

- [1] C. J. O'Connor, *Prog. Inorg. Chem.* 32 (1982) 203.  
 [2] a) D. J. Hodgson, *Prog. Inorg. Chem.* 19 (1975) 173; b) K. T. McGregor, N. T. Watkins, D. L. Lewis, D. J. Hodgson, W. E. Hatfield, *Inorg. Nucl. Chem. Lett.* 9 (1973) 423.  
 [3] K. Wieghardt, P. Chaudhuri, B. Nuber, J. Weiss, *Inorg. Chem.* 21 (1982) 3086.  
 [4] Arbeitsvorschrift: 1: Zu 40 mL einer wäßrigen Lösung von 0.90 g  $\text{Cu}(\text{ClO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  wurden 4 mL einer 1 M methanolischen Lösung von  $N,N',N''$ -Trimethyl-1,4,7-triazacyclononan gegeben. Die Lösung wurde sofort tiefblau. Aus dieser Lösung wuchsen langsam (24 h) analysenreine Kristalle von 1, die abfiltriert, mit Ethanol und Ether gewaschen und an der Luft getrocknet wurden. Ausbeute 60–75% bezogen auf  $\text{Cu}(\text{ClO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ . – 2: 1.2 g  $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ , gelöst in 20 mL einer 1 M methanolischen Lösung des cyclischen Amins, wurden 30 min unter Rückfluß erhitzt. Zu der abgekühlten Lösung (25°C) wurden 10 mL Wasser und 1 mL einer wäßrigen 1 M  $\text{NaClO}_4$ -Lösung gegeben. Aus der gekühlten (2°C) Lösung fielen analysenreine grüne Kristalle von 2 aus, die abfiltriert und mit Ethanol und Ether gewaschen und an der Luft getrocknet wurden. Bei Versuchen, 2 aus wäßriger Lösung umzukristallisieren, kristallisierte immer 1. Beide Salze ergaben nahezu identische Elementaranalysen, die mit den berechneten Werten sehr gut übereinstimmen.  
 [5] Röntgen-Strukturanalysen von 1 und 2 (Angaben zu 2 in Klammern):  $P2_1/n$  ( $P2_1/n$ ),  $a = 2041(2)$  (2067(2)),  $b = 825.7(4)$  (827.04(4)),  $c = 867.1(6)$  (874.7(6)) pm,  $\beta = 91.44(6)$  (91.20(6))°,  $Z = 2$  (2),  $V = 440.0$  (450.3)  $\text{cm}^3 \text{mol}^{-1}$ ;  $\rho_x = 1.597$  (1.561)  $\text{g cm}^{-3}$ ;  $R = 0.061$  (0.096) für 2877 (2843) unabhängige Reflexe ( $F_0 > 3\sigma(F_0)$ );  $\text{MoK}\alpha$ -Strahlung, Syntex R3. Weitere Einzelheiten zu den Kristallstrukturuntersuchungen können beim Fachinformationszentrum Energie Physik Mathematik, D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD 51119, der Autoren und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.  
 [6] Magnetische Messungen: Die molaren Suszeptibilitäten von 1 und 2 wurden nach der Faraday-Methode an gepulverten Proben im Temperaturbereich 93–293 K gemessen. Diamagnetische Korrekturen für die Liganden und  $\text{ClO}_4^-$  wurden mittels der Pascalschen Konstanten durchgeführt.  
 [7] S. Sikorov, I. Bkouche-Waksman, O. Kahn, *Inorg. Chem.* 23 (1984) 490.  
 [8] Die vorläufige Auswertung der ESR-Spektren an einem Einkristall von 1 ergeben folgende Spin-Hamilton Parameter:  $D = 0.96 \text{ cm}^{-1}$ ,  $E = -0.037 \text{ cm}^{-1}$ ,  $g_x = 2.05$ ,  $g_y = 2.08$ ,  $g_z = 2.26$ ; D. Reinen, A. Ozarowski, unveröffentlicht.  
 [9] M. Rüegg, A. Ludi, K. Rieder, *Inorg. Chem.* 10 (1971) 1773.

