 2 2 34,84 28,25 5 7 2 38,86 29,17 5 3 3 101,14 1 2 2 119,82 96,08 4 7 2 150,16 161,01 7 4 3 3 21,25 33,86 1 2 2 183,33 88,63 1 7 2 157,59 4 4 3 44,02,18 193,13 4 2 2 133,32 188,83 3 7 2 177,12 108,99 4 4 3 448,19 193,14 5 2 13,13 2 105,66 3 8 2 102,87 1 4 3 133,38 38,17 4 3 2 13,14 10,266 4 2 23,147 177,35 13,33,2 33,33,38 38,174 </td <td>-5</td> <td>2</td> <td>2</td> <td>211,7</td> <td>189,07</td> <td>2</td> <td>6</td> <td>2</td> <td>2002,06</td> <td>2023,06</td> <td></td> <td>2</td> <td>3</td> <td>3</td> <td>493,95</td> <td>434,4</td>	-5	2	2	211,7	189,07	2	6	2	2002,06	2023,06		2	3	3	493,95	434,4
13 2 2 1 3 3 1, 3, 3 2, 3, 3, 3 2, 3, 3, 3 2, 3, 3, 3 2, 3, 3, 3 2, 3, 3, 3 2, 3, 3, 3 2, 3, 3, 3 2, 3, 3, 3 2, 3, 3, 3 2, 3, 3, 3 2, 3, 3, 3 2, 3, 3, 3 2, 3, 3, 3 2, 3, 3, 3 2, 3, 3, 3 2, 2, 3, 3, 3 0, 6, 6, 0 7 2 6, 3, 1, 1, 1, 1, 3 3, 4, 4, 4, 4, 4, 4, 4, 4, 4, 4, 4, 4, 4,	-4	2	2	188,82	183,72	3	6	2	18,77	12,43		3	3	3	101,19	101,24
12 2 2 34,38 28,25 -5 7 2 38,86 99,17 5 3 3 28,16 12,76 12 2 119,82 96,08 -4 7 2 57,546,61 6 4 3 42,08 397,33 12 2 28,11 23,35 0.06 1 7 2 56,599 -4 4 3 448,29 397,33 4 2 13,32 120,06 1 7 2 687,19 124 3 4 3 448,19 498,29 7 3 2 13,17,55 4 7 2 78,99 184,4 3 112,24 48,39 489,34 432,2 174,47 175,53 3 133,38 38,17 10,25 7 3 2 134,47,244,12 18 2 214,74 175,53 3,23,33,38 31,12,2 10,56 3 12,25,37 10,31,12,24	-3	2	2	516,24	479,45	4	6	2	275,03	216,24		4	3	3	1,83	9,62
$ \begin{array}{cccccccccccccccccccccccccccccccccccc$	-2	2	2	34,38	28,25	-5	7	2	38,86	29,17		5	3	3	28,16	12,76
0 2 2 108,44 141,41 -3 7 2 437,08 398,65 -5 4 3 44,06 357,03 2 2 287,19 826,39 12 7 2 689,12 765,59 44 4 3 446,28 377,13 4 2 133,22 122,55 1 7 2 687,71 658,98 -2 4 3 444,44 486,42 6 3 2 137,45 137,15 4 7 2 71,966 12 4 3 333,13 12,266 -4 8 2 107,97 113,14 105,66 -2 8 2 117,466 175,57 4 4 3 12,246 102,357 3 2 234,69 12,233 12,233 12,233 12,233 12,233 12,233 12,233 12,233 12,233 12,233 12,233 12,233 12,233 12,233 12,233 <t< td=""><td>-1</td><td>2</td><td>2</td><td>1119,82</td><td>960,8</td><td>-4</td><td>7</td><td>2</td><td>1521,06</td><td>1610,12</td><td></td><td>-7</td><td>4</td><td>3</td><td>12,5</td><td>3,86</td></t<>	-1	2	2	1119,82	960,8	-4	7	2	1521,06	1610,12		-7	4	3	12,5	3,86
$ \begin{array}{ccccccccccccccccccccccccccccccccccc$	0	2	2	168,84	144,14	-3	7	2	437,08	398,65		-6	4	3	426,68	376,39
2 2 2 3,39 0,68 0 7 2 1028,19 124,42 3 4 3 448,33 37,17 1332,3 1332,3 4 2 2 13,23,2 128,55 1 7 2 687,21 685,93 -1 4 3 448,77 450,74 6 2 2 13,07,45 13,15,56 4 7 2 730,747 11,24,57 1 4 3 1132,457 1132,45 3 2 2766,64,7 107,28 2 285,27 780,697 12 4 3 133,268 1132,45 3 2 2766,64,3 192,87 1 8 2 231,27 7 5 3 723,35 71,33 4 3 133,35 10,35 3 2 208,45 133,3 537,15 537,38 333,35 10,35 3 353,358,35 10,35 357,55 353,389,33,35 <t< td=""><td>1</td><td>2</td><td>2</td><td>28,11</td><td>23,75</td><td>-2</td><td>7</td><td>2</td><td>5/6,/</td><td>546,61</td><td></td><td>-5</td><td>4</td><td>3</td><td>54</td><td>67,6</td></t<>	1	2	2	28,11	23,75	-2	7	2	5/6,/	546,61		-5	4	3	54	67,6
3 2 2 3.3.2 10.8.5 1 7 2 10.7.1 10.8.8 3 12.9.1 11.8.4 4 4 3 78.4.1 408.4 5 2 2 7.1.2 10.60 15.42 -1 4 3 78.4.1 400.26 6 2 2 10.7.45 13.7.55 4 7 2 85.8.8 102.87 1 4 3 13.7.57 17.7.2 85.7.8 4 3 13.7.7.1 15.8.9.7 1 4 3 13.7.7.7.1 15.8.9.7 1 4 3 12.8.7.7 10.5.8.7 1 4 3 12.8.7.7 10.5.8.7 10.7.7.7.7 5 3 12.7.7.7 13.7.7.7.7.7 13.7.7.7 13.7.7.7.7.7.7 13.7.7.7.7.7.7 13.7.7.7.7.7.7.7 13.7.7.7.7.7.7.7.7.7.7.7.7.7.7.7.7.7.7.7	2	2	2	8/9,39	826,39	-1	/	2	689,12	/65,99		-4	4	3	486,28	397,73
i i i j<	3	2	2	3,59	0,68	0	7	2	1238,19	1204,82		-5	4	3	12/9,12	1332,3
1 2 2 1 3 1 1 1 1 4 3 1 4 3 1 4 3 1 4 3 1 4 3 1 4 3 1 3 3 1 3 1 3 1 3 1 3 3 3 3 3 3 3 3 3 3 3 3 3 3 3 3 3	4	2	2	71.26	120,3	2	7	2	11.60	15 42		-2	4	2	494,44	490,04
$ \begin{array}{cccccccccccccccccccccccccccccccccccc$	5	2	2	21.67	18.85	3	7	2	730.03	687.84		-1	4	3	/ 00,14	450.26
$ \begin{array}{ccccccccccccccccccccccccccccccccccc$	-7	3	2	1307.45	1317 55	4	7	2	85 58	102.87		1	4	3	1132 67	1132.45
$ \begin{array}{cccccccccccccccccccccccccccccccccccc$	-6	3	2	31	-2 66	-4	8	2	830.97	769.69		2	4	3	393 38	381 79
$ \begin{array}{ccccccccccccccccccccccccccccccccccc$	-5	3	2	113.2	105.66	-3	8	2	2032.78	1895.17		3	4	3	12.87	10.25
$ \begin{array}{ccccccccccccccccccccccccccccccccccc$	-4	3	2	6766.14	6147.28	-2	8	2	1774.47	1755.53		4	4	3	489.46	403.56
$ \begin{array}{ccccccccccccccccccccccccccccccccccc$	-3	3	2	2268,25	1928,71	-1	8	2	1691,86	1693,08		5	4	3	1,99	-2,41
	-2	3	2	2476	2070,16	0	8	2	3414,27	3717,52		-7	5	3	72,93	70,31
0 3 2 5088,17 5008,11 2 8 2 1356,85 1531,91 -5 5 3 2473,87 553,89 3 3 2 27,37 21,84 0 9 2 64,64 21 -3 5 3 347,53 553,89 637,67 4 3 2 27,25 258,85 -7 1 3 269,2 30,69,1 -5 3 47,182 485,98 633,27 558,652 1 5 3 962,49 965,08 67,01 -6 1 3 1,535 11,95 5 3 912,24 903,02 1 41,17 15,11,95 5 3 912,24 903,02 1 41,17 3 133 15,35 11,95 3 90,12 44,17 2 14,17 44,17 44,17 44,17 44,17 44,17 44,17 3 143,11,18,1 1091,69 4 5 3 304,10,14,14,14,14,14,14,14,1	-1	3	2	2794,47	2448,1	1	8	2	2996,96	3288,36		-6	5	3	283,35	217,79
	0	3	2	5088,57	5008,11	2	8	2	1356,85	1531,91		-5	5	3	2886,91	2673,87
	1	3	2	3089,19	2930,06	-1	9	2	11,98	4,06		-4	5	3	34,75	35,25
$ \begin{array}{cccccccccccccccccccccccccccccccccccc$	2	3	2	27,37	21,84	0	9	2	26,46	21		-3	5	3	55,75	53,89
$ \begin{array}{ccccccccccccccccccccccccccccccccccc$	3	3	2	3163,4	2689,67	-8	1	3	537,16	677,5		-2	5	3	5553,89	6327,67
	4	3	2	277,25	258,53	-7	1	3	26,92	30,69		-1	5	3	471,82	485,98
	5	3	2	636,98	670,1	-6	1	3	748,52	691,35		0	5	3	962,49	965,08
$ \begin{array}{cccccccccccccccccccccccccccccccccccc$	6	3	2	233,49	223,72	-5	1	3	5372,73	5856,92		1	5	3	1860,3	1874,91
	-7	4	2	422,52	494,67	-4	1	3	4,55	8,26		2	5	3	1001,17	1000,83
$ \begin{array}{cccccccccccccccccccccccccccccccccccc$	-6	4	2	3083,13	3495,51	-3	1	3	15,53	11,95		3	5	3	912,24	903,02
$ \begin{array}{cccccccccccccccccccccccccccccccccccc$	-5	4	2	510,02	407,15	-2	1	3	11318,1	10916,9		4	5	3	0,12	-4,1/
$ \begin{array}{cccccccccccccccccccccccccccccccccccc$	-4	4	2	1428,39	1408,10	-1	1	3	1787,29	617.84		-0	0	2	20,41	22,29
$ \begin{array}{cccccccccccccccccccccccccccccccccccc$	-5	4	2	14179,8 5644.83	15098,5	1	1	3	077,37	017,84 4310.16		-5	6	3	970,55	009,7 3048.86
$ \begin{array}{cccccccccccccccccccccccccccccccccccc$	-1	4	2	1827	1973.04	2	1	3	1848 25	1817 7			6	3	1104.08	1186 58
$ \begin{array}{cccccccccccccccccccccccccccccccccccc$	0	4	2	21356.3	24047.8	3	1	3	1363.02	1512		-2	6	3	3364.04	3513.99
$ \begin{array}{cccccccccccccccccccccccccccccccccccc$	1	4	2	16718.4	17363 1	4	1	3	0.59	7 33		-1	6	3	91394	9926 11
$ \begin{array}{cccccccccccccccccccccccccccccccccccc$	2	4	2	1551.13	1528.4	5	1	3	429.01	398.24		0	6	3	3200.73	3255.57
$ \begin{array}{cccccccccccccccccccccccccccccccccccc$	3	4	2	4269.12	4104.14	6	1	3	115.93	112.39		1	6	3	1331.67	1449.42
$ \begin{array}{cccccccccccccccccccccccccccccccccccc$	4	4	2	4558,92	4299,61	-8	2	3	871,15	809,75		2	6	3	3601,45	4199,18
$ \begin{array}{cccccccccccccccccccccccccccccccccccc$	5	4	2	108,69	79,91	-7	2	3	722,94	779,52		3	6	3	1562,22	1428,16
$ \begin{array}{cccccccccccccccccccccccccccccccccccc$	-7	5	2	94,99	94,6	-6	2	3	176,67	154,12		4	6	3	216	161,62
$ \begin{array}{cccccccccccccccccccccccccccccccccccc$	-6	5	2	289,34	238,61	-5	2	3	2823,37	3067,4		-5	7	3	169,58	122,48
$ \begin{array}{cccccccccccccccccccccccccccccccccccc$	-5	5	2	702,3	668,47	-4	2	3	11307,6	11699,6		-4	7	3	716,91	705,6
$ \begin{array}{cccccccccccccccccccccccccccccccccccc$	-4	5	2	1051,74	1039,87	-3	2	3	920,24	927,79		-3	7	3	785,77	862,16
$ \begin{array}{cccccccccccccccccccccccccccccccccccc$	-3	5	2	1146,45	1127,29	-2	2	3	8479,57	9187,42		-2	7	3	133,3	136,02
$ \begin{array}{cccccccccccccccccccccccccccccccccccc$	-1	7	3	617,54	621,37	0	3	4	6274,53	6946,27		-7	2	5	1560,53	1699,42
$ \begin{array}{cccccccccccccccccccccccccccccccccccc$	0	7	3	1206,14	1314,63	1	3	4	15,51	56,82		-6	2	5	4,69	0,13
$\begin{array}{cccccccccccccccccccccccccccccccccccc$		/	3	107,57	89,12	2	3	4	0/1,69	1040.25		-5 1	2	2	/6,/	8/
$ \begin{array}{cccccccccccccccccccccccccccccccccccc$	2	7	3	/,80	0,29 67 0	3	3	4	1042,23	1040,25		-4	2	5	0411,59	1502.25
$\begin{array}{cccccccccccccccccccccccccccccccccccc$	3	8	3	90,19 213.00	07,8 173 20	4	3 4	4	210,89	191,7		-5	2	5	1400,2	128 36
$ \begin{array}{cccccccccccccccccccccccccccccccccccc$	-4	0 8	2	213,99 780 14	716.64	-/		-+ ⊿	2,93 2104 75	2323 62		_1	2	5	10460.8	120,00
$ \begin{array}{cccccccccccccccccccccccccccccccccccc$	-2	8	3	342 49	311.68	-5	4	4	1608 53	1540.69		0	$\frac{2}{2}$	5	7743 55	8755 45
$ \begin{array}{cccccccccccccccccccccccccccccccccccc$	-1	8	3	283.8	271.2	-4	4	4	255.2	324.08		1	2	5	203.1	215.23
$ \begin{array}{cccccccccccccccccccccccccccccccccccc$	0	8	3	327.6	305.16	-3	4	4	6644.38	6566.39		2	2	5	2024.22	2230.98
$\begin{array}{cccccccccccccccccccccccccccccccccccc$	1	8	3	712.33	785.25	-2	4	4	8205.72	9263.97		3	2	5	2803.13	2916.43
$ \begin{array}{cccccccccccccccccccccccccccccccccccc$	-8	0	4	36,17	75,68	-1	4	4	451,85	648,32		4	2	5	38,41	22,75
$ \begin{array}{cccccccccccccccccccccccccccccccccccc$	-7	0	4	54,88	115,57	0	4	4	3317,2	3854,32		-7	3	5	351,62	321,22
$ \begin{array}{cccccccccccccccccccccccccccccccccccc$	-6	0	4	4305,95	5212,38	1	4	4	8889,52	8680,64		-6	3	5	652,84	609,97
$ \begin{array}{ c c c c c c c c c c c c c c c c c c c$	-5	0	4	2723,81	2887,05	2	4	4	1249,14	1090,89		-5	3	5	2551,27	2604,08
$ \begin{array}{cccccccccccccccccccccccccccccccccccc$	-4	0	4	76,21	430,34	3	4	4	573,28	615,71		-4	3	5	2032,34	2020,22
$ \begin{array}{cccccccccccccccccccccccccccccccccccc$	-3	0	4	13147,9	13215,5	4	4	4	2041,46	1918,91		-3	3	5	668,84	691,48
$ \begin{array}{ c c c c c c c c c c c c c c c c c c c$	-2	0	4	16654,4	18103,3	-6	5	4	367,57	322,61		-2	3	5	1829,09	1947,5
$ \begin{array}{c ccccccccccccccccccccccccccccccccccc$	-1	0	4	117,71	431,92	-5	5	4	772,3	687,87		-1	3	5	1910,77	2007,79
$ \begin{array}{cccccccccccccccccccccccccccccccccccc$	0	0	4	5153,76	6052,61	-4	5	4	1323,76	1238,6		0	3	5	348,01	345,88
$ \begin{array}{cccccccccccccccccccccccccccccccccccc$		0	4	18058,6	20441,4	-3	5 F	4	1/61,96	1853,29			3	5	5/1,1	593,28
$ \begin{vmatrix} 5 & 0 & 4 & 355,21 & 0/0,91 & -1 & 5 & 4 & 1215,20 & 1182,20 & 5 & 5 & 5 & 50,97 & 37,77 \\ 4 & 0 & 4 & 3813,83 & 4848,15 & 0 & 5 & 4 & 478,25 & 488,79 & -7 & 4 & 5 & 123,82 & 127,34 \\ 5 & 0 & 4 & 494,98 & 480,03 & 1 & 5 & 4 & 204.88 & 221,37 & -6 & 4 & 5 & 165,17 & 144,69 \\ \end{vmatrix} $	2	0	4	1497,25	1545,45	-2	5	4	1803,/1	2062,3		2	3	5	194,32	113,24
5 0 4 494.98 480.03 1 5 4 204.88 221.37 -6 4 5 165.17 144.69	1	0	4 1	333,21	18/19 15	-1	5	4 1	1213,20	1102,20		5 _7	Э Л	5 5	20,97 172 87	5/,// 127 34
	5	0	4	494.98	480.03	1	5	4	204.88	221.37		-6	4	5	165.17	144.69

