

- [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 Cu(ClO₄)₂ · 6 H₂O 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 Cu(ClO₄)₂ · 6 H₂O. – 2: 1.2 g CuCl₂ · 2 H₂O, 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 NaClO₄-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/*n* (P₂/*n*), *a* = 2041(2) (2067(2)), *b* = 825.7(4) (827.04(4)), *c* = 867.1(6) (874.7(6)) pm, β = 91.44(6) (91.20(6))°, *Z* = 2 (2), V = 440.0 (450.3) cm³ mol⁻¹; ρ_{c} = 1.597 (1.561) g cm⁻³; *R* = 0.061 (0.096) für 2877 (2843) unabhängige Reflexe ($F_0 > 3\sigma(F_0)$); Mo_{Kα}-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 ClO₄⁻ 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 cm⁻¹, *E* = -0.037 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 ²⁹Si-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^[1,2]. Nach ²⁹Si-MAS-NMR-spektroskopischen Studien an Silicaten lässt sich die ²⁹Si-chemische Verschiebung mit Si-O-Si-Winkel und Atomabständen korrelieren^[3]. Bei Gläsern, in denen diese Strukturparameter innerhalb einer Probe stark variieren, können Linienbreiten in ²⁹Si-MAS-NMR-Spektren Information über die Verteilung liefern^[4]. 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 Li₂O · 2SiO₂ eignet sich für solche Studien besonders, weil seine Kristallstruktur be-

kannt ist^[5] und seine Zusammensetzung sich bei Entgläsung nicht ändert. Kristallines Lithiumdisilicat ist aus Doppelketten von eckenverknüpften SiO₄⁴⁻-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 ²⁹Si-NMR-Spektren bemerkten wir, daß sich die Spin-Gitter-Relaxationszeiten *T₁* der ²⁹Si-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).

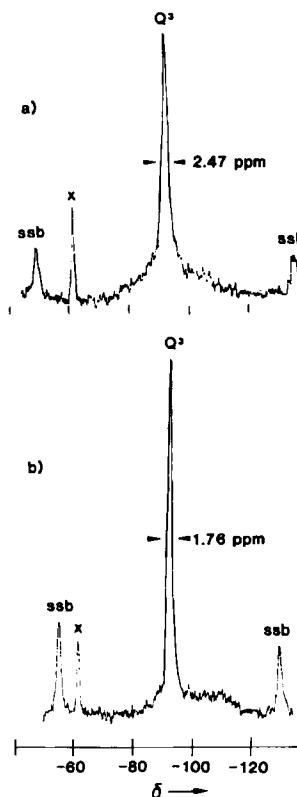


Abb. 1. ²⁹Si-MAS-NMR-Spektren (59.60 MHz, Bruker CXP-300) von a) teilkristallinem Li₂O · 2SiO₂ und b) fast völlig kristallinem Li₂O · 2SiO₂. – Rotationsfrequenz ca. 3.5 kHz, Andrew-Beams-Rotor aus Delrin. δ-Werte bezogen auf TMS. Details siehe Text.

Selbst Proben, die mikroskopisch fast völlig nichtkristallin (80%) erscheinen, enthalten kleine mikrokristalline Bereiche, so daß ein ²⁹Si-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 führt von den nichtkristallinen Bereichen der Probe her.

²⁹Si-chemische Verschiebungen in Silicaten liegen zwischen $\delta = -60$ und -120 ; fünf Bereiche sind zu unterscheiden und bestimmten Si-Atomsorten zuzuordnen^[2]: Si-Atome in Monosilicaten, d.h. isolierte SiO₄⁴⁻-Gruppen (Q⁰), Si-Atome in Disilicaten und an den Enden von Silicatketten (Q¹), Si-Atome in Silicatketten (Q²), Si-Atome in verknüpften Silicatketten an Verzweigungspositionen (Q³) und Si-Atome in völlig vernetzten Silicaten (Q⁴). Die genauen ²⁹Si-chemischen Verschiebungen innerhalb dieser fünf Bereiche hängen noch von den Si-O-Si-Bindungswin-

* 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 Q³-Gruppen (Verzweigungen) zuzuordnen, wobei der Si-O-Si-Winkel ca. 135° beträgt. Das Signal bei $\delta = -61$ (x) röhrt von Monosilicat (Q¹) her, das der ZrO₂-Spinner als Binder enthält.

Die starken Rotationsseitenbanden (ssb), verursacht von der Anisotropie der chemischen Verschiebung, stützen die Zuordnung des Hauptsignals zu Q³-Einheiten; Signale von Q⁴-Gruppen liegen bei höherem Feld, und die Anisotropie der chemischen Verschiebung ist geringer, so daß die Rotationsseitenbanden weniger ausgeprägt sind. Q²-Signale treten in den Spektren nicht auf, d.h. die Konzentration von Q²-Gruppen ist sehr gering.

Der Signalbereich des nichtkristallinen Materials ($\delta = -70$ bis -120) kann mehrere Ursachen haben: 1) Es sind Q¹-, Q²- und Q³-Gruppen vorhanden, 2) die Si-O-Si-Winkel in den Q³-Gruppen reichen von 120–180° 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-Glasses ($\text{Li}_2\text{O} \cdot x\text{SiO}_2$) so verändert, daß x zunimmt, dann taucht im ²⁹Si-MAS-NMR-Spektrum ein Signal auf, dessen chemische Verschiebung der von Q⁴-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. Götz, *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 (1984) 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-TiS₂, eine neue Modifikation von Titandisulfid mit kubischer Struktur

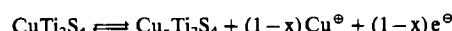
Von Robert Schöllhorn* und Andreas Payer

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^[1]; auch fand es technische Anwendung als Elektrodenmaterial für Sekundärbatterien^[2]. 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⁺, das bei niedrigen Temperaturen selektiv im Gitter beweglich ist, können topotaktische Redoxreaktionen über Elektronen/Ionen-Transfer eingehen. Dabei entstehen neue binäre Phasen M_xX_z^[3]. Die nachstehend beschriebenen Reaktionen basieren auf diesem mechanistischen Konzept.

Als Edukt diente der Kupferthiospinell CuTi₂S₄ (kubisch, $a = 999.8$ pm), der bei 1100 K aus den Elementen hergestellt wurde^[4]. Wir konnten zeigen, daß die Cu¹-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. FeCl₃) 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 CuTi₂S₄-Arbeitselektroden in aprotischen Kupfer(I)-Elektrolyten erhalten. Für die dabei gebildete nichtstöchiometrische Phase Cu_xTi₂S₄ wird eine nahezu lineare Beziehung zwischen dem Kupfergehalt x und dem Gitterparameter a beobachtet (Abb. 1). Der chemische Diffusionskoeffizient D für die Kupfer-Ionen, gemessen mit der elektrochemischen