## Untersuchung von Struktur und Kristallinität eines Lithiumsilicat-Glases durch $^{29}\text{Si}$ -Magic-Angle-Spinning-NMR-Spektroskopie

Von C. N. R. Rao\*, John M. Thomas\*, Jacek Klinowski, U. Selvaraj, K. J. Rao, G. Robert Millward und Subramaniam Ramdas

Magic-Angle-Spinning(MAS)-NMR-Spektroskopie eignet sich zur Untersuchung von Nahordnungen in nichtkristallinen und kristallinen Feststoffen<sup>[1,2]</sup>. Nach  $^{29}\text{Si}$ -MAS-NMR-spektroskopischen Studien an Silicaten läßt sich die  $^{29}\text{Si}$ -chemische Verschiebung mit Si-O-Si-Winkeln und Atomabständen korrelieren<sup>[3]</sup>. Bei Gläsern, in denen diese Strukturparameter innerhalb einer Probe stark variieren, können Linienbreiten in  $^{29}\text{Si}$ -MAS-NMR-Spektren Information über die Verteilung liefern<sup>[4]</sup>. Wir fanden, daß aus solchen Spektren die Verteilung der Si-O-Si-Winkel von Gläsern erhalten werden kann, deren elektronenmikroskopisch ermittelte Kristallinität zwischen 0 und 100% variierte.

Wir untersuchten Lithiumdisilicat-Glas, dessen Kristallinität durch Erhitzen zwischen 0% und 100% eingestellt werden kann. Lithiumdisilicat  $\text{Li}_2\text{O} \cdot 2\text{SiO}_2$  eignet sich für solche Studien besonders, weil seine Kristallstruktur be-

kannt ist<sup>[5]</sup> und seine Zusammensetzung sich bei Entglasung nicht ändert. Kristallines Lithiumdisilicat ist aus Doppelketten von eckenverknüpften  $\text{SiO}_4^{4-}$ -Tetraedern aufgebaut, wobei jedes Siliciumatom drei gleichen Siliciumatomen benachbart ist. Teilkristallines Lithiumdisilicat enthält kleinste Mikrokristalle eingebettet in eine amorphe Matrix, was in rasterelektronenmikroskopischen Aufnahmen zu sehen und durch Elektronenbeugung leicht nachzuweisen ist.

Bei der Aufnahme der  $^{29}\text{Si}$ -NMR-Spektren bemerkten wir, daß sich die Spin-Gitter-Relaxationszeiten  $T_1$  der  $^{29}\text{Si}$ -Kerne in mikrokristallinen und nichtkristallinen Bereichen stark unterscheiden (Sekunden bzw. Stunden!). Dies ermöglichte, die relativen Anteile beider Bereiche zu bestimmen. Ein Spektrum des kristallinen Anteils läßt sich leicht erhalten, eines das die Signale von kristallinem und nichtkristallinem Material enthält, erfordert größeren Aufwand: kurze Pulse (30°) und lange Wartezeiten (90 min).

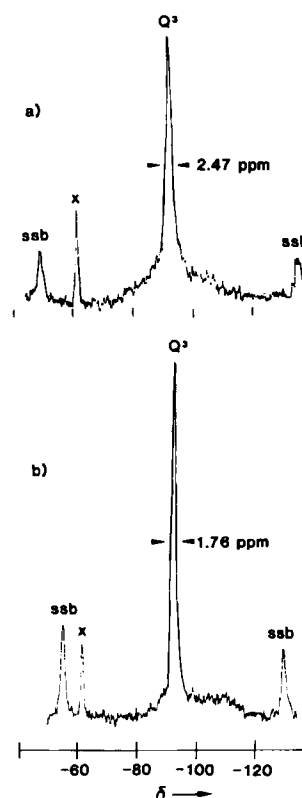


Abb. 1.  $^{29}\text{Si}$ -MAS-NMR-Spektren (59.60 MHz, Bruker CXP-300) von a) teilkristallinem  $\text{Li}_2\text{O} \cdot 2\text{SiO}_2$  und b) fast völlig kristallinem  $\text{Li}_2\text{O} \cdot 2\text{SiO}_2$ . – Rotationsfrequenz ca. 3.5 kHz, Andrew-Beams-Rotor aus Delrin.  $\delta$ -Werte bezogen auf TMS. Details siehe Text.