Tabelle 39:	Einkristallmessung v	von α -Cd(OH)Br	(Fortsetzung)
-------------	----------------------	------------------------	---------------

h	k	1	F_{c}^{2}	F_0^2	h	k	1	F_{c}^{2}	F_0^2	h	k	1	F_{c}^{2}	F_0^2
-8	1	4	10,67	23,89	2	5	4	116,49	122,32	-5	4	5	112,72	105,22
-7	1	4	1000,88	1037,06	3	5	4	53,61	52,94	-4	4	5	563,42	498,78
-6	1	4	1078,62	1150,61	-6	6	4	249,46	189,86	-3	4	5	18,1	17,35
-5	1	4	19,12	19,3	-5	6	4	5,09	1,92	-2	4	5	804,01	809,13
-4	1	4	2934,33	3081,92	-4	6	4	1090,16	1101,89	-1	4	5	157,89	163,74
-3	1	4	8207,96	8790,73	-3	6	4	93,08	100,55	0	4	5	37,02	28,24
-2	1	4	592,55	679,65	-2	6	4	272,36	314,34	1	4	5	679,02	646,03
-1	1	4	807,36	867,27	-1	6	4	1154,12	1176,59	2	4	5	1,02	-5,96
0	1	4	4757,1	5234,97	0	6	4	62,71	51,92	3	4	5	122,82	107,41
1	1	4	97,42	153,81	1	6	4	411,29	466,79	-6	5	5	6,19	0,11
2	1	4	169,44	190,28	2	6	4	350,09	308,74	-5	5	5	2548,42	2139,21
3	1	4	718,43	747,66	-5	7	4	56,37	26,96	-4	5	5	1065,76	1052,63
4	1	4	172,19	190,67	-4	7	4	532,22	484,68	-3	5	5	140,56	174,01
5	1	4	93,28	99,03	-3	7	4	1847,7	2161,79	-2	5	5	1655,65	1705,75
-8	2	4	9,07	6,21	-2	7	4	21,68	35,12	-1	5	5	2423,36	2205,62
-7	2	4	36,19	22,44	-1	7	4	21,4	15,71	0	5	5	158,26	163,88
-6	2	4	108,49	98,31	0	7	4	1627,85	1607,31	1	5	5	85,9	77,08
-5	2	4	0,81	2,29	1	7	4	8,22	14,98	2	5	5	1312,29	1046,61
-4	2	4	450,22	465,86	2	7	4	163,26	108,43	-5	6	5	166,06	266,29
-3	2	4	51,41	58,23	-3	8	4	1323,39	1423,41	-4	6	5	1608,55	1698,2
-2	2	4	146,68	147,56	-2	8	4	1497,96	1416,11	-3	6	5	783	706,75
-1	2	4	482,43	493,81	-1	8	4	806,23	781,49	-2	6	5	470,2	367,38
0	2	4	19,29	26,29	0	8	4	1168,29	929,2	-1	6	5	3086,81	3186,59
1	2	4	207,03	223,65	-7	1	5	132,96	148,26	0	6	5	2514,24	2889,51
2	2	4	126,07	126,71	-6	1	5	96,56	88,8	1	6	5	490,18	424,39
3	2	4	117,76	110,35	-5	1	5	5039,72	5581,38	-4	7	5	761,5	694,47
4	2	4	44,59	37,91	-4	1	5	2527,02	2503,47	-3	7	5	1303,53	931,48
5	2	4	0,08	-22,55	-3	1	5	36,87	39,72	-2	7	5	443,8	459,62
-7	3	4	1193,89	1169,31	-2	1	5	3264,09	3493,29	-1	7	5	257,65	151,1
-6	3	4	1082,59	1112,05	-1	1	5	4552,78	4793,13	0	7	5	786,55	695,81
-5	3	4	249,68	253,17	0	1	5	62	69,45	-7	0	6	432,92	486,18
-4	3	4	2129,47	2145,85	1	1	5	325,4	360,7	-6	0	6	436,53	529,61
-3	3	4	7972,5	7400,23	2	1	5	2324,43	2487,51	-5	0	6	2615,93	2881,58
-2	3	4	30,15	30,54	3	1	5	1,13	-2,36	-4	0	6	10,35	20,41
-1	3	4	107,65	122,62	4	1	5	77,49	90,25	-3	0	6	10/2,55	1088,64
-2	0	6	9088,82	10165,4	-6	2	7	189,97	150,97	-1	6	6	92,37	67,78
-1	0	6	911,26	813,38	-5	2	7	94,41	120,8	-6	1	7	25,39	17,23
0	0	6	57,47	3/,/	-4	2	/	1233,52	1283,08	-5	1	/	1488,21	1562,79
1	0	6	3863,35	44/1,14	-3	2	7	16/4,12	1/08,/8	-4	1	7	3616,21	38/5,02
2	0	6	1552,99	1408,02	-2	2	7	55,45	41,09 567.94	-5	1	7	240,47	495 62
3	1	6	8,40 577 56	20,2 582 12	-1	2	7	009,74	2006.05	-2	1	7	490,38	465,05
-/	1	6	2008.07	1056.62	1	2	7	2040,79	2990,93	-1	1	7	2779,01	2950,5
-0	1	6	2008,07	3/1 51	-5	2	7	1203.05	1305 58	1	1	7	243,00	-7 5
-5	1	6	510.01	511 72	-5	2	7	2101 72	2171.62	1	1	/	2,87	-7,5
-4	1	6	4530 71	5026.10	-4	3	7	2101,73	1022.60					
-5	1	6	1880.84	1037 34	-5	3	7	971,52	840 56					
-1	1	6	268.63	280.89	-2	3	7	1248.93	1078.6					
0	1	6	200,03	200,02	0	3	7	382.91	285.63					
1	1	6	1021.42	1042 44	-4	4	7	68 52	56.17					
2	1	6	9 75	673	-3	4	7	128 74	108 18					
-7	2	6	45.55	50.86	-2	4	7	220.43	155.81					
-6	2	6	15.11	17.3	-1	4	7	4.87	-35.3					
-5	2	6	82,65	86,52	-4	0	8	28,83	41,24					
-4	2	6	135.38	125.18	-3	0	8	60.03	68.37					
-3	2	6	36,06	29,97	-2	0	8	1448,48	1250,76					
-2	2	6	142.5	148,75	-4	1	8	213.18	189.4					
-1	2	6	32,04	33,33	-3	1	8	1247,09	1070,05					
0	2	6	111,42	110,16	-2	1	8	1476,03	1479,17					
1	2	6	56,99	61,28	-3	2	8	49,51	50,29					
2	2	6	2	2,27	-3	4	6	838,01	690,01					
-6	3	6	2261,38	2358,93	-2	4	6	4592,37	3590,61					
-5	3	6	52,08	37,55	-1	4	6	760,66	536,67					
-4	3	6	99,28	92,22	0	4	6	170,29	116,01					
-3	3	6	4814,95	5541,29	1	4	6	2100,85	1944,62					
-2	3	6	1088,19	1087,84	-5	5	6	698,15	824,86					
-1	3	6	23,55	25,79	-4	5	6	961,68	997,17					
0	3	6	1970,43	2003,94	-3	5	6	1166,64	1057,56					
1	3	6	1079,5	984,17	-2	5	6	1316,31	1280,88					
2	3	6	144,18	154,25	-1	5	6	1179,56	1092,14					
-6	4	6	244,93	222,09	0	5	6	679,69	567,59					
-5	4	6	1295,62	1147,28	-3	6	6	99,62	74,66					
-4	4	6	46,92	34,18	-2	6	6	310,42	275,69					

Tabelle 40: Einkristallmessung von β -Cd(OH)I

h	k	1	F_{c}^{2}	F_0^2	h	k	1	F_{c}^{2}	F_0^2	1	h	k	1	F_{c}^{2}	F_0^2
2	0	0	14710,68	15445,07	2	4	1	7299,05	7389,19		9	2	2	3847,17	4153,8
4	0	0	179577,92	212981,45	3	4	1	671,76	684,45		10	2	2	635,84	751,38
6	0	0	13552,25	15154,2	4	4	1	6775,88	7929,4		1	3	2	46022,44	53377,73
8	0	0	6289,38	5630,13	5	4	1	21330,98	23037,38		2	3	2	16735,86	18361,81
2	1	0	21925,8	22424,06	6	4	1	12226,73	11228,88		3	3	2	189,24	183,15
4	1	0	18669,32	20792,9	7	4	1	63,26	75,41		4	3	2	10061,73	10609
6	1	0	20327,59	23076,58	8	4	1	825,66	739,64		5	3	2	23025,89	26353,45
8	1	0	9103,83	9956,38	9	4	1	11251,69	13397,91		6	3	2	13267,84	14360,22
10	1	0	8646,72	9781,42	10	4	1	1089,9	1151,4		7	3	2	7457,93	8068,57
0	2	0	3301,93	3217,69	1	5	1	22548,06	24834,61		8	3	2	5428,87	5484,69
2	2	0	13535,71	6980,86	2	5	1	9837,31	10501,68		9	3	2	256,58	165,49
4	2	0	11702,55	13950,78	3	5	1	11441,61	12174,1		10	3	2	5593,54	5242
6	2	0	23060,7	24798,35	4	5	1	3705,14	3425,17		0	4	2	22025,55	22354,71
8	2	0	14721,2	13879,05	5	5	1	8380,78	8810,71		1	4	2	0,72	-4,35
10	2	0	4468,92	4227,25	6	5	1	266,22	177,63		2	4	2	4,82	12,28
2	3	0	216039,81	259328,88	7	5	1	2459,7	2489,13		3	4	2	609,4	617,84
4	3	0	17146,33	19445,45	8	5	1	1192,88	1135,32		4	4	2	12018,81	12638,06
6	3	0	22117,39	24888,54	9	5	1	386,64	366,44		5	4	2	864,68	906,14
8	3	0	2915,23	3291,42	0	6	1	4272,57	4655,65		6	4	2	101,2	146,9
10	3	0	139,03	165,24	1	6	1	18082,65	17668,43		7	4	2	78,7	63,01
0	4	0	6150,84	6198,07	2	6	1	695,09	666,49		8	4	2	2983,88	3005,28
2	4	0	989,31	890,65	3	6	1	12943,03	14078,04		9	4	2	565,14	437,15
4	4	0	6278,24	6490,29	4	6	1	954,29	818,38		10	4	2	233,11	270,6
6	4	0	2327,07	2520,69	5	6	1	7997,81	9504,12		1	5	2	13228,78	14570,69
8	4	0	4073,37	3862,32	6	6	1	1254,68	1290,54		2	5	2	18099,03	19498,43
10	4	0	718,59	425,15	7	6	1	2009,99	1933,26		3	5	2	0,18	20,67
2	5	0	1886,93	2058,57	8	6	1	51,19	29,92		4	5	2	741,75	680,52
4	5	0	12830,02	12050	9	6	1	2691,67	2711,35		5	5	2	7399,56	7892,43
6	5	0	2293,75	1844,81	1	7	1	552,26	487,58		6	5	2	3705,21	3846,1
8	5	0	5402,52	5685,72	2	7	1	7009,25	7797,11		7	5	2	3708,57	3768,81
0	6	0	42113,74	49120,01	3	7	1	8188,48	8278,33		8	5	2	88,88	-1,55
2	6	0	3533,6	3510,09	4	7	1	5046,1	5056,58		9	5	2	48,47	-61,85
4	6	0	13044,37	13935,58	5	7	1	0,81	14,67		0	6	2	3,2	-3,63
6	6	0	6272,33	5937,73	6	7	1	19,17	-40,32		1	6	2	4142,26	4346,99
8	6	0	68,71	36,67	7	7	1	10566,17	12401,57		2	6	2	697,07	700,95
2	7	0	24,80	-0,17	8	/	1	2065,62	1988,49		3	0	2	13022,37	14145,41
4	7	0	80,10	07,35	1	ð	1	1801,30	2054,92		4	0	2	424,85	3/2,0/
0	7	0	19,51	240.28	1	0	1	192 57	166.01		5	6	2	1339,73	1042,95
0	0	0	75,74	240,38	2	0	1	162,37	100,01		0	6	2	1439,94	1510,00
2	0	0	9770,4	1104 56	3	0	1	522.49	526.07		0	6	2	1042,93	1240 72
4	0	0	1324,92	2720.08	4	0	1	3358.86	3007.01		0	6	2	2110.46	2377.05
4	8	0	2237,03	2129,98	6	8	1	357.48	313.76		1	7	2	2119,40	2577,05
2	9	0	2434,78	1055.69	7	8	1	1091 76	935 54		2	7	2	14.92	-0.73
4	9	0	2305.18	2108.08	1	9	1	6265.01	5511.16		3	7	2	42 18	-0,75
2	10	0	186.8	74 73	2	ģ	1	1353.85	1329.41		4	7	2	20.61	78.93
1	1	1	7801 53	7381.07	3	ģ	1	4083 29	4201.14		5	7	2	25,01	221.98
2	1	1	56092 47	60448.07	4	9	1	783 52	617.1		6	7	2	39 78	-1 49
3	1	1	4131.9	4584 71	5	9	1	2793.85	2426 55		7	7	2	10.84	48 59
4	1	1	24101.78	26262.75	1	10	1	662.47	505.24		8	7	2	34.43	76.81
5	1	1	5500.46	5746.44	2	10	1	437.51	410.08		Ő	8	2	681.97	618.99
6	1	1	377.72	396.46	0	0	2	59852.39	23704.32		1	8	2	1998.34	2058.67
7	1	1	9497.03	9942.03	1	0	2	32561.01	31811.07		2	8	2	359.54	366.98
8	1	1	6733.69	7219.04	2	õ	$\tilde{2}$	10107.2	11012.12		3	8	2	5624.56	6113.07
9	1	1	18.8	30.79	3	Õ	2	78283.05	81910.5		4	8	2	105	243.36
10	1	1	1676,99	1376,32	4	0	2	39124,09	43349,55		5	8	2	512,21	482,85
0	2	1	60326.22	77260.98	5	0	2	6057.37	6284.76		6	8	2	906.21	869.17
1	2	1	18534,25	19967,56	6	0	2	16924,28	17316,06		1	9	2	1732,07	1471,72
2	2	1	7855,05	7084,09	7	0	2	7875,55	8368,36		2	9	2	1510,78	1416,26
3	2	1	25762,94	27368,27	8	0	2	17298,06	19318,37		3	9	2	1,9	62,99
4	2	1	10288,88	10499,65	9	0	2	6671,01	6333,41		4	9	2	38,55	-63
5	2	1	268,48	237,73	1	1	2	7527,52	7369,51		5	9	2	1240,42	1209,18
6	2	1	10955,16	10881,13	2	1	2	101942,56	90410,69		1	10	2	54,89	166,73
7	2	1	2893,93	2958,08	3	1	2	857,43	985,92		1	1	3	97560,87	77892,11
8	2	1	415,84	383,99	4	1	2	132,34	156,24		2	1	3	5268,21	5652,46
9	2	1	43,78	23,02	5	1	2	4079	4497,12		3	1	3	4760,99	4999,4
10	2	1	768,18	809,81	6	1	2	23218,37	26515,93		4	1	3	981,18	992,63
1	3	1	19881,79	21384,66	7	1	2	4218,63	3834,81		5	1	3	34806,64	38919,1
2	3	1	2473,63	2440,5	8	1	2	819,52	740,39		6	1	3	99,23	97,09
3	3	1	14077,58	14809,06	9	1	2	15,83	4,18		7	1	3	4531,03	4636,32
4	3	1	1107,46	1139,41	10	1	2	3439,96	2967,51		8	1	3	278,38	294,58
5	3	1	4915,78	4752,92	0	2	2	118307,88	150578,67	ļ	9	1	3	351,52	398,59
6	3	1	37,72	79,67	1	2	2	4664,99	4743,57	1	0	2	3	11260,59	12866,07