Selbst Proben, die mikroskopisch fast völlig nichtkristallin (80%) erscheinen, enthalten kleine mikrokristalline Bereiche, so daß ein  $^{29}\text{Si}$ -MAS-NMR-Spektrum ein charakteristisches, aber etwas breiteres Signal bei  $\delta = -92$  (bezogen auf Tetramethylsilan (TMS)) zeigt (Abb. 1a). Ein breiter Untergrund zwischen  $\delta = -70$  und  $-120$  rührt von den nichtkristallinen Bereichen der Probe her.

$^{29}\text{Si}$ -chemische Verschiebungen in Silicaten liegen zwischen  $\delta = -60$  und  $-120$ ; fünf Bereiche sind zu unterscheiden und bestimmten Si-Atomsorten zuzuordnen<sup>[2]</sup>: Si-Atome in Monosilicaten, d.h. isolierte  $\text{SiO}_4^{4-}$ -Gruppen ( $Q^0$ ), Si-Atome in Disilicaten und an den Enden von Silicatketten ( $Q^1$ ), Si-Atome in Silicatketten ( $Q^2$ ), Si-Atome in verknüpften Silicatketten an Verzweigungspositionen ( $Q^3$ ) und Si-Atome in völlig vernetzten Silicaten ( $Q^4$ ). Die genauen  $^{29}\text{Si}$ -chemischen Verschiebungen innerhalb dieser fünf Bereiche hängen noch von den Si-O-Si-Bindungswinkel-

[\*] Prof. Dr. C. N. R. Rao, U. Selvaraj, Dr. K. J. Rao  
 Solid State and Structural Chemistry Unit, Indian Institute of Science  
 Bangalore-560012 (Indien)  
 Prof. Dr. J. M. Thomas, Dr. J. Klinowski, Dr. G. R. Millward,  
 Dr. S. Ramdas  
 Department of Physical Chemistry, University of Cambridge  
 Lensfield Road, Cambridge CB2 1EP (Großbritannien)

keln und den Atomabständen ab. Das scharfe Signal bei  $\delta = -92$  (Abb. 1a) ist in Einklang mit der bekannten Struktur  $Q^3$ -Gruppen (Verzweigungen) zuzuordnen, wobei der Si-O-Si-Winkel ca.  $135^\circ$  beträgt. Das Signal bei  $\delta = -61$  (x) rührt von Monosilicat ( $Q^1$ ) her, das der  $ZrO_2$ -Spinner als Binder enthält.

Die starken Rotationsseitenbanden (ssb), verursacht von der Anisotropie der chemischen Verschiebung, stützen die Zuordnung des Hauptsignals zu  $Q^3$ -Einheiten; Signale von  $Q^4$ -Gruppen liegen bei höherem Feld, und die Anisotropie der chemischen Verschiebung ist geringer, so daß die Rotationsseitenbanden weniger ausgeprägt sind.  $Q^2$ -Signale treten in den Spektren nicht auf, d.h. die Konzentration von  $Q^2$ -Gruppen ist sehr gering.