Tabelle 40: Einkristallmessung von β -Cd(OH)I (Fortsetzung)

h	k	1	F_{c}^{2}	F_0^2	h	k	1	F_{c}^{2}	F_0^2	1	h	k	1	F_{c}^{2}	F_0^2
7	3	1	3811.43	3961.16	2	2	2	67.13	118.79		1	2	3	2620.81	2685.02
8	3	1	309.77	286.78	3	2	2	19018.9	19534.47		2	2	3	175.43	155.53
9	3	1	182.83	207.01	4	2	2	47960.52	44033.84		3	2	3	22576.43	22300.5
10	3	1	69.77	64.8	5	2	2	4661 29	4493.43		4	2	3	2928 39	22360,3
0	1	1	37885.61	43422.01	6	2	2	19.15	52.80		5	2	3	13697.96	13590 73
1	4	1	4552.84	4843.82	7	2	2	1923.01	1905 39		6	2	3	220.91	228 59
10	1	3	70.92	76.04	8	2	2	7016.15	6856.12		7	2	3	220,91	220,57
8	2	3	53 33	86 56	7	1	1	/010,15	-6.75		8	1	5	8083.68	9218 /2
0	2	3	0707 27	10266 11	8	1	4	148.4	205.02		0	1	5	1 1 1	/2/10,42
10	2	3	0.21	34.87	0	1	4	106.24	63.02		10	1	5	1,11	1632.67
10	2	2	1991 46	1009 99	9	1	4	2212.68	1702.04		10	2	5	24052.02	27074.22
2	2	2	551.21	526.02	10	2	4	125407.82	154069 44		1	2	5	24032,92	27074,32
2	2	2	10152	320,92	1	2	4	133497,63	134008,44		1	2	5	9200,43	9445,45
3	3	3	10152	10097,2	1	2	4	128/5,81	13525,64		2	2	Ş	9700,57	8364,6
4	3	3	24,42	45,37	2	2	4	1160,01	1062,96		3	2	S	6569,74	6030,85
5	3	3	52,41	87,25	3	2	4	19066,61	16991,88		4	2	5	2/46,8/	2534,7
6	3	3	91,34	93,06	4	2	4	50338,76	49410,52		5	2	5	2406,91	2214,72
7	3	3	8185,69	9108,29	5	2	4	1,21	8,59		6	2	5	15765,69	15013,72
8	3	3	0,72	31,39	6	2	4	861,4	818,31		7	2	5	702,69	684,71
9	3	3	61,74	157,11	7	2	4	2038,3	2092,59		8	2	5	1832,7	1838,47
10	3	3	3,83	-59,5	8	2	4	4724,23	4976,1		9	2	5	526,84	471,97
0	4	3	1169,8	1211,88	9	2	4	298,3	317,71		10	2	5	1753,36	1638,67
1	4	3	53095,8	61489,11	10	2	4	192,75	339,9		1	3	5	7169,57	7517,12
2	4	3	421,67	435,17	1	3	4	19893,91	22943,58		2	3	5	541,59	538,13
3	4	3	71003,66	67510,41	2	3	4	459,72	447,83		3	3	5	6967,68	6477,44
4	4	3	92,97	111,99	3	3	4	1,12	8,95		4	3	5	1620,65	1550,3
5	4	3	1429,14	1584,86	4	3	4	19523,69	19587,9		5	3	5	1798,53	1721,01
6	4	3	793,4	763,92	5	3	4	9462,51	9803,91		6	3	5	124,24	114,64
7	4	3	8569,44	8968,76	6	3	4	7982,16	8138,05		7	3	5	2787,67	2755,69
8	4	3	159,14	169,11	7	3	4	5199,14	5658,81		8	3	5	664,08	856,32
9	4	3	76,55	157,53	8	3	4	8882,57	9411,88		9	3	5	97,25	140,76
10	4	3	105.74	133.08	9	3	4	29.62	-8.42		10	3	5	300.87	235.71
1	5	3	18.67	31.65	10	3	4	6578.66	6821.73		0	4	5	50863.53	63927.42
2	5	3	3420.12	3324.63	0	4	4	25488.96	29281.83		1	4	5	5331.12	5692.55
3	5	3	9165.78	8975.54	1	4	4	2705.51	2718.58		2	4	5	7261.7	7506.96
4	5	3	34 23	28.91	2	4	4	11.01	18.43		3	4	5	856 38	836.69
5	5	3	555 38	486.87	3	4	4	2559.51	2346 77		4	4	5	11724.82	11121.9
6	5	3	610.24	603.46	4	4	4	12779	12911.82		5	4	5	8086.28	8361.07
7	5	3	14076.08	15714.16	5	4	4	375.58	401.28		6	4	5	12136.82	13862.04
0	5	2	14070,08	13/14,10	5	4	4	575,58	401,28		7	4	5	12130,82	13602,94
0	5	2	51.22	120.22	7	4	4	227.25	-0,34		0	4	5	137,93	133,42
9	5	2	31,33 704,97	130,22	/	4	4	327,55	408,75		0	4	5	287,05	407,44
0	0	3	/94,87	/10,/3	8	4	4	2505,45	2527,21		9	4	S	3/95,00	30/0,45
1	0	3	4527,62	4860,43	9	4	4	39,11	86,29		10	4	2	8/5,21	859,98
2	6	3	21,87	49,73	10	4	4	168,37	200,58		1	Ş	Ş	10517,68	11227,11
3	6	3	109,9	101,93	1	ິ	4	9634,81	10081,57		2	S	2	1561,47	1610,59
4	6	3	330,49	343,04	2	5	4	26343,75	26996,26		3	5	5	9514,97	9/53,88
5	6	3	12561,96	13930,34	3	5	4	317,61	293,74		4	5	5	6215,05	5703,24
6	6	3	26,03	-15,92	4	5	4	3286,31	3133,19		5	5	5	3209,59	3513,2
7	6	3	65,69	69,16	5	5	4	5049,64	5247,11		6	5	5	453,64	415,74
8	6	3	25,5	1,84	6	5	4	3411,04	3120,33		7	5	5	3990,05	3814,67
9	6	3	7066,09	7704,07	7	5	4	970,12	969,54		8	5	5	2898,72	2599,76
1	7	3	31827,63	36908,88	8	5	4	796,61	812,62		9	5	5	199,29	220,33
2	7	3	31,05	33,74	9	5	4	79,14	-102,36		0	6	5	1524,62	1584,98
3	7	3	8684,92	9067,21	0	6	4	2855,56	3412,78		1	6	5	8103,35	8494,92
4	7	3	366,66	404,8	1	6	4	2433,85	2366,97		2	6	5	949,21	952,24
5	7	3	14906,61	17667,82	2	6	4	1843,3	1698,5		3	6	5	4789,59	5228,08
6	7	3	78,91	115,48	3	6	4	6536,51	6307		4	6	5	67,07	77,49
7	7	3	288,69	287,1	4	6	4	70,52	109,8		5	6	5	5283,77	5031,85
8	7	3	198,33	201,89	5	6	4	629,21	519,46		6	6	5	1997,39	2165,34
0	8	3	979,39	904,28	6	6	4	3681,28	3602,75		7	6	5	838,19	715,52
1	8	3	2207,97	2312,67	7	6	4	752,04	717,2		8	6	5	498,25	417,99
2	8	3	0.27	7,19	8	6	4	1343.38	1329.69		1	7	5	2258.16	2314.36
3	8	3	223.43	263.86	1	7	4	47.94	61.49		2	7	5	13908.35	15847.96
4	8	3	527.44	507.35	2	7	4	79.5	79.77		3	7	5	5261.9	5427.26
5	8	3	5398.86	4744.99	3	7	4	95.88	92.14		4	7	5	4870.3	4894.93
6	8	3	1 78	15 84	4	7	4	2 91	-39.94		5	7	5	562 13	531 82
1	q	3	111 40	149.28	5	7	Å	14 32	9.07		6	, 7	5	661 75	7726
2	ģ	3	217 36	212 03	6	7	4	97 3	99.31		7	7	5	4464 55	5037 36
3	ģ	3	2919 37	2642.81	7	7	4	68 14	76.68		Ó	8	5	29.08	56 97
4	ý Q	2	2719,57	112	8	7		03,14	214 44		1	8	5	4326 10	4376 60
5	2	2	1 1 1	51 C	0	2 2	+ 1	7,20 2676 55	214,44		2	0	5	320,19	72/ 14
1	7 10	2	1,14	51,0 4170.25	1	0	-+ /	2070,33	2402,49		2	0	5	2625 16	204,10
0	0	5 1	++1/,93 2520-21	1520.07	2	0	4 1	121,34	702.05		1	0	ר ב	2023,10	0.24
1	0	4	2320,31	10022.49	2	ð	4	930,33	182,05	ł	4	ð	5	2220.11	2262.00
1	U	4	11888,86	10932,48	5	ð	4	2000,52	2892,06	I	3	ð	2	3229,11	3262,89
Tabelle 40: Einkristallmessung von β -Cd(OH)I (Fortsetzung)

h	k	1	F_{C}^{2}	F_0^2	h	k	1	F_{c}^{2}	F_0^2	1	h	k	1	F_{c}^{2}	F_0^2
2	0	4	17100,3	17131,16	4	8	4	474,29	538,66		6	8	5	967,71	1270,71
3	0	4	31659,61	33147,02	5	8	4	475,8	418,31		1	9	5	2377,86	2644,03
4	0	4	11490,16	12832,98	6	8	4	2195,52	1708,55		2	9	5	620,42	486,73
5	0	4	5344,04	5428,34	1	9	4	1419,22	978,95		3	9	5	2191,21	2308,64
6	0	4	28852,88	32061,63	2	9	4	2928,09	2398,21		4	9	5	1031,91	659,2
7	0	4	2727,41	2858,66	3	9	4	88,6	164,46		0	0	6	214643,36	133408,5
8	0	4	16066,02	18078,36	4	9	4	321	323,99		1	0	6	510,97	478,2
9	0	4	5335,3	5162,75	1	1	5	224,68	214,95		2	0	6	8585,09	8014,44
1	1	4	19376,59	16003,82	2	1	5	41705,76	36718,29		3	0	6	4595,19	4889,55
2	1	4	107666,7	92781,25	3	1	5	742,5	711,62		4	0	6	66987,5	75111,48
3	1	4	3891,69	3823,49	4	1	5	26660,73	26913,54		5	0	6	3521,34	4034,3
4	1	4	253,27	267,47	5	1	5	238,37	234,27		6	0	6	10558,45	12079,14
5	1	4	5948,7	6254,38	6	1	5	205,5	261,24		7	0	6	3/1,48	365,62
6	1	4	20788,88	23392,96	2	1	2	1390,79	1542,8		8	0	6	1976,31	1/8/,80
9	1	6	2020,3	2438,8	3	1	7	12,30 6016 21	23,03 6756 19		0	0	8	0/85,82	8434,54
2	1	6	13622.63	12612.82	5	1	7	11381.26	10004.16		0	0	0	2030 17	1785 77
2	1	6	3022,05	3663 42	6	1	7	11381,20	10904,10		1	1	8	1225.81	1043.64
1	1	6	10777.2	10839.7	7	1	7	6461.07	6564.47		2	1	8	23722.45	22010 80
5	1	6	2825 56	2561 11	8	1	7	1999.04	2075.68		3	1	8	2183 1	1838.93
6	1	6	12407 95	12863 36	9	1	7	64 21	38.28		4	1	8	900 72	905.66
7	1	6	448.63	396.37	10	1	7	606.24	675.51		5	1	8	1295.7	1243.66
8	1	6	5858.99	6383.86	0	2	7	19545.67	17913.75		6	1	8	8755.25	9994.51
9	1	6	90.55	76.17	1	2	7	21542.81	18464.24		7	1	8	5195.95	6111.43
10	1	6	5483.2	5709.81	2	2	7	1415.27	1226.69		8	1	8	1063.65	1117
0	2	6	1700,26	1813,71	3	2	7	30308,1	23866,14		9	1	8	2,27	-72,9
1	2	6	6967,37	6944,97	4	2	7	5136,51	4546,12		10	1	8	2030,32	2177,28
2	2	6	6905,64	5775,38	5	2	7	178,63	170,16		0	2	8	19282,46	16712,28
3	2	6	7634,18	6694,99	6	2	7	2125,97	2116,12		1	2	8	494,79	457,55
4	2	6	6013,39	5712,63	7	2	7	3451,96	3089,21		2	2	8	233,25	191,66
5	2	6	550,02	517,02	8	2	7	0,21	-20,76		3	2	8	7106,95	6089,07
6	2	6	13519,88	13202,59	9	2	7	223,1	418,16		4	2	8	11408,62	11346,26
7	2	6	932,24	921,9	10	2	7	74,65	122,65		5	2	8	5824,54	5615,98
8	2	6	8657,27	8773,54	1	3	7	8187,09	8093,47		6	2	8	831,12	764,22
9	2	6	23,04	39,26	2	3	7	2792,91	2486,31		7	2	8	730,72	622,78
10	2	6	2817,79	2374	3	3	7	4096,29	3468,01		8	2	8	3417,77	3324,29
1	3	6	2797,95	2737,24	4	3	7	108,51	87,42		9	2	8	4422,31	5088,68
2	3	6	84121,45	810/8,02	5	3	7	2816,54	2526,97		10	2	8	598,84	647,74
3	3	6	296,75	294,15	6	3	7	435,41	393		1	3	8	36217,35	35934,31
4	3	0	1615.02	1422.07	0	3	7	812,55	/91,17		2	3	ð	1066.02	1970.07
5	2	6	1015,03 8451.0	1432,07	8	3	7	4,02	1,49		3	3	8	1900,92	18/9,9/
7	3	6	2421,9	7696,02	10	3	7	90,51	61.84		5	3	0	18150 72	15276.66
8	3	6	2649.61	2147,37	0	4	7	3839 34	4575.07		6	3	8	3312.23	3199.88
9	3	6	0.13	58 47	1	4	7	82 82	114 79		7	3	8	2290.15	1827.64
10	3	6	1.63	36 59	2	4	7	2174.81	2181.61		8	3	8	211.86	215 39
0	4	6	5823.97	6448.76	3	4	7	7060.7	7079.55		9	3	8	315.63	172.99
1	4	6	1926.28	2052.18	4	4	7	224.79	172.75		0	4	8	8100.2	8275.19
2	4	6	704.91	678.32	5	4	7	10414.31	11851.8		1	4	8	106.83	79.35
3	4	6	1458,6	1246,18	6	4	7	4290,81	4165,85		2	4	8	80,84	19,51
4	4	6	5153,67	4510,19	7	4	7	750,12	947,48	1	3	4	8	104,67	75,26
5	4	6	619,34	548,75	8	4	7	903,69	1098,24	1	4	4	8	5113,34	4143,7
6	4	6	1766,51	1731,71	9	4	7	7770,8	7787,62	1	5	4	8	1161,43	1100,26
7	4	6	219,86	249,11	1	5	7	19655,47	21501,8	1	6	4	8	316,27	318,29
8	4	6	2988,94	3273,92	2	5	7	7495,87	7438,32	1	7	4	8	3,93	9,78
9	4	6	158,44	222,32	3	5	7	7727,35	7492,7		8	4	8	1696,69	1747,8
1	5	6	3415,72	3515,91	4	5	7	521,59	525,92	1	9	4	8	756,09	530,53
2	5	6	1444,72	1536,44	5	5	7	7861,84	7/07,98		1	5	8	6356,48	6633,95
3	5	6	347,79	383,37	6	5	7	1050,95	1047,62		2	5	8	2114,52	2162,3
4	5	0	14/4,59	0/5/,56	0	5	/	935,48	1112,33	1	5	5	8	11/,09	169,9
5	5	6	1/51,02	1/20,94	8	5	7	07,2	30,51		4	5	8	2052 12	05,18
7	5	6	70.25	134,09	0	5	7	204,25 2220 58	4202 27	1	6	5	0	1087 Q	1356 /6
8	5	6	3300.62	3640 12	1	6	7	7870 68	8606 12	1	7	5	8	3476 19	4263.06
9	5	6	52 18	-38 04	2	6	7	100 78	118.01	1	8	5	8	5470,18 77	74 64
Ó	6	6	19072 15	22835 73	3	6	7	7715 57	8909 83	1	0	6	8	395 72	524 62
1	6	6	462.13	488.66	4	6	7	1744 35	1582.53	1	1	6	8	3852.74	4054.11
2	6	6	2335.36	2352.83	5	6	7	2025.5	2023.36	1	2	6	8	1.82	13.82
3	6	6	1437,14	1362,36	6	6	7	121,19	77,73	1	3	6	8	10002,59	10177,45
4	6	6	5540,89	5999,79	7	6	7	1273,71	1233,34	1	4	6	8	294,52	277,69
5	6	6	250,83	284,82	8	6	7	125,06	64,53	1	5	6	8	547	556,99
6	6	6	4503,79	5420,54	1	7	7	412,15	351,86	l	6	6	8	4,19	-13,35
7	6	6	140,57	147,33	2	7	7	268,37	348,77]	7	6	8	1585,3	1383,46