Der Signalbereich des nichtkristallinen Materials ( $\delta = -70$  bis  $-120$ ) kann mehrere Ursachen haben: 1) Es sind  $Q^1$ -,  $Q^2$ - und  $Q^3$ -Gruppen vorhanden, 2) die Si-O-Si-Winkel in den  $Q^3$ -Gruppen reichen von  $120$ – $180^\circ$  und 3) die Atomabstände variieren. Wahrscheinlich ist die Kombination der Punkte 2) und 3) am wichtigsten. Die Tatsache, daß auch das Spektrum der „kristallinen“ Probe (Abb. 1b) einen beträchtlichen Untergrund zeigt, deutet auf die Anwesenheit nichtkristallinen Materials hin. Wird die Zusammensetzung eines Lithiumsilicat-Glases ( $Li_2O \cdot xSiO_2$ ) so verändert, daß  $x$  zunimmt, dann taucht im  $^{29}Si$ -MAS-NMR-Spektrum ein Signal auf, dessen chemische Verschiebung der von  $Q^4$ -Gruppen ähnelt.

Eingegangen am 20. September 1984 [Z 999]

- [1] E. R. Andrew, *Int. Rev. Phys. Chem.* 1 (1981) 195; E. Lippmaa, A. Samoson, M. Mägi, R. Teeäär, J. Schraml, J. Götze, *J. Non-Crystalline Solids* 50 (1982) 214; J. M. Thomas, J. Klinowski, P. A. Wright, R. Roy, *Angew. Chem.* 95 (1983) 643; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 22 (1983) 614.
- [2] E. Lippmaa, M. Mägi, A. Samoson, G. Engelhardt, A.-R. Grimmer, *J. Am. Chem. Soc.* 102 (1980) 4889.
- [3] J. M. Thomas, J. Klinowski, S. Ramdas, B. K. Hunter, D. T. B. Tennakoon, *Chem. Phys. Lett.* 102 (1983) 158; S. Ramdas, J. Klinowski, *Nature (London)* 308 (1984) 521; J. V. Smith, C. S. Blackwell, *ibid.* 303 (1983) 223; G. Engelhardt, R. Radeglia, *Chem. Phys. Lett.* 108 (1984) 271; A.-R. Grimmer, R. Radeglia, *ibid.* 106 (1984) 262.
- [4] R. Dupree, R. F. Pettifer, *Nature (London)* 308 (1984) 523.
- [5] A. K. Pant, D. W. J. Cruickshank, *Acta Crystallogr. Sect. B* 24 (1968) 13.

## c-TiS<sub>2</sub>, eine neue Modifikation von Titandisulfid mit kubischer Struktur

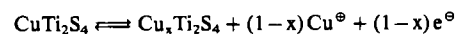
Von Robert Schöllhorn\* und Andreas Payer

Hexagonales Titandisulfid gehört zu den Übergangsmetallchalkogeniden mit Schichtengitterstruktur und wurde im Hinblick auf die Korrelation zwischen struktureller Anisotropie, physikalischen Eigenschaften und chemischer Reaktivität eingehend untersucht<sup>[1]</sup>; auch fand es technische Anwendung als Elektrodenmaterial für Sekundärbatterien<sup>[2]</sup>. Wir berichten hier über Bildung und Eigenschaften einer neuen metastabilen, kubischen Modifikation dieser Verbindung.

Ternäre, thermisch hergestellte Phasen  $A_xM_yX_z$  ( $A$  = Alkalimetall, Cu, Ag, Ti;  $M$  = Übergangsmetall;  $X$  = Nichtmetall) mit geeigneten strukturellen und elektronischen Ei-

genschaften und einem Ion  $A^\oplus$ , das bei niedrigen Temperaturen selektiv im Gitter beweglich ist, können topotaktische Redoxreaktionen über Elektronen/Ionen-Transfer eingehen. Dabei entstehen neue binäre Phasen  $M_yX_z$ <sup>[3]</sup>. Die nachstehend beschriebenen Reaktionen basieren auf diesem mechanistischen Konzept.