Tabelle 40: Einkristallmessung vor	β -Cd(OH)I (Fortsetzung)
------------------------------------	--------------------------------

8 6 6 0.2 7.3.24 3 7 7 2897.34 2577.4 18 55.2 24 7 6 45.01 35.64 47.7 7 1865.25 2044.31 7 7 8 21.01 27.8 21.01 27.7 7 8 20.02 7 8 20.07 14.32 23.04 14.32 23.04 14.32 23.04 14.32 23.04 14.32 23.07 7 6 33.08 23.07 7	h	k	1	F_{c}^{2}	F_0^2	h	k	1	F_{c}^{2}	F_0^2		h	k	1	F_{c}^{2}	F_0^2
1 7 6 44,01 36,56 4 7	8	6	6	0,2	-73,24	3	7	7	2897,24	2577,01		8	6	8	136,58	67,89
2 7 6 290,91 278,95 6 7 7 099,68 874,67 2 7 8 807 992,22 4 7 6 9,4 4,21,11 7 7 091,71 766,18 4 7 8 00,77 14,32 547,47 7	1	7	6	45,01	36,56	4	7	7	1865,52	2044,51		1	7	8	34,53	23,54
3 7 6 0.63 4.7.67 7 291.43 366.44 3 7 8 8.97 992.2 5 7 6 19.58 88.41 0 8 7 201.28 254.74 5 7 8 24.36 110.35 6 0 18.88 20.86 1 8 7 407.44 407.47 0 8 8 40.14 43.47 7 0 6 6.356.80 20.33 8 7 107.66 418.84 7 3 8 8 42.165 448.17 8 6 167.07 165.35 3 7 137.50 131.14 19 8 135.75 108.14 19 8 135.75 108.14 19 9 8 237.67 108.16 10 9 8 135.75 108.14 19 9 114.75 118.27 1 9 114.27 14.14 142.75 1	2	7	6	290,91	278,95	5	7	7	699,68	874,57		2	7	8	216,4	210,62
4 7 6 9.4 4.2.11 7 7 7 60937.1 7656.18 4 7 8 0.07 7 6 133.88 238.47 10 8 7 230.28 237.47 16 7 8 123.94 11.83 7 240.23 247.14 143.75 0 8 6 6451.05 0 8 7 76.6 33.95 12.88 8 1421.05 143.72 2 8 6 6451.05 10.81.3 2 7 1375.62 1521.99 4 8 8 328.26 396.33 35.54 33.9 7 1407.09 1514.18 1 9 8 136.75 108.32 2 9 8 38.323.65 33.55.54 33.9 7 1407.09 1514.18 1 9 8 136.152.1 108.102.11 10.81.252.11 10.152.1 103.152.1 10.152.1 10.152.1 10.152.1 10.152.1 10.152.1 <td>3</td> <td>7</td> <td>6</td> <td>61,55</td> <td>47,67</td> <td>6</td> <td>7</td> <td>7</td> <td>291,43</td> <td>356,24</td> <td></td> <td>3</td> <td>7</td> <td>8</td> <td>8,97</td> <td>99,22</td>	3	7	6	61,55	47,67	6	7	7	291,43	356,24		3	7	8	8,97	99,22
5 7 6 19,88 18,47 0 8 7 2301,28 2547,471 5 7 8 24,36 110,35 7 7 6 33,96 21,46 2 8 7 17,6 37,37 0 8 8 94,21 148,75 148,75 1 8 6 148,43 137,42 4 8 7 107,6 37,37 0 8 8 309,93 22,52 24,5 3 8 6 165,63 6,97 7 17,77 151,418 1 9 8 28,99,93 239,53 239,53 239,53 239,53 239,53 29,6 350,55 291,03 2 0 8 557,11,13 1142,13 1142,13 1142,23 1 9 514,34,53 143,93 29,6 350,52 291,03 8 557,11,13 1142,13 1142,23 1143,33 1146,13,3 1144,144,39 114,77,2 272,72	4	7	6	9,4	42,11	7	7	7	6937,71	7656,18		4	7	8	0,07	-14,32
6 7 6 138.8 208.65 1 8 7 47.6 33.9 6 128.1 148.7 0 8 6 6545.03 6951.39 3 8 7 14009.66 488.63 1 8 8 1421.65 1484.72 2 8 6 607.86 607.83 607.93 5 8 7 147.66 807.12 1 8 8 8300.93 155.44 8 6 677.86 607.17 1 9 7 375.64 153.14 1 9 830.93 155.43 1 0 8 101.04 8 1537.13 11.13 14 9 2 11.82 2 8 8 330.92 2 11.82 11.82 1 9 11.82 14 9 12.82.1 444.33 1 9 2.93.43 14.84.7 14.82.33 11.82 14.82.3 14.84.7 14.84.7 14.	5	7	6	19,58	88,47	0	8	7	2301,28	2547,47		5	7	8	24,36	110,35
$ \begin{array}{ccccccccccccccccccccccccccccccccccc$	6	7	6	131,88	208,65	1	8	7	4672,43	4679,75		6	7	8	128,91	438,47
0 8 6 6434,71 137,82 4 8 7 147,95 488,83,1 1 8 8 5,56 228,8 8 5,56 228,4 2 8 6 301,43 703,34 5 8 7 147,27,7 3 8 8 500,90 155,44 4 8 6 1637,46 155,25,1 0 8 127,71 1 9 6 450,30 417,05 1 0 8 136,44 1563,34 1 1 9 18610,44 1552,74 141,49 4 8 157,71 133 1461,35 1 1 9 213,71 141,4 9 6 74,14 44,83 0 8 131,31 1461,33 1 1 9 213,73 142,42 243,31 1 1 9 213,42 244,11 133,43 1104,44,42 143,42,33 1 1<47,72	7	7	6	38,96	21,46	2	8	7	17,6	-37,9		0	8	8	94,21	148,75
1 8 0 144,4 8 7 1144,56 80/2/2 2 8 8 7,362 255. 8 6 678,88 600,17 1 9 7 1373,52 352,19 4 8 8 500,37 135,44 5 8 6 1070,7 165,53 3 9 7 1407,09 1514,18 1 9 8 136,65 386,6 6 1070,7 165,53 3 9 7 1407,09 1514,18 1 9 8 1155,27 1 142,35 3 9 6 305,42 448,33 0 8 111,13 1314,353,37 3 1 9 213,42 444,33 1 7 252,73,11 200,25 270,73 12 100 316,149 314 413,33 3 14 11 253,25 14,253 14,253 14,253 14,253,253 14,253,253,25 14,24,24	0	8	6	6545,03	6951,39	3	8	7	4069,96	4188,63		1	8	8	1421,65	1484,72
2 8 0 801,7 1 5 8 7 375,52 332,32 4 8 8 300,37 155,44 4 8 6 1620 1681,3 2 9 7 135,52 352,62 332,03 4 8 8 300,37 155,44 5 8 6 1507,46 1552,91 0 0 8 191,66,41 1563,34 1 1 9 8 27,71 142,73 9 6 350,5 291,03 2 0 8 111,13 48650,53 3 1 9 513,71 144,44 4 0 8 111,44,453,35 114,44,44,44,44,44 1 9 514,74 423,3 5 1 9 910,03 11074,01 1 7 2527,81 100,34 103,44,02 380,07 1 4 11 252,72 210,35 1 1 13,54,65 3 10<	1	8	6	148,47	137,82	4	8	7	1147,86	807,27		2	8	8	5,56	20,5
3 8 6 00,83 00,11 1 9 7 332,34 121,64 5 8 8 332,25 393,21 394,34 121,41 5 8 8 332,25 396,3 134,13 1 9 8 133,21 134,13 1 9 8 133,21 134,13 141,13 141,14 1 9 8 133,14 144,13 1 9 6 173,71 141,14 144,13 1 9 124,14 144,14	2	ð	0	801,45	709,34	5	8	7	18/2,11	1/29,7		3	8	ð	50.02	4249,41
a b 0 100,0 100,1 2 9 7 130,20 121,00 3 0 b 2 3 3 1 1 9 6 130,73 1081,22 0 6 1507,46 1552,91 0 0 8 191,651 1563,44 1 1 9 6 130,73 1081,22 2 9 6 350,5 291,03 2 0 8 111,13 48360,03 3 1 9 9 512,14 4443,443 3 8 571,113 48360,03 3 1 9 512,37 212,37 123,34 144,44 44,44 3 6 1 9 910,03 114,44 144,14 144,14 144,14 144,14 144,14 144,14 144,14 144,14 145,25,25,138,29 10 114,14 144,14 144,14 144,14 144,14 144,14 144,14 144,14 144,14 144,14 14	3	ð	0	0/8,88	000,17	1	9	7	3/33,02	1201.60		4	ð	8 0	50,95 228.26	155,54
1 3 9 1 1 1 9 8 1 1 9 8 1 1 9 8 1 1 9 8 1 1 9 8 1 1 9 8 1 1 1 9 8 1	4	ð	0	1620	165 52	2	9	7	1350,54	1291,09		5	8	ð	328,20 1126 75	390,3
	5	0	6	170,7	1552.01	5	9	0	10216.84	15622.40		1	9	0	1130,73	1081,02
$ \begin{array}{cccccccccccccccccccccccccccccccccccc$	1	o Q	6	1307,40	417.05	1	0	8	29556 12	13033,49		1	9	0	18610.84	142,75
$ \begin{array}{cccccccccccccccccccccccccccccccccccc$	2	9	6	350.5	291.03	2	0	8	119 35	111 27		2	1	9	5128.42	4443.93
$ \begin{array}{ccccccccccccccccccccccccccccccccccc$	3	9	6	74 14	44.83	3	0	8	55711.13	48365.05		3	1	ģ	259.37	279 37
$ \begin{array}{cccccccccccccccccccccccccccccccccccc$	4	9	6	1562 34	1414 99	4	0	8	11573 13	11461 33		4	1	9	5147.45	5185.48
$ \begin{array}{cccccccccccccccccccccccccccccccccccc$	1	í	7	22278.21	20250.14	5	Ő	8	405.74	429.3		5	1	9	9910.03	11074.61
$ \begin{array}{cccccccccccccccccccccccccccccccccccc$	2	1	7	9547.15	8692.64	6	Ő	8	531.48	574.01		6	1	9	5	-14.26
	7	1	9	2620.25	2760.75	1	2	10	3516.19	3186.97		8	3	11	477.72	472.24
$ \begin{array}{cccccccccccccccccccccccccccccccccccc$	8	1	9	1953,61	1669,89	2	2	10	1223,48	1181,93		0	4	11	25528,52	25138,29
	9	1	9	121,1	375,65	3	2	10	3881,02	3880,97		1	4	11	2379,73	2203,8
	0	2	9	11833,81	10019,36	4	2	10	14826,19	14651,92		2	4	11	2269,14	2350,68
	1	2	9	168,66	187,77	5	2	10	508,31	541,09		3	4	11	2320,73	2051,36
$ \begin{array}{ccccccccccccccccccccccccccccccccccc$	2	2	9	1210,65	1088,96	6	2	10	1653,06	1557,76		4	4	11	7506,65	6703,83
	3	2	9	5649,93	4953,8	7	2	10	584,44	609,75		5	4	11	612,52	504,46
	4	2	9	3143,17	3428,5	8	2	10	779,6	801,71		6	4	11	3989,77	3806,93
	5	2	9	5900,48	5704,82	9	2	10	74,69	46,7		7	4	11	385,6	432,43
$ \begin{array}{cccccccccccccccccccccccccccccccccccc$	6	2	9	1981,9	1768,76	1	3	10	144,79	127,2		8	4	11	0,97	77,14
	7	2	9	715,16	569,61	2	3	10	3579,43	3293,17		1	5	11	615,28	626,04
$ \begin{array}{cccccccccccccccccccccccccccccccccccc$	8	2	9	5,88	-6,94	3	3	10	1304,24	1109,51		2	5	11	769,06	787,48
$ \begin{bmatrix} 1 & 3 & 9 & 120,92 & 149,36 \\ 2 & 3 & 9 & 2804,52 & 2503,95 \\ 6 & 3 & 10 & 963,69 & 886,99 \\ 5 & 5 & 11 & 178,08 & 311,85 \\ 4 & 3 & 9 & 55,99 & 82,48 \\ 8 & 3 & 10 & 4754,95 & 4903,4 \\ 7 & 5 & 11 & 1562,28 & 1454,68 \\ 3 & 9 & 0,53 & 26,97 & 9 & 3 & 10 & 846 & 131,67 \\ 6 & 3 & 9 & 528,26 & 460,49 \\ 7 & 3 & 9 & 0,23 & 26,97 & 9 & 3 & 10 & 846 & 131,67 \\ 7 & 3 & 9 & 528,26 & 460,49 \\ 7 & 3 & 9 & 0,226,17 & 1969,55 & 1 & 4 & 10 & 663,35 & 669,52 \\ 8 & 3 & 9 & 0,04 & 90,7 & 2 & 4 & 10 & 33,17 & 43,2 \\ 3 & 9 & 0,04 & 90,7 & 2 & 4 & 10 & 33,17 & 43,2 \\ 3 & 9 & 0,04 & 90,7 & 2 & 4 & 10 & 33,17 & 43,2 \\ 3 & 9 & 0,04 & 90,7 & 2 & 4 & 10 & 405,48 & 611 & 157,76 & 231,78 \\ 8 & 3 & 9 & 0,04 & 90,7 & 2 & 4 & 10 & 238,67 & 227,82 \\ 6 & 4 & 9 & 2034,79 & 2123,48 & 4 & 4 & 10 & 4002,08 & 4005,19 \\ 5 & 4 & 9 & 12456,42 & 12799,04 \\ 5 & 4 & 9 & 21070,84 & 22245,08 & 7 & 4 & 10 & 131,01 & 124,04 & 2 & 7 & 11 & 878,12 & 1763,79 \\ 6 & 4 & 9 & 20170,84 & 22245,08 & 7 & 4 & 10 & 131,01 & 124,04 & 2 & 7 & 11 & 878,71 & 1763,79 \\ 6 & 4 & 9 & 3884,02 & 3483,43 & 2 & 5 & 10 & 11643,04 & 12939,53 & 5 & 7 & 11 & 7788,1 & 703,15 \\ 7 & 4 & 9 & 2853,53 & 3072,63 & 3 & 5 & 10 & 303,91 & 348,76 & 0 & 8 & 11 & 7,85 & 26,19 \\ 9 & 4 & 9 & 496,01 & 173,32 & 5 & 5 & 10 & 11643,04 & 12939,53 & 5 & 7 & 11 & 788,1 & 703,15 \\ 7 & 4 & 9 & 2853,53 & 3072,63 & 3 & 5 & 10 & 303,91 & 348,76 & 0 & 8 & 11 & 7,85 & 26,14 \\ 1 & 5 & 9 & 2,14 & 27,85 & 6 & 5 & 10 & 961,73 & 106,32 & 3 & 8 & 11 & 264,87 & 294,45 \\ 2 & 5 & 9 & 5365,96 & 6149,16 & 7 & 5 & 10 & 6,34 & 75,91 & 0 & 0 & 12 & 2873,97 & 33206,07 \\ 3 & 5 & 9 & 3863,24 & 340,43 & 0 & 6 & 10 & 4792,51 & 455,71 & 2 & 0 & 12 & 4472,97 & 1642,09 \\ 5 & 5 & 9 & 172,31 & 93,22 & 1 & 6 & 10 & 267,04 & 304,676 & 8 & 0 & 12 & 272,65 & 228,49 \\ 0 & 6 & 9 & 438,63 & 4775,86 & 5 & 7 & 10 & 0,77 & 223,78 & 3 & 0 & 12 & 246,47 & 256,17 \\ 7 & 9 & 1006,155 & 1326,122 & 6 & 7 & 10 & 30,73 & 105,33 & 9 & 0 & 12 & 4238,48 & 3102,13 \\ 6 & 6 & 9 & 1970,55 & 1247,58 & 5 & 7 & 10 & 0,77 & 23,78 & 3 & 0 & 12 & 266,15 & 273,93 \\ 7$	9	2	9	4317,56	4782,85	4	3	10	10586,33	9802,9		3	5	11	1738,71	1623,79
	1	3	9	120,92	149,36	5	3	10	277	256,23		4	5	11	2309,18	1946,35
	2	3	9	2804,52	2503,95	6	3	10	963,69	886,99		5	5	11	108,29	130,48
$ \begin{array}{cccccccccccccccccccccccccccccccccccc$	3	3	9	1846,69	1834,92	7	3	10	2596,76	2259,52		6	5	11	178,08	311,85
$ \begin{array}{cccccccccccccccccccccccccccccccccccc$	4	3	9	55,99	82,48	8	3	10	4754,95	4903,4		7	5	11	1562,28	1454,68
	5	3	9	0,53	26,97	9	3	10	8,46	131,0/		0	6	11	9,04	- 12,59
$ \begin{array}{cccccccccccccccccccccccccccccccccccc$	07	3	9	528,20	400,49	1	4	10	8204,01	600 52		1	6	11	880,01	933,73
$ \begin{array}{cccccccccccccccccccccccccccccccccccc$	0	2	9	2102,17	1909,33	2	4	10	22 17	099,32 42.2		2	6	11	498,23	422,33
$ \begin{array}{cccccccccccccccccccccccccccccccccccc$	0	3	2	16.54	90,7 4.07	2	4	10	605.44	43,2 651.8		1	6	11	157.76	293,32
$ \begin{array}{cccccccccccccccccccccccccccccccccccc$	ó	4	9	2034 79	2123.48	4	4	10	4092.08	4005 19		5	6	11	1222.08	1202.36
$ \begin{array}{cccccccccccccccccccccccccccccccccccc$	1	4	9	12456 42	12799.04	5	4	10	238.67	227 82		6	6	11	1262.25	1176 76
$ \begin{array}{cccccccccccccccccccccccccccccccccccc$	2	4	9	1830 31	1910.07	6	4	10	16 39	101.28		1	7	11	1771 44	1626.05
$ \begin{array}{cccccccccccccccccccccccccccccccccccc$	3	4	9	20170.84	22245.08	7	4	10	131.01	124.04		2	7	11	8312.39	8587.66
$ \begin{array}{cccccccccccccccccccccccccccccccccccc$	4	4	9	40,64	55,46	8	4	10	701,34	795,91		3	7	11	1106,21	1130,24
$ \begin{array}{cccccccccccccccccccccccccccccccccccc$	5	4	9	71,22	61,39	1	5	10	1934,27	1986,18		4	7	11	1788,71	1763,79
$ \begin{array}{cccccccccccccccccccccccccccccccccccc$	6	4	9	3884,02	3483,43	2	5	10	11643,04	12939,53		5	7	11	788,1	703,15
$ \begin{array}{cccccccccccccccccccccccccccccccccccc$	7	4	9	2853,53	3072,63	3	5	10	303,91	348,76		0	8	11	7,85	26,19
$ \begin{array}{cccccccccccccccccccccccccccccccccccc$	8	4	9	959,76	1060,16	4	5	10	2917,57	2566,36		1	8	11	690,57	765,41
$ \begin{array}{cccccccccccccccccccccccccccccccccccc$	9	4	9	180,01	173,32	5	5	10	1026,5	1036,25		2	8	11	152,18	246,24
$ \begin{array}{cccccccccccccccccccccccccccccccccccc$	1	5	9	2,14	27,85	6	5	10	961,73	1016,32		3	8	11	264,87	294,45
$ \begin{array}{cccccccccccccccccccccccccccccccccccc$	2	5	9	5365,96	6149,16	7	5	10	6,34	75,91		0	0	12	28973,97	33206,07
$ \begin{array}{cccccccccccccccccccccccccccccccccccc$	3	5	9	3623,67	3488,06	8	5	10	973,47	1150,78		1	0	12	40,88	23,04
$ \begin{array}{cccccccccccccccccccccccccccccccccccc$	4	5	9	498,42	430,43	0	6	10	4792,51	4553,71		2	0	12	1472,97	1642,09
$ \begin{array}{cccccccccccccccccccccccccccccccccccc$	5	5	9	172,31	93,22	1	6	10	20,28	68,08		3	0	12	3794,15	3245,13
$ \begin{array}{cccccccccccccccccccccccccccccccccccc$	6	5	9	757,68	801,49	2	6	10	1289,93	1419,09		4	0	12	10160,12	9548,49
$ \begin{array}{cccccccccccccccccccccccccccccccccccc$	7	5	9	5726,48	6195,07	3	6	10	365,7	318,78		5	0	12	5503,4	6575,06
$ \begin{array}{cccccccccccccccccccccccccccccccccccc$	8	5	9	88,51	19,81	4	6	10	695,23	606,83		6	0	12	2272,65	2284,99
$ \begin{array}{cccccccccccccccccccccccccccccccccccc$	0	6	9	4386,35	4//5,86	5	6	10	406,17	2046.76		/	0	12	462,04	434,42
$ \begin{array}{cccccccccccccccccccccccccccccccccccc$	1	0	9	/13,42	1025	07	0	10	2077,04	3040,/0		ð	0	12	200,15	2102.12
$ \begin{array}{cccccccccccccccccccccccccccccccccccc$	2	0	9	01,21	18,05	1	07	10	30,73	105,53		9	1	12	4238,48	5671 70
$\begin{array}{c ccccccccccccccccccccccccccccccccccc$	3	0	9	4,80	32,43 21 47 5 4	2	7	10	0,33	4/,13		2	1	12	4024,79	30/1,/9
$ \begin{array}{cccccccccccccccccccccccccccccccccccc$	4 5	0	9	1970,55	2147,54 3106.05	2	7	10	83,37 077	1/9,45		2	1	12	833,13 1732 72	888,02 1276 2
$ \begin{array}{cccccccccccccccccccccccccccccccccccc$	5	6	7 0	5204,9	50 05	7	7	10	2.06	-12 QQ		1	1	12	1200,20	1/25 20
$ \begin{array}{cccccccccccccccccccccccccccccccccccc$	7	6	フ 9	1 4 4 5	-58 50	5	7	10	2,00	-12,90 38 71		5	1	12	2138.91	1978 87
2 7 9 107 142,07 0 8 10 2367,47 2451,93 7 1 12 40,7 126,92 3 7 9 2327,59 2301,46 1 8 10 93,01 63,96 8 1 12 1045,82 1032,81 4 7 9 1665,78 1850,54 2 8 10 706,06 551,61 9 1 12 84,68 207,95	1	7	9	10061 55	13261 22	6	7	10	71 4	73 37		6	1	12	1648 56	1482 03
3 7 9 2327,59 2301,46 1 8 10 93,01 63,96 8 1 12 1045,82 1032,81 4 7 9 1665,78 1850,54 2 8 10 706,06 551,61 9 1 12 84,68 207,95	2	7	9	107	142 07	0	8	10	2367 47	2451 93		7	1	12	40 7	126.92
4 7 9 1665,78 1850,54 2 8 10 706,06 551,61 9 1 12 84,68 207.95	3	, 7	9	2327 59	2301.46	1	8	10	93.01	63.96		8	1	12	1045 82	1032.81
	4	7	9	1665,78	1850,54	2	8	10	706,06	551,61	İ	9	1	12	84,68	207,95

Tabelle 40: Einkristallmessung von β -Cd(OH)I (Fortsetzung)

h	k	1	F_{c}^{2}	F_0^2	h	k	1	F_{c}^{2}	F_0^2	1	h	k	1	F_{c}^{2}	F_0^2
5	7	9	5152,97	5206,61	3	8	10	385,23	354,05		0	2	12	0,91	9,82
6	7	9	347,31	407,9	4	8	10	442,06	276,85		1	2	12	4041,51	3774,63
0	8	9	1802,96	1663,13	1	1	11	1234,68	1010,86		2	2	12	1057,92	986,55
1	8	9	919,45	925,09	2	1	11	20207,7	20389,74		3	2	12	6087,8	5638,3
2	8	9	19,9	30,75	3	1	11	111,08	68,74		4	2	12	487,53	552,85
3	8	9	93,73	155,95	4	1	11	7972,28	7107,8		5	2	12	100,24	102,73
4	8	9	902,35	737,44	5	1	11	643,51	590,95		6	2	12	2425,92	2217,72
1	9	9	0,72	-2,66	6	1	11	527,36	457,68		7	2	12	948,53	860,55
0	0	10	6862,78	10653,83	7	1	11	35,99	58,06		8	2	12	1478,31	1456,13
1	0	10	470,94	409,1	8	1	11	2631,23	2640,91		1	3	12	1959,11	1803,17
2	0	10	7336,98	5583,54	9	1	11	16,18	38,31		2	3	12	13429,24	12433,35
3	0	10	460,88	426,71	0	2	11	11478,71	9441,69		3	3	12	914,87	1001,77
4	0	10	10,74	28,97	1	2	11	272,22	255,98		4	3	12	2359,65	2306,23
5	0	10	4552,29	3886,53	2	2	11	2807,56	2566,02		5	3	12	1714,33	1519,11
6	0	10	14622,12	15673,31	3	2	11	12,3	52,63		6	3	12	1413,58	1306,69
7	0	10	34,15	-10,99	4	2	11	1890,45	1791,6		7	3	12	4051,49	4907,99
8	0	10	4670,73	5086,77	5	2	11	1164,99	1065,24		8	3	12	651,24	819,2
9	0	10	2711,27	2944,74	6	2	11	5428,14	5693,29		0	4	12	497,59	559,57
1	1	10	3860,84	3873,42	7	2	11	2,15	55,61		1	4	12	577,31	654,75
2	1	10	28162,36	25880,85	8	2	11	567,4	531,73		2	4	12	106,94	138,65
3	1	10	1842,29	1722,79	9	2	11	684,76	621,11		3	4	12	738,64	736,98
4	1	10	769,01	701,19	1	3	11	467,55	428,24		4	4	12	595,06	642,72
5	1	10	1483,9	1381,73	2	3	11	18,48	-4,47		5	4	12	81,31	100,25
6	1	10	5321,9	6152,32	3	3	11	957,7	1055,8		6	4	12	298,95	219,3
7	1	10	362,31	385,33	4	3	11	823,01	800,63		7	4	12	160,35	144,23
8	1	10	28,37	19,97	5	3	11	102,88	108,05		1	5	12	3585,84	4211,09
9	1	10	73,43	58,57	6	3	11	339,71	268,09		2	5	12	473,29	454,14
0	2	10	39546,66	32436,24	7	3	11	718,64	730,88		3	5	12	279,78	278,29
4	5	12	1488,6	1381,94	7	1	14	1508,8	1421,49		1	1	16	284,66	343,22
5	5	12	2074	1808,44	8	1	14	287,33	302,17		2	1	16	2518,82	3210,39
6	5	12	166,31	210,22	0	2	14	56,98	70,62		3	1	16	408,84	531,16
7	5	12	177,27	187,12	1	2	14	50,2	-5,08		4	1	16	464,52	354,69
0	6	12	3824,6	4052,73	2	2	14	239,89	254,51		5	1	16	91,52	108,97
1	6	12	239,26	280,95	3	2	14	1361,13	1309,06		6	1	16	287,58	206,34
2	6	12	478,56	470,43	4	2	14	273,91	256,69		0	2	16	5014,78	6000,33
3	6	12	1468,58	1458,78	5	2	14	1675,97	1675,43		1	2	16	310,14	440,15
4	6	12	1142,65	1098,87	6	2	14	609,71	523,68		2	2	16	439,51	452,9
5	6	12	693,71	623,07	7	2	14	145,26	29,94		3	2	16	142,07	298,35
6	6	12	1003,83	913,55	1	3	14	9521,8	10053,34		4	2	16	1634,72	1517,97
1	7	12	4,11	26,84	2	3	14	4385,94	4471,63		5	2	16	316,92	360,94
2	7	12	33,54	110,57	3	3	14	986,61	990,29		6	2	16	845,77	766,67
3	7	12	5,82	4,77	4	3	14	409,57	396,82		1	3	16	297,12	405,94
4	7	12	3,22	-21,01	5	3	14	5076,34	4987,88		2	3	16	1584,17	1663,99
0	8	12	1454,57	1054,7	6	3	14	705,85	696,82		3	3	16	302,85	356,44
1	8	12	314,61	270,95	7	3	14	284,44	287,31		4	3	16	2934,41	3057,67
1	1	13	7841,72	9216,78	0	4	14	146,16	131,74		5	3	16	115,61	149,09
2	1	13	0,99	-24,56	1	4	14	15,26	26,03		0	4	16	542,71	965,77
3	1	13	11,48	35,19	2	4	14	23,68	10,66		1	4	16	112,04	192,72
4	1	13	301,88	272,33	3	4	14	24,99	-10,4		2	4	16	32,73	96,48
5	1	13	4914,37	4185,75	4	4	14	175,78	199,35	1	3	4	16	60,4	290,87
6	1	13	92,39	134,83	5	4	14	266,53	235,86	1	4	4	16	219,33	191,12
7	1	13	2995,38	2807,1	6	4	14	69,8	149,14	1	5	4	16	108,59	180,37
8	1	13	169,79	186,42	1	5	14	1360,73	1253,42	1	1	5	16	39,82	17,28
0	2	13	584,62	692,63	2	5	14	44,1	63,05	1	2	5	16	2364,43	2111,33
1	2	13	3899,75	3856,66	3	5	14	65,48	114,09	1	3	5	16	64,21	88,6
2	2	13	39,09	29,6	4	5	14	344,31	274,05	1	0	6	16	1395,05	953,74
3	2	13	8592,29	7953,14	5	5	14	943,9	610,76	1	1	6	16	34,96	-13,91
4	2	13	206,06	141,36	0	6	14	1201,96	1037,87		1	I	17	1481,69	1744,49
5	2	13	190,77	151,85	1	6	14	1285,52	1245,84	1	2	1	17	2480,79	3901,72
6	2	13	60,75	53,49	2	6	14	98,42	112,68	1	3	1	17	//,49	-15,38
1	2	13	1228,4	12/0,73	3	6	14	2950,52	2668,84	1	4	1	17	12/4,02	1397,42
8	2	13	4,17	6,72	4	6	14	428,12	402,97	1	5	1	17	853,94	970,65
	5	13	1053,79	155/,41		/	14	0,47	-129,97	1	0	2	17	1195,1	1109,4
2	5	13	800,40	859,11	2	/	14	0,07	-01,51	1		2	17	251,15	548,21
3	3	13	522,42	403,88		1	15	2243,87	2013,84	1	2	2	17	439,14	604,43
4	3	13	8,73	-46,92	2	1	15	2845,6	5188,59	1	3	2	17	/61,35	1023,12
5	3	15	/ 55,41	020,40	5	1	15	128,96	80,01	1	4	2	17	156,82	123,83
07	5	15	308,97	280,72	4	1	15	2819,59	2035,69	1) 1	2	17	118,86	62,99
0	3	15	34,/0 21.99	-30,04	5	1	15	1211,53	1025,93	1		3	17	0,05	54,4
ð	3	15	31,88	-1/4,5	07	1	15	0,03	-58,91	1	2	3	17	2,83	98,24
1	4	13	200,78	519,13		1	15	1//,95	0,05	1	5	3	17	0/,38	-2,00
1	4 1	13	392,17 134 57	323,19	1	2	15	2003,9	205 71	1	4	5 ⊿	17	151,84 3776 1	255,71
	+	13	134,37	1/2,23	1	4	13	200,03	205,71	1	0	4	1/	5770,1	3440,03

h	k	1	F_{c}^{2}	F_0^2	[h	k	1	F_{c}^{2}	F_0^2	h	k	1	F_{c}^{2}	F_0^2
3	4	13	4651,98	4849,96		2	2	15	688,87	686,28	1	4	17	779,41	639,26
4	4	13	367,82	286,4		3	2	15	913,14	980,65	2	4	17	364,58	373,84
5	4	13	2720,69	2169,02		4	2	15	1341,14	1303,13	3	4	17	1426,8	1614,48
6	4	13	380,6	309,47		5	2	15	273,79	386,1	1	5	17	115,23	39,74
7	4	13	632,26	721,9		6	2	15	1372,45	1403,89	2	5	17	38,25	-16,7
1	5	13	4272,92	4349,16		7	2	15	117,51	25,62	0	0	18	1603,33	2198,64
2	5	13	781,13	692,02		1	3	15	10,05	32,37	1	0	18	326,55	282,24
3	5	13	761,49	839,86		2	3	15	1087,37	1142,37	2	0	18	63,58	92,21
4	5	13	2,47	4,76		3	3	15	189,67	158,34	3	0	18	2018,37	2245,78
5	5	13	2229,56	1988,5		4	3	15	50,53	101,34	4	0	18	634,91	562,57
6	5	13	242,14	414,02		5	3	15	0,18	58,21	1	1	18	1251,25	1700,15
0	6	13	1383,44	1385,13		6	3	15	201,13	127,44	2	1	18	3,95	-22,88
1	6	13	1680,55	1417,44		0	4	15	1735,32	1675,47	3	1	18	291,2	296,7
2	6	13	1,46	111,02		1	4	15	1407,94	1332,79	4	1	18	64,01	53,84
3	6	13	2185,45	1920,34		2	4	15	990,29	880,95	0	2	18	8,86	71,93
4	6	13	838,36	920,91		3	4	15	2273,45	2444,38	1	2	18	1015,59	1321,82
5	6	13	170,64	324,66		4	4	15	125,85	193,85	2	2	18	47,23	16,09
1	7	13	952,15	889,35		5	4	15	15,56	49,76	3	2	18	1767,19	2112,65
2	7	13	284,39	295,25		6	4	15	2333,34	2262,38	4	2	18	7,59	32,26
3	7	13	363,15	228,45		1	5	15	56,4	-6,77	1	3	18	1255,47	1180,37
0	0	14	9006,42	10372,76		2	5	15	2274,64	2655,63	2	3	18	832,03	1163,68
1	0	14	8037,73	10188,58		3	5	15	121,94	211,72	3	3	18	41,05	-78,17
2	0	14	241,89	249,63		4	5	15	402,11	306,94	0	4	18	0,63	5,38
3	0	14	13792,71	13783,3		5	5	15	65,9	209,92	1	4	18	211,62	229,12
4	0	14	3717,58	3836,34		0	6	15	2065,5	1804,79	2	4	18	2,81	138,65
5	0	14	6,06	-0,98		1	6	15	88,06	159,37	1	1	19	1435,8	1698,13
6	0	14	342,15	402,3		2	6	15	50,04	101,97	2	1	19	112,32	138,17
7	0	14	2012,15	2111,33		3	6	15	0,78	-13,02	3	1	19	0,45	-26,58
8	0	14	256,67	-21,03		0	0	16	3117,1	3125,86	0	2	19	0,46	90,91
1	1	14	208,51	144,54		1	0	16	610,45	1077,45	1	2	19	446,47	603,34
2	1	14	386,56	432,41		2	0	16	1750,5	2167,25	2	2	19	29,74	111,6
3	1	14	544,8	591,67		3	0	16	361,7	526,73					
4	1	14	393,53	453,58		4	0	16	213,38	125,73					
5	1	14	243,92	177,88		5	0	16	444,99	480,4					
6	1	14	576,77	575,04		6	0	16	3983,53	3249,86					

 Tabelle 40: Einkristallmessung von β-Cd(OH)I (Fortsetzung)

Tabelle 41: Röntgenpulvermessung von α -/ β -Cd(OH)I ($\Box = \alpha$ -Cd(OH)I, $\blacksquare = \beta$ -Cd(OH)I)

h	k	1	d /Å	F_o^2	F _c ²	h	k	1	d /Å	F_o^2	F _c ²	Γ	h	k	1	d /Å	F_o^2	F _c ²
0	0	2	6,475	398500	388100	3	0	0	2,158	53890	51480		1	2	3	1,619	242	207
1	0	0	6,473	10530	10300	3	0	-2	2,157	31530	30010		0	0	8	1,619	203300	174300
1	1	0	4,888	5996	5803	2	2	3	2,146	564	682		4	0	0	1,618	3111	2697
1	0	2	4,887	172800	167800	1	1	-3	2,113	4914	2521		2	4	0	1,616	4535	4254
0	1	1	4,769	68	71	2	2	1	2,094	44180	37360		0	2	7	1,615	151900	145100
1	1	1	4,622	30190	30180	1	3	1	2,090	64	59		4	0	4	1,614	53860	52090
1	1	-1	4,448	1796	1978	1	3	1	2,090	82930	79300		4	2	1	1,610	47980	50110
1	1	2	3,931	31350	33370	1	0	6	2,073	780	807		2	1	7	1,607	73480	76190
0	2	0	3,729	6146	5261	3	1	0	2,073	81	84		2	3	-3	1,607	3306	3409
2	0	0	3,725	56440	47660	3	1	-2	2,072	10060	10420		1	1	-4	1,604	2067	2129
1	1	1	3,427	21350	17100	1	2	2	2,066	35	26		0	4	2	1,603	94660	97810
0	2	0	3,309	42630	11130	3	1	3	2,047	27510	25590		1	4	1	1,603	16950	17510
1	0	-2	3,275	1384	1001	0	2	5	2,040	137000	132700		2	1	-4	1,599	896	840
1	1	3	3,253	530700	513000	2	1	-3	2,026	23600	23640		3	3	2	1,598	1718	1509
2	1	0	3,246	92070	87220	2	1	5	2,025	238800	238700		0	4	2	1,598	17570	15080
0	0	4	3,237	37690	35980	1	3	2	2,011	191700	191000		0	3	3	1,590	5506	3650
2	0	0	3,237	1667	1597	2	3	-1	2,005	2950	3125		1	0	8	1,582	312900	251900
1	2	0	3,231	2038	2008	0	1	3	1,992	318	314		3	1	6	1,582	29430	23750
2	0	2	3,229	53160	52990	1	3	-2	1,980	10080	9079		4	1	0	1,581	9540	7780
0	2	1	3,206	237800	245400	1	1	6	1,978	61180	54730		1	2	7	1,578	162700	148000
0	2	1	3,196	46	46	2	3	0	1,971	7180	7307		3	2	5	1,576	45630	43680
2	1	1	3,149	261400	241400	3	0	4	1,970	178400	186200		4	2	2	1,574	207500	204700
0	0	2	3,101	39490	3/6/0	1	2	5	1,967	60320	63920		4	1	4	1,568	38	41
1	2	-1	3,094	49250	46820	2	2	4	1,966	2435	2547		1	4	2	1,56/	29	31
2	1	-1	3,088	39140	36040	3	2	1	1,963	95810	98000		4	2	-1	1,561	17150	16860
1	1	-2	2,998	13380	4954	3	2	-1	1,958	50	53		0	0	4	1,551	283	2066
1	0	4	2,969	93720	80240	0	3	2	1,940	9184	10870		2	4	-2	1,547	1705	5126
2	1	0	2,969	2875	2461	2	0	2	1,929	56	3/		0	4	3	1,545	4166	5185
0	2	2	2,947	539200	543700	1	3	3	1,900	6118	6145		4	2	-2	1,544	1696	1956
1	2	1	2,945	/5380	/6110	3	2	2	1,899	86070	86630		5	3	3	1,541	40310	43070

Tabelle 41: Röntgenpulvermessung von α -/ β -Cd(OH)I ($\Box = \alpha$ -Cd(OH)I, $\blacksquare = \beta$ -Cd(OI	(I(H
(Fortsetzung)	

	h	k	1	d/Å	F _o ²	F _c ²	h	k	1	d /Å	F_o^2	F _c ²	h	k	1
I	2	1	2	2,902	461000	462500	2	3	0	1,898	901700	909300	1	1	8
	0	1	2	2,864	7305	4710	1	2	-3	1,897	22610	22870	3	0	2
	2	0	-2	2,771	8059	4352	3	1	4	1,888	17900	19900	3	0	-4
I	1	2	2	2,740	17960	21610	2	3	1	1,878	11200	12750	4	1	-3
	1	1	4	2,709	109000	112200	2	1	2	1,868	1702	1487	2	3	5
	1	2	1	2,681	9604	14290	3	2	0	1,868	4124	3621	4	1	2
	0	2	3	2,626	35820	46800	2	0	6	1,867	47050	41370	2	2	2
l	2	1	-2	2,597	34	36	3	2	-2	1,867	3792	3358	4	0	-2
	2	1	3	2,594	22150	22660	0	4	0	1,864	38180	35120	3	2	4
	2	2	-1	2,510	26470	28100	4	0	0	1,862	796500	759500	3	3	-1
l	1	0	2	2,481	18590	17800	2	3	-2	1,850	5481	4507	1	4	1
I	1	2	3	2,477	12100	11860	2	2	-3	1,833	2822	676	4	1	-1
	2	2	0	2,474	63880	63600	2	3	2	1,822	92400	66740	3	2	1
	1	2	-2	2,461	3720	3566	0	2	3	1,808	230	200	4	1	3
l	2	2	0	2,444	2629	2455	0	2	6	1,808	22550	19710	3	2	-3
I	2	0	4	2,443	103900	96660	3	2	3	1,804	115500	109700	0	4	0
	2	2	1	2,430	32340	31270	2	1	6	1,797	106800	110800	4	1	-2
	2	1	1	2,397	6267	4120	3	1	1	1,794	4216	4208	1	3	-3
	0	2	2	2,384	4958	1835	3	1	-3	1,793	51	50	1	0	-4
	1	1	2	2,354	5221	646	4	1	0	1,793	98050	96150	0	4	1
l	1	3	0	2,321	17920	17620	1	4	0	1,792	9015	8804	1	3	5
I	3	0	2	2,318	322400	326500	4	0	2	1,790	152900	150100	2	3	4
I	0	2	4	2,314	716100	748100	2	2	5	1,789	47270	46510	2	0	-4
	2	2	2	2,311	9	10	0	4	1	1,785	10390	10120	3	3	1
l	0	3	1	2,307	1267	1297	4	1	1	1,776	108800	105200	2	4	-1
I	1	1	5	2,295	4097	4120	2	3	1	1,774	47	49	3	3	0
I	2	1	4	2,292	588700	591900	1	3	4	1,771	98710	110200	3	3	-2
I	3	1	1	2,288	14370	14280	1	4	-1	1,767	4036	4651	3	0	6
	1	3	-1	2,268	7113	3166	1	2	6	1,757	43760	41550	2	2	6
l	2	2	-2	2,224	2	1	1	3	2	1,756	6175	5889	4	2	0
I	1	2	4	2,210	65870	73890	1	1	3	1,747	13830	13260	1	4	-2
	3	1	-1	2,199	1661	1886	2	3	3	1,738	3442	2554			
	3	1	2	2,188	2612	2763	1	1	7	1,733	177600	138900			
	0	0	6	2.158	1778000	1706000	3	1	5	1.730	4198	3450			

Tabelle 42:	Röntgenpulvermessung vo	on HgPb ₂ O ₂ Br ₂
-------------	-------------------------	---

h	k	1	d /Å	F_o^2	F _c ²	h	k	1	d /Å	F_o^2	F _c ²
0	0	1	6,789	242600	244200	5	1	-3	1,931	336	399
2	0	-1	5,814	39650	38320	0	2	1	1,907	93680	113800
2	0	-2	3,989	246300	268200	2	2	-1	1,880	18050	24660
1	1	0	3,695	257600	268400	6	0	-1	1,878	54460	64830
1	1	-1	3,557	63600	68620	2	2	0	1,848	12730	238
0	0	2	3,395	375600	343000	3	1	-4	1,799	287800	291500
2	0	1	3,275	489900	420700	5	1	0	1,792	1424000	1460000
1	1	1	3,004	2614000	2559000	2	2	-2	1,779	185300	179000
4	0	-1	2,925	2764000	2791000	1	1	3	1,778	406600	391800
4	0	-2	2,907	94300	83450	6	0	-4	1,761	1450000	1305000
3	1	-1	2,810	104400	92390	2	0	3	1,740	15570	12110
1	1	-2	2,793	87910	72860	3	1	2	1,728	542000	492400
2	0	-3	2,678	1886000	1900000	0	2	2	1,715	180100	172700
3	1	-2	2,636	1990000	2006000	5	1	-4	1,714	211300	203000
3	1	0	2,559	294000	293700	2	2	1	1,699	206500	212200
4	0	0	2,509	102200	108600	0	0	4	1,697	683400	702800
4	0	-3	2,476	142400	181600	1	1	-4	1,674	743900	769100
2	0	2	2,293	1480000	1403000	6	0	0	1,673	484500	501400
1	1	2	2,283	51690	53110	4	2	-1	1,644	1331000	1338000
0	0	3	2,263	240100	283900	4	2	-2	1,641	57030	57500
3	1	-3	2,210	17850	29350	4	0	2	1,638	269600	272500
1	1	-3	2,128	468300	511200	4	0	-5	1,616	316900	322000
3	1	1	2,122	75140	82270	2	2	-3	1,596	996300	1039000
5	1	-2	2,045	4025	4376	7	1	-3	1,560	1245000	1248000
4	0	1	2,024	399600	444900	4	2	0	1,558	46340	47900
4	0	-4	1,995	50630	50640	5	1	1	1,557	52220	54780
6	0	-2	1,987	57780	58100	7	1	-2	1,555	73250	77720
0	2	0	1,987	2315000	2327000	4	2	-3	1,550	103000	110100
5	1	-1	1,986	247600	248400	6	0	-5	1,539	24480	25450
2	0	-4	1,963	53610	38770	2	0	-5	1,538	240200	250700
6	0	-3	1,938	186500	177100						

 F_c^2

12720

1 d/Å

-3 1,532

2 1,728

2 1,714

4 1,693

3 1,656

-3 1,655

0 1,655

1,654

1,643

1,641

1,637

1,637

1,636

1,629

1,629

0 1,629

6 1,626

0 1,623 -2 1,620

-1 1,689

1,538

1,531

1,697

1,679

8 1,539

-4 1,537

-1 1,675

1,656

-2 -3 1,649

1,638

-1 1,634 F_0^2

749

- [1] Wells, A. F.; "The Crystal Structure of Atacamite and the Crystal Chemistry of Cupric Compounds", Acta Crystallogr. **2** (1949), 175.
- Fleet, M E.; "The crystal structure of Paratacamite, Cu₂Cl(OH)₃", Acta Crystallogr. B31 (1975), 183.
- [3] Hawthorne, F. C.; "Refinement of the crystal structure of botallackite", Mineral. Magazine **49** (1985), 87.
- [4] Sokolova, E. V., Egorov-Tismenko, Y. K.; "Realization of the structural type of spinel in the structure of β -Cd₂(OH)₃Cl", Sov. Phys. Crystallogr. **35** (1990), 585.
- [5] de Wolf, P. M., Kortland, D.; "Crystal structure determination from an X-ray powder diffraction pattern of β -Mg₂(OH)₃Cl", Appl. Sci. Res. **B3** (1954), 400.
- [6] Oswald, H. R., Iitaka, Y., Locchi, S., Ludi, A.; "Die Kristallstrukturen von $Cu_2(OH)_3Br$ und $Cu_2(OH)_3I$ ", Helv. Chim. Acta **44** (1961), 359.
- [7] de Wolf, P. M.; "The Crystal Structure of $Co_2(OH)_3Cl$ ", Acta Crystallogr. **6** (1953), 359.
- [8] Volkova, L. M., Samarets, L. V., Polishchuk, S. A., Lantash, N. M.; "Crystal structures of zinc and cadmium hydroxyfluorides", Kristallografiya 23 (1978), 951.
- [9] Stahlhandske, C.; "Cadmium fluoride hydroxide", Acta Crystallogr. **B 35** (1979), 2184.
- [10] Stahlhandske, C.; "Refinement of mercury fluoride hydroxide", Acta Crystallogr. **B 35** (1979), 949.
- [11] Lutz, H. D., Beckenkamp, K., Kellersohn, T., Möller, H., Peter, S.;
 "Neutron and X-Ray Structure Determination of Laurionite-Type Pb{O(H,D)}X, with X = Cl, Br, and I, Hydrogen Bonds to Lead(II) Ions as a Hydrogen-Bond Acceptor", J. Solid State Chem. 124 (1996), 155.
- [12] Möller, H., Beckenkamp, K., Kellersohn, T., Lutz, H. D., Cockcroft, J. K.; "Bestimmung der Strukturen von Ba(OH)Cl, Ba(OD)Cl und Ba(OD)Br durch Röntgeneinkristall- und Neutronenpulver-Messungen", Z. Kristallogr. 209 (1994), 157.
- [13] Peter, S., Cockcroft, J. K., Roisnel, T., Lutz, H. D., "Distance limits of OH...Y hydrogenbonds (Y = Cl, Br, I) in solid hydroxides. Structure refinement of Laurionite-type Ba(OD)I, Sr(OD)I and Sr(OH)I by neutron and synchrotron X-ray powder diffraction", Acta Crystallogr. **B52** (1996), 423.
- [14] Peters, S., Lutz, H. D.; "Zur Kenntnis von Strontiumhydroxidchlorid und Strontiumhydroxidbromid – Darstellung, Kristallstruktur, IR- und Raman-Spektren", Z. anorg. allg. Chem. 624 (1998), 1067.
- [15] Christensen, A. N.; "Neutron Powder Diffraction Profile Refinement Studies on $Ca_{11.3}Al_{14}O_{32.3}$ and $CaClO(D_{0.88}H_{0.12})$ ", Acta Chem. Scand. A **41** (1987), 110.

- [16] Hoard, J. L., Grenko, J. D.; "The Crystal Structure of Cadmiumhydroxychloride, CdOHCl", Z. Kristallogr. **37** (1934), 110.
- [17] Forsberg, H.-E., Nowacki, W.; "On the Crystal Structure of β -ZnOHCl", Acta Chem. Scand. **13** (1959), 1049.
- [18] Locchi, S., Ludi, A., Iitaka, Y.; "Die Kristallstruktur von CoOHBr", Helv. Chim. Acta **45** (1962), 479.
- [19] Oswald, H. R., Feitknecht, W.; "Über die Hydroxidhalogenide Me(OH)Cl (Me = Mg, Ni, Co, Cu, Zn, Fe, Mn, Cd, Ca, Sn)", Helv. Chim. Acta 97 (1961), 847.
- [20] Effenberger, H.; "Verfeinerung der Kristallstruktur von Kupfer(II)hydroxidchlorid, Cu(OH)Cl", Monatshefte für Chemie **115** (1984), 725.
- [21] Voronova, A. A., Vainshtein, B. K.; "Electron-diffraction determination of the crystal structure of β -Cu(OH)Cl", Sov. Phys. Crystallogr. **18** (1973), 63.
- [22] Pauling, L., Hoard, J. L.; ",The Crystal Structure of Cadmium Chloride", Z. Kristallogr. 74 (1930), 546.
- [23] Bertrand, G., Dusausoy Y.; "Affinement de la structure de l'hydroxyde de cadmium", C. R. Acad. Sc. Paris **270** (1970), 612.
- [24] Walter-Levy, L., Groult, D.; "Contribution à l'étude des halogénures basiques de cadmium. II. Sur formation et les propriétés des bromures et iodures basiques de cadmium.", Bull. Soc. Chim. **4** (1971), 1221.
- [25] Rabenau, A., "Die Rolle der Hydrothermalsynthese in der präparativen Chemie", Angew. Chemie. **97** (1985), 1017.
- [26] Laudise, R. A.; "Hydrothermal Synthesis of Single Crystals", Prog. Inorg. Chem. 3 (1962), 1.
- [27] Hulliger, J.; "Chemie und Kristallzüchtung", Angew. Chem. **106** (1994), 151.
- [28] Atkins, P. W.; "Physical Chemistry", 4th Ed., Oxford University Press (1990).
- [29] Massa, W.; "Kristallstrukturbestimmung", 2. Aufl., Teubner (1996).
- [30] Informationen sind im Internet auf der Nonius-Homepage abrufbar, URL: www.nonius.nl/KappaCCD/manuals/techinfo/techinfo.html.
- [31] Otwinowski, Z., Minor, W.; DENZO, SCALEPACK, Methodes in Enzymology **276** (1997), 307.
- [32] XPREP, Reciprocal Space Exploration Version 4.0 for MS DOS, Siemens Analytical X-ray Inst. Inc. (1989).
- [33] Sheldrick, G. M.; SHELXS-97, Program for the Solution of Crystal Structures, Göttingen (1997).
- [34] Sheldrick, G. M.; SHELXL-97, Program for the Refinement of Crystal Structures, Göttingen (1997).
- [35] Yvon, K., Jeitschko, W., Parthé, E.; "LAZY-PULVERIX-Program to calculate theoretical X-ray and neutron diffraction powder patterns", J. Appl. Crystallogr. 10 (1973), 73.
- [36] Cerius² 2.0, BIOSYM/Molecular Simulations Inc. (1995).
- [37] Vissier, J. W.; "A Fully Automatic Program for Finding the Unit Cell from Powder Data", J. Appl. Cryst. **2** (1969), 89, ITO Version 12 (1986).

- [38] Werner, P. E., Eriksson, L., Westdahl, M. C.; "TREOR, a semiexhaustive trial-and-error powder indexing program for all symmetries", J. Appl. Cryst. 18 (1985), 367, Version TREOR90.
- [39] AXES, Version 1.9A, Mändar, H., Vajakas, T., Department of Physics, University of Tartu (1999).
- [40] PEAKFIT, Version 3.1.0; Jandel Scientific, AISN Software (1992).
- [41] Larson, A. C., von Dreele, R. B.; "General Structure Analysis System GSAS", Los Alamos National Laboratory, Los Alamos (1994).
- [42] Brockhouse, B. N.; "Resonant Scattering of Slow Neutrons", Can. J. Phys. **31** (1953), 432.
- [43] Informationen sind im Internet von der Homepage der "Neutron Scattering Group, Department of Nuclear Engineering, University of Illinois at Urbana-Champaign" abrufbar: URL: ne43.ne.uiuc.edu/n-scatter/
- [44] Schmitt, D., Ouladdiaf, B., "Absorption Correction for Annular Cylindric Samples in Powder Neutron Diffraction", J. Appl. Cryst. **31** (1998), 620.
- [45] Bacon, G. E.; "Neutron Diffraction", Claredon Press (1975).
- [46] URL: www.isis.rl.ac.uk/excitations/rotax/rotax.htm
- [47] URL: www.risoe.dk/External%20Authors/Bente%20Lebech/tas1tech.htm
- [48] WIN-NMR, Version 5.0, Bruker-Franzen Analytik GmbH.
- [49] Herzfeld, J., Berger, A. E.; "Sideband intensities in NMR spectra of sample spinning at magic angle", J. Chem. Phys. **73** (1980), 6021.
- [50] Eichele, K., Wasylishen, R. E.; HBA 1.2, Dalhousie University, Halifax, Canada (1996).
- [51] Eichele, K., Wasylishen, R. E.; WSOLIDS NMR Simulationpackage 1.17.4, Dalhousie University, Halifax, Canada (1997).
- [52] Jeffrey, K. R.; "Nuclear Magnetic relaxation in spin 1 systems", Bull. Magn. Reson. 3 (1980), 69.
- [53] Fukuschima, E., Röder, S. B.; "Experimental Pulse NMR. A nuts and bolts approach", Addison-Wesley (1981).
- [54] Greenfield, M. S., Ronemus, A. D., Vold, R. L., Vold, R. R.; "Deuterium Quadrupole-Echo NMR Spectroscopy. III. Practical Aspects of Lineshape Calculations for Multiaxes Rotational Processes", J. Magn. Reson. 72 (1987), 89.
- [55] Bohger, P.; "Amidolithiate des Rubidiums und schwingungsspektroskopische Untersuchung zum Bindungsverhalten des Amidions in Alkalimetallamiden", Dissertation Universität Dortmund (1997).
- [56] Persönliche Mitteilung von F. Haarmann.
- [57] SPECTRAMAX, Version 1.1d, Jobin-Yvon Optics&Spectroscopy (1995).
- [58] MATHEMATICA for Students; Version 3.0.1 for Macintosh, Wolfram Research, Inc. 1988-1997.
- [59] ATOMS; Version 4.0 for Macintosh by E. Dowty (1997).
- [60] MACMOLPLOT; Version 5.1.1 by B. Bode (1999).
- [61] Møller, C., Plesset, M. S.; "Approximation treatment for many-electron systems", Phys. Rev. **46** (1934), 618.

- [62] Informationen im Internet auf der Homepage "EMSL Gaussian Basis Set Order Form", URL: www.emsl.pnl.gov:2080/forms/basisform.html
- [63] Feller, D.; "The Role of Databases in Support of Computational Chemistry Calculations", J. Comput. Chem. **17** (1996), 1571.
- [64] GAMESS User's guide, Department of Chemistry, Iowa State University, Ames (1998).
- [65] Dobbs, K. D., Hehre, W. J.; "Extended Basis Sets for Second-Row Transition Metals", J. Comput. Chem. **8** (1987), 880.
- [66] Edmiston, C., Ruedenberg, K.; "Localized Atomic and Molecular Orbitals", Rev. Mod. Phys. **35** (1963), 457.
- [67] Savin, A., Nesper, R., Wengert, S., Fässler, T. F.; "Die Elektronenlokalisierungsfunktion", Angew. Chem. **109** (1997), 1892.
- [68] Schmidt, M. W., Baldridge, K. K., Boatz, J. A., Elbert, S. T., Gordon, M. S., Jensen, J. H., Koseki, S., Matsunaga, N., Nguyen, K. A., Su, S. J., Windus, T. L., Dupius, M., Montgomery, J. A.; "General Atomic and Molecular Electronic Structure System GAMESS", J. Comput. Chem. 14 (1993), 1347 und Bode, B.; GAMESS Version für PowerMacintosh.
- [69] Gaussian 94, Revision E.2; Frisch, M. J., Trucks, G. W., Schlegel, H. B., Gill, P. M. W., Johnson, B. G., Robb, M. A., Cheeseman, J. R., Keith, T., Petersson, G. A., Montgomery, J. A., Raghavachari, K., Al-Laham, M. A., Zakrzewski, V. G., Ortiz, J. V., Foresman, J. B., Cioslowski, J., Stefanov, B. B., Nanayakkara, A., Challacombe, M., Peng, C. Y., Ayala, P. Y., Chen, W., Wong, M. W., Andres, J. L., Replogle, E. S., Gomperts, R., Martin, R. L., Fox, D. J., Binkley, J. S., Defrees, D. J., Baker, J., Stewart, J. P., Head-Gordon, M., Gonzalez, C., Pople, J. A., Gaussian, Inc., Pittsburgh PA, 1995.
- [70] URL: www.msg.ameslab.gov
- [71] URL: www.gaussian.com
- [72] TOPMOD von: Silvi, B., Savin, A., Universite Pierre et Marie Curie, Paris (1998).
- [73] SCIAN von: Pepke, E., Murray, J., Lyons, J., Hwu, T.-Y., National Center for Supercomputing Applications at the University of Illinois at Urban-Champaign (1993).
- [74] Persönliche Mitteilung von H. D. Lutz, DGK Tagung Karlsruhe (1998).
- [75] Nye, J. F.; "Physical Properties of Crystals", Oxford University Press, London (1985).
- [76] Nolle, A.; "Isotropic and Anisotropic Nuclear Magnetic Shielding of ¹¹³Cd in Cadmiumhalides, Cadmiumchalkogenides and in Cadmiumcarbonate", Z. Naturforsch. 33a (1978), 666.
- [77] Stalhandske, C.; "Cadmium oxide chloride $Cd_3O_2Cl_2$ ", Cryst. Struct. Comm. **11** (1982), 1543.
- [78] Owrutsky, J. C., Rosenbaum, N. H., Tack, L. M., Saykally, R. J.; "The vibration-rotation spectrum of the hydroxide anion (OH)", J. Chem. Phys. 83 (1985), 5338.
- [79] Hermansson, K.; "Ab initio calculations of the fundamental OH frequency of bound OH⁻ ions", J. Chem. Phys. **95** (1991), 3578.

- [80] Lutz, H. D., Henning, J., Haeuseler, H.; "A new interpretation of the frequency shifting of the OH streching modes in solid hydroxides", J. Mol. Struct. 156 (1987), 143.
- [81] Lutz, H. D.; "Bonding and Structure of Water Molecules in Solid Hydrates. Correlation of Spectroscopic and Structural Data", Structure and Bonding **69** (1988), 97.
- [82] Lutz,H. D., Beckenkamp, K.; "OH streching frequencies of solid hydroxides – correlation with structural and bonding data", J. Mol. Struct. 270 (1992), 393.
- [83] Tycko, R.; "Nuclear Magnetic Resonance Probes of Molecular Dynamics", Kluwer Academic, Dordrecht (1994).
- [84] Stewart, J. J. P.; "Optimization of parameters for semiempirical methods I. Method", J. Comp. Chem. **10** (1989), 209.
- [85] Stewart, J. J. P.; "Optimization of parameters for semiempirical methods II. Application", J. Comp. Chem. **10** (1989), 221.
- [86] Stewart, J. J. P.; "Optimization of parameters for semiempirical methods III. Extention of PM3 to Be, Mg, Zn, Ga, Ge, Ar, Se, Cd, In, Sn, Sb, Te, Hg, Tl, Pb, Bi", J. Comp. Chem. **12** (1991), 320.
- [87] Stevens, W. J., Basch, H., Krauss, M.; "Compact effective potentials and efficient shared-exponent basis sets for the first- and second-row atoms", J. Chem. Phys. 81 (1984), 6026.
- [88] Stevens, W. J., Krauss, M., Basch, H., Jasien, P. G.; "Relativistic compact effective potentials and efficient, shared-exponent basis sets for the third-, forth-, and fifth-row atoms", Can. J. Chem. **70** (1992), 612.
- [89] Binkley, J. S., Pople, J. A., Hehre, W. J.; "Small Split-Valence Basis Sets for First-Row Elements", J. Am. Chem. Soc. 102 (1980), 939.
- [90] Gordon, M. S., Binkley, J. S., Pople, J. A., Pietro, W. J., Hehre, W. J.; "Small Split-Valence Basis Sets for Second-Row Elements", J. Am. Chem. Soc. 104 (1982), 2797.
- [91] Ditchfield, R, Hehre, W. J., Pople, P. A.; "Self-consistent molecularorbital methods. IX. An extended Gaussian-type basis for molecularorbital studies of organic molecules.", J. Chem. Phys. **54** (1971), 724.
- [92] Ditchfield, R, Hehre, W. J., Pople, P. A.; "Self-consistent molecularorbital methods. XII. Further extensions of Gaussian-type basis sets for use in molecular-orbital studies of organic molecules.", J. Chem. Phys. 56 (1972), 2257.
- [93] Krishnan, R., Binkley, J. S., Seeger, R., Pople, J. A., "A Basis Set for Correlated Wave Functions", J. Chem. Phys. 72 (1980), 650.
- [94] Schmidtke, H.-H.; "Quantenchemie", VCH, Weinheim (1994).
- [95] Andrae, D., Häußermann, U., Dolg, M., Stoll, H., Preuß, H.; "Energyadjusted ab initio pseudopotentials for the second and third row transition elements", Theor. Chim. Acta **77** (1990), 123.
- [96] Fässler, T. F., Savin, A.; " Chemische Bindung anschaulich: Die Elektronen-Lokalisierungs-Funktion", Chemie in unserer Zeit 3 (1997), 110.

- [97] Steiner, T.; "Hydrogen-Bond Distances to Halide Ions in Organic and Organometallic Structures: Up-to-date Database Study", Acta Cryst. **B54** (1998), 456.
- [98] JCPDS; International Centre for Diffraction Data (ICDD), PDF-2 Database Sets 1-47, Pennsylvania, Version PCPDF WIN 1.3.0 (1997).
- [99] Merlino, S., Pasero, M., Perchiazzi, N.; "Crystal structure of paralaurionite and its OD relationships with laurionite", Mineralogical Magazine 57 (1993), 323.
- [100] Huyee, J. E.; "Anorganische Chemie. Prinzipien von Struktur und Reaktivität", de Gruyter Berlin (1988).
- [101] Falvello, L. R.; "Jahn-Teller effects in solid-state co-ordination chemistry", J. Chem. Soc. Dalton Trans. (1997), 4463.
- [102] Shannon, R. D.; "Revised Effective Ionic Radii and Systematic Studies of Interatomic Distances in Halides and Chalcogenides", Acta Crystallogr. A 32 (1976), 751.
- [103] Müller, U.; "Anorganische Strukturchemie", Teubner Stuttgart (1991).
- [104] Lutz, H. D., Schmidt, M., Weckler, B.; "Infrared and Raman Studies on Calcium, Zinc and Cadmium Hydroxide Halides Ca $\{O(H,D)\}Cl$, Cd $\{O(H,D)\}Cl$, Zn $\{O(H,D)\}F$ and β -Zn $\{O(H,D)\}Cl$ ", J. Raman Spectrosc. **24** (1993), 797.
- [105] Kaupp, M., Malkina, O. L.; "Density functional analysis of ¹³C and ¹H chemical shifts and bonding in mercurimethanes and organomercury hydrides: The role of scalar relativistic, spin-orbit, and substitutent effects", J. Chem. Phys. **108** (1998), 3648.
- [106] Malkina, O. L., Schimmelpfennig, B., Kaupp, M., Hess, B. A., Chandra, P., Wahlgren U., Malkin V. G.; "Spin-orbit corrections to NMR shielding constants from density functional theory. How important are the twoelectron terms?", Chem. Phys. Lett. **296** (1998), 93.
- [107] Kaupp, M., Malkina, O. L., Malkin, V. G., Pyykkö, P.; "How Do Spin-Orbit Induced Heavy-Atom Effects on NMRE Chemical Shifts Work? Validation of a simple Analogy to Spin-Spin Coupling by DFT Calculations on some Iodo Compounds", Chemistry - European Journal 4 (1998), 118.
- [108] Kaneko, H., Hada, M., Nakajima, T., Nakatsuji, H.; "Spin-orbit effect on the magnetic shielding constant using the ab initio UHF method: tin tetrahalides", Chem. Phys. Lett. 261 (1996), 1.
- [109] Wells, A. F.; "Structural Inorganic Chemistry", 5th Ed. Clarendon Press, Oxford (1984).
- [110] International Tables of Crystallography, **Vol A:** Hahn, T., Riedel, D. ; 3rd Ed. Dordrecht (1993).
- [111] Ribar, B., Matcovic, B., Sljukic, M., Gabela, F.; "Die Kristallstruktur von Hg(OH)NO₃", Z. Kristallogr. **134** (1971), 311.
- [112] Aurivillius, K.; ,, The crystal structure of Mercury(II)oxide Studied by X-Ray and Neutron Diffraction Methods", Acta Chem. Scand. 10 (1956), 852.

- [113] Weiss, A., Lyng, S., Weiss, A.; "Zur Kenntnis von basischem Quecksilberchlorat und basischem Quecksilberbromat", Z. Naturforschg. 15 b (1960), 678.
- [114] Grdenic, D.; "The Structural Chemistry of Mercury", Quart. Rev. 19 (1965), 303.
- [115] Dean, P. A. W.; "The Coordination Chemistry of the Mercuric Halides", Progr. Inorg. Chem. **24** (1978), 109.
- [116] Aurivillius, K.; "An X-ray diffraction structure determination of Hg_3OCl_4 ", Arkiv Kemi **22** (1964), 537 und "A neutron diffraction structure determination of Hg_3OCl_4 ", Arkiv Kemi **22** (1964), 517.
- [117] Weiss, A., Nagorsen, G., Weiss, A.; "Die Kristallstruktur des Trichlortriquecksilber(II)-oxoniumchlorids", Z. anorg. allg. Chemie 274 (1953), 151.
- [118] Aurivillius, K, Stalhandske, C.; ,, The Crystal Structure of Hg₃O₂Cl₂, a Compound with Three-Coordinated Mercury(II)", Acta Cryst. B30 (1974), 1907.
- [119] Aurivillius, K., Stalhandske, C.; "The Crystal Structure of $Hg_6O_4Cl_4$ ", Acta Cryst. **B34** (1978), 79.
- [120] Neumann, M. A., Petersen, D. R., Lo, G. Y. S.; "Crystal Structure of a second modification of the mercury oxychloride Hg₃O₂Cl₂", J. Cryst. Mol. Struct. 6 (1976), 177.
- [121] Hawthorne, F. C., Cooper, M., Gupta, P. K. S.; "The crystal structure of pinchite, Hg₅Cl₂O₄", American Mineralogist **79** (1994), 1199.
- [122] Aurivillius, K.; "Least-squares refinement of the crystal structure of Hg(OHg)₄Br₂", Arkiv Kemie 28 (1967), 279.
- [123] Aurivillius, K.; "Least-Squares Refinement of the Crystal Structures of Orthorhombic HgO and of Hg₂O₂NaI", Acta Chem. Scand. 18 (1964), 1305.
- [124] Harrison, W. T. A., Liu, L., Jacobson, A. J., Vogt, T.; "SrHg₂O₂Cl₂, the First Strontium Mercury Oxychloride. Crystal structure Determination by ab Initio Powder Methods", Inorg. Chem. **37** (1998), 834.
- [125] Keller, H.-L., Langer, R.; "HgPb₂O₂Cl₂, ein "perforiertes" Blei(II)-oxid", Z. anorg. allgem. Chem. 620 (1994), 977.
- [126] Dehnicke, K.; "Synthesen von Oxydhalogeniden", Angew. Chem. 1 (1965), 22.
- [127] International Tables of Crystallography, **Vol A:** Hahn, T., Riedel, D.; 3rd Ed. Dordrecht (1993).
- Bowmaker, G. H., Harris, R. K., Oh, S.-W.; "Solid-State NMR spectroscopy of mercury compounds", Coord. Chem. Rev. 167 (1997), 49.
- [129] Neue, G., Dybowski, C., Smith, M. L., Hepp., M. A., Perry, D. L.; ,,Determination of ²⁰⁷Pb²⁺ Chemical Shift Tensors from Precise Powder Lineshape Analysis", Solid State Nucl. Magn. Reson. 6 (1996), 241.
- [130] Duchateau, M.; "Strukturchemische und Feststoff-NMR-Untersuchungen an ternären und quaternären Blei(II)- und Palladium(II)-halogeniden", Dissertation, Universität Dortmund (1994).

- [131] Dybowski, C., Smith, M. L., Hepp, M. A., Gaffney, E. J., Neue, G., Perry, D. L.; "²⁰⁷Pb NMR Chemical-Shift Tensors of the Lead(II) Halides and the Lead(II) Hydroxyhalides", Appl. Spectrosc. **52** (1998), 426.
- [132] Ullmann, H.; "Strukturchemische und MAS-NMR-spektroskopische Untersuchungen mit binären, ternären und quaternären Blei(II)-halogeniden", Dissertation, Universität Dortmund (1997).
- [133] Logan, M., El-Dewik, A., Howe, R., Singh, N., van Gorkom, L. C. M., Hook, J. M.; "Solid-State MAS ²⁰⁷Pb NMR of Lead Compounds", Bull. Magn. Reson. 17 (1995), 186.
- [134] Sillen, L. G.; ", X-ray studies on BiOCl, BiOBr and BiOI", Sven. Kem. Tidskr. 53 (1941), 39.
- [135] Schrödinger, E.; "Quantisierung als Eigenwertproblem I", Ann. Phys. **79** (1926), 361.
- [136] Schrödinger, E.; "Quantisierung als Eigenwertproblem II", Ann. Phys. **79** (1926), 489.
- [137] Schrödinger, E.; "Quantisierung als Eigenwertproblem III", Ann. Phys. 80 (1926), 437.
- [138] Schrödinger, E.; "Quantisierung als Eigenwertproblem IV", Ann. Phys. 81 (1926), 109.
- [139] Pilar, F. L.; "Elementary Quantum Chemistry", 2nd Edition McGraw-Hill (1990).
- [140] Scherz, U.; "Quantenmechanik. Eine Einführung mit Anwendungen auf Atome, Moleküle und Festkörper", Teubner Stuttgart (1999).
- [141] Primas, H., Müller-Herold, U.; "Elementare Quantenchemie", Teubner, Stuttgart (1990).
- [142] Kutzelnigg, W.; "Einführung in die Theoretische Chemie", Bd. 1, VCH, Weinheim (1992).
- [143] Dirac, P. A. M.; "Quantum Theory of the Electron I.", Proc. Roy. Soc. (London) A117 (1928), 610.
- [144] Dirac, P. A. M.; "Quantum Theory of the Electron II.", Proc. Roy. Soc. (London) A 118 (1928), 315.
- [145] Dirac, P. A. M.; "Quantummechanics of many-electron systems", Proc. Roy. Soc. (London), A129 (1929), 714.
- [146] Born, M., Oppenheimer, J. R.; "Zur Quantentheorie der Molekeln", Ann. Phys. **84** (1927), 457.
- [147] Slater, J. C.; "The Theory of Complex Spectra", Phys. Rev. **34** (1929), 1293.
- [148] Pauli, W.; "The relation between the completion of the electron groups of the atom and the complex structure of the spectra", Z. Physik **31** (1925), 765.
- [149] Pauli, W.; "The connection between spin and statistics", Phys. Rev. **58** (1940), 716.
- [150] Hartree, D. R.; "The wave mechanics of an atom with a non-coulomb central field. I. Theory and methods", Proc. Cambridge Phil. Soc. 24 (1928), 89.
- [151] Fock, V.; "Näherungsmethode zur Lösung des quantenmechanischen Mehrkörperproblems", Z. Physik 61 (1930), 126.

- [152] Roothaan, C. C. J.; "New Developments in Molecular-Orbital Theory", Rev. Mod. Phys. 23 (1951), 69.
- [153] Shavitt, I.; "The history and evolution of configuration interaction", Molec. Phys. 94 (1998), 3.
- [154] Lindgren, I.; "Electron correlation and quantum electrodynamics", Molec. Phys. **94** (1998), 19.
- [155] Hoffmann, R.; "Die Begegnung von Chemie und Physik im Festkörper", Angew. Chem. 99 (1987), 871 und "Solids and Surfaces. A Chemist`s View of Bonding in Extended Structures", VCH, Weinheim (1988).
- [156] Kunz, R. W.; "Molecular Modelling für Anwender", Teubner, Stuttgart (1991).
- [157] Klapötke, T. M., Schulz, A.; "Quantenmechanische Methoden in der Hauptgruppenchemie", Spektrum Akademischer Verlag (1996).
- [158] Pyykkö, P.; "Relativistic Effects in Structural Chemistry", Chem. Rev. 88 (1988), 563.
- [159] Gillispie, R. J., Nyholm, R. S.; "Inorganic Stereochemistry", Quart. Rev. Chem. Soc. London 11 (1957), 339.
- [160] Lennard-Jones, J. E., Pople, J. A.; "The molecular-orbital theory of chemical valency. IX. The interaction of paired electrons in chemical bonds", Proc. Roy. Soc. (London) A210 (1951), 190.
- [161] Becke, A. D., Edgecombe, N. E.; "A simple measure of electron localization in atomic and molecular systems", J. Chem. Phys. 92 (1990), 5397.
- [162] Slichter, C.P.; "Pinciples of Magnetic Resonance", Harper & Row (1963).
- [163] Gerstein, B.C., Dybowski, C.R.; "Transient Techniques in NMR of Solids", Academic Press (1985).
- [164] Fyfe, C. A.; "Solid State NMR for Chemists", C.F.C. Press (1983).
- [165] Neue, G.; Vorlesungsskript "Festkörper-NMR-Spektroskopie", Universität Dortmund Wintersemester 1995/96.
- [166] Ramsey, N.F.; "Magnetic Shielding of Nuclei in Molecules", Phys. Rev. 78 (1950), 699.
- [167] Ramsey, N. F.; "The Internal Diamagnetic Field Correction in Measurements of the Proton Magnetic Moment", Phys. Rev. 77 (1950), 567.
- [168] van Vleck, J.H.; "The Theory of Electric and Magnetic Susceptibilities", Oxford Univ. Press (1932).
- [169] de Dios, A. C., Oldfield, E.; " Recent progress in understanding chemical shifts", Solid State Nucl. Magn. Reson. **6** (1996), 101.
- [170] Mauri, F., Pfrommer, B. G., Louie, S. G.; "Ab Initio Theory of NMR Chemical Shifts in Solids and Liquids", Phys. Rev. Lett. **77** (1996), 5300.
- [171] Lipscomb, W. N.; "The Chemical Shift and Other Second-Order Magnetic and Electric Properties of Small Molecules", Adv. Magn. Reson. 2 (1966), 137.
- [172] Musher, J. I.; "Theory of the Chemical Shift", Adv. Magn. Reson. 2 (1966), 177.

- [173] Mason, J.; "Conventions for the reporting of nuclear magnetic shielding (or shift) tensors suggested by participants in the NATO ARW on NMR Shielding Constants at the University of Maryland, College Park, July 1992", Solid State Magn. Reson. 2 (1993), 285.
- [174] Günther, H.; "NMR-Spektroskopie", 2. Aufl. Thieme (1983).
- [175] von Neumann, J.; "Mathematische Begründung der Quantenmechanik", Nachr. Ges. Wiss. Göttingen **1** (1927), 1.
- [176] von Neumann, J.; "Wahrscheinlichkeits-theoretischer Aufbau der Quantenmechanik", Nachr. Ges. Wiss. Göttingen **1** (1927), 245.
- [177] von Neumann, J.; "Thermodynamik quantenmechanischer Gesamtheiten", Nachr. Ges. Wiss. Göttingen **1** (1927), 272.
- [178] Rose, M.E.; "Elementary Theory of Angular Momentum", Wiley (1957).
- [179] Schmidt-Rohr, K., Spiess, H.W.; "Multidimensional Solid-State NMR and Polymers", Academic Press (1994).
- [180] Senker, J.; "Untersuchungen zum Reorientierungsverhalten von Molekülanionen in Alkali- und Erdalkalimetallamiden mit Festkörper-NMR-Spektroskopie und Neutronendiffraktion", Dissertation Universität Dortmund (1996).
- [181] Wrackmeyer, B.; "Hochaufgelöste Kernresonanz-Spektroskopie von Festkörpern", Chemie in unserer Zeit **3** (1988), 100.
- [182] de Groot, H. J. M., Smith, S. O., Kolbert, A. C., Courtin, J. M. L., Winkel, C., Lugtenburg, J., Herzfeld, J., Griffin, R. G.; "Iterative Fitting of Magic-Angle-Spinning NMR Spectra", J. Magn. Reson. 91 (1991), 30.
- [183] Heaton, N. J.; "Simulation of dynamics in NMR spectra of rotating solids", Mol. Phys. 92 (1997), 251.
- [184] Olivieri, A. C.; "Solid state NMR sideband shape simulations for any spinning angle and speed. First order calculation of residual dipolar coupling to quadrupolar nuclei", Solid State Nucl. Magn. Reson. 10 (1997), 19.
- [185] Olivieri, A. C.; "Errors in chemical shift tensor components and orientation in the molecular frame as obtained from MAS NMR spinning sideband analysis", Solid State Nucl. Magn. Reson. 11 (1998), 181.
- [186] Bloch, F.; "Nuclear Induction", Phys. Rev. 70 (1946), 460.
- [187] Bloch, F., Hansen, W. W., Packard, M.; "The Nuclear Induction Experiment", Phys. Rev. **70** (1946), 474.
- [188] Poojary, D. M., Clearfield, A.; "Application of X-ray Powder Diffraction Techniques to the Solution of Unknown Crystal Structures", Acc. Chem. Res. 30 (1997), 414.
- [189] Krischner, H., Koppelhuber-Bitschnau, B.; "Röntgenstrukturanalyse und Rietveldmethode", 5. neubearb. Aufl., Vieweg (1994).
- [190] Willis, B. T. M., Pryor, A. W.; "Thermal Vibrations in Crystallography", Cambridge University Press (1975).
- [191] Hamilton, W. C.; " On the isotropic temperature factor equivalent to a given anisotropic temperature factor.", Acta Crystallogr. **12** (1959), 609.
- [192] Fischer, R. X., Tillmanns, E.; "The equivalent isotropic displacement factor", Acta Crystallogr. C44 (1988), 775.

- [193] Karle, J., Hauptmann, H.; "The Phase and Magnitude of Structure Factors", Acta Crystallogr. **3** (1950), 181.
- [194] International Tables of Crystallography, Vol. C: Wilson, A. J. C., Riedel, D., Dordrecht (1992).
- [195] Young, R. A.; "The Rietveld Method", Oxford Science Publication (1995).
- [196] Larson, A. C., von Dreele, R. B.; "GSAS Manual", Los Alamos (1994).
- [197] Thompson, P., Cox, D. E., Hastings, J. B.; "Rietveld Refinement of Debye-Scherrer Synchrotron X-ray Data from Al₂O₃", J. Appl. Crystallogr. 20 (1987), 79.
- [198] Wolfram, S.; "Mathematica. Ein System für Mathematik auf dem Computer", Addison-Wesley, 2. Aufl. (1994).
- [199] Von Dreele, R. B., Jorgensen, J. D., Windsor, C. G.; "Rietveld Refinement with Spallation Neutron Powder Diffraction Data", J. Appl. Crystallogr. 15 (1982), 581.
- [200] March, A.; "Mathematische Theorie der Regelung nach der Korngestalt bei affiner Deformation", Z. Kristallogr. **81** (1932), 285.
- [201] Dollase, W. A.; "Correction of Intensities for Preferred Orientation in Powder Diffractometry: Application of the March Model", J. Appl. Crystallogr. 19 (1986), 267.
- [202] Hewat, A. W.; "Absorption corrections for neutron diffraction", Acta Crystallogr. A35 (1979), 248.
- [203] Rouse, K. D., Cooper, M. J., Chakera, A.; "Absorption corrections for neutron diffraction", Acta Crystallogr. A26 (1970), 682.
- [204] Abramkowitz, M., Stegun, I. A., "Handbook of Mathematical Functions", Dover Publ., New York (1972).
- [205] Von Dreele, R. B.; "Quantitative texture analysis by Rietveld refinement", J. Appl. Crystallogr. **30** (1997), 517.
- [206] Rietveld, J.; "A Profile Refinement Method for Nuclear and Magnetic Structures", J. Appl. Crystallogr. **2** (1969), 65.

PERSÖNLICHE DATEN

Name:	Stefan Kister
Geboren am:	20. März 1970
Staatsangehörigkeit:	deutsch
Familienstand:	ledig

Ausbildung

08/76 - 07/80	Grundschule Aplerbecker Mark in Dortmund.
08/80 - 05/89	Gymnasium an der Schweizer Allee in Dortmund, Schulabschluß: Abitur.
06/89 - 08/90	Grundwehrdienst in Neumünster (Schleswig-Holstein).
09/90 - 03/95	Studium der Chemie an der Universität Dortmund.
03/95 - 09/95	Diplomarbeit: "Magnetische Untersuchungen an Blei(II)- halogeniden", Abschluß: Diplom-Chemiker.
10/95 – 04/99	Promotion in der anorganischen Festkörperchemie bei Prof. Keller: "Strukturuntersuchungen von Cadmiumhydroxidhalogeniden mittels Diffraktion, NMR- Spektroskopie und quantenmechanischen Ab Initio Berechnungen", Abschluß 08/99: Dr. rer. nat.