Als Edukt diente der Kupferthiospinell  $CuTi_2S_4$  (kubisch,  $a = 999.8$  pm), der bei 1100 K aus den Elementen hergestellt wurde<sup>[4]</sup>. Wir konnten zeigen, daß die  $Cu^I$ -Ionen bei Raumtemperatur beweglich sind und daß die elektronischen Eigenschaften des Systems folgende Reaktion ermöglichen:



Die Oxidation kann chemisch in wäßriger Suspension mit starken Oxidationsmitteln (z. B.  $FeCl_3$ ) durchgeführt werden; unter diesen Bedingungen waren allerdings die Produkte durch Titan(hydroxid)oxide, die sich auf den Oberflächen der Kristallite bilden, verunreinigt. Reine Produkte lassen sich elektrochemisch über die anodische galvanostatische oder potentiostatische Oxidation polykristalliner gepreßter  $CuTi_2S_4$ -Arbeitselektroden in aprotischen Kupfer(I)-Elektrolyten erhalten. Für die dabei gebildete nichtstöchiometrische Phase  $Cu_xTi_2S_4$  wird eine nahezu lineare Beziehung zwischen dem Kupfergehalt  $x$  und dem Gitterparameter  $a$  beobachtet (Abb. 1). Der chemische Diffusionskoeffizient  $\tilde{D}$  für die Kupfer-Ionen, gemessen mit der elektrochemischen „potential step“-Methode, liegt bei  $10^{-11}$ – $10^{-12}$  cm<sup>2</sup> s<sup>-1</sup> (300 K).

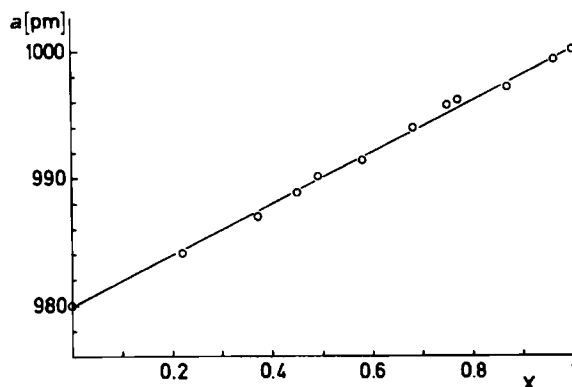


Abb. 1. Abhängigkeit des Gitterparameters  $a$  vom Kupfergehalt  $x$  der kubischen Phase  $Cu_xTi_2S_4$ , hergestellt durch anodische Oxidation des Thiospinells  $CuTi_2S_4$  in  $Cu^I$ -Elektrolyt bei 300 K.

Entsprechend der Phasenbreite  $1 \geq x \geq 0$  kann auch die kubische binäre Phase  $Ti_2S_4$  auf diese Weise gewonnen werden. Analytische Untersuchungen bestätigen diese Zusammensetzung und die quantitative Entfernung von Kupfer. Die Gitterkonstante  $a$  beträgt 980.1 pm, die Raumgruppe ist  $Fm\bar{3}m$  ( $Fd\bar{3}m$ ). Die Struktur kann vom NaCl-Typ abgeleitet werden, in dem die Hälfte der oktaedrischen Kationenlagen unbesetzt ist ( $\square_{1/2}Ti_{1/2}S_2$ ). Bisher konnten keine Einkristalle ausreichender Qualität erhalten werden; die Rechnung mit den Röntgen-Pulverdaten ( $R=0.09$ ) bestätigt jedoch das Strukturmodell, das auch durch die Reversibilität der oben angegebenen Reaktion bewiesen wird. Der  $AB_2$ -Strukturtyp, in dem c-TiS<sub>2</sub> kristallisiert, wurde bisher nur bei einer  $MnO_2$ -Modifikation beobachtet, die ebenfalls über eine ternäre Phase hergestellt wird<sup>[5]</sup>.

[\*] Prof. Dr. R. Schöllhorn (\*), Dipl.-Chem. A. Payer  
Anorganisch-chemisches Institut der Universität  
Corrensstraße 36, D-4400 Münster

[+] Neue Adresse:  
Institut für Anorganische und Analytische Chemie  
der Technischen Universität  
Straße des 17. Juni 135, D-1000 Berlin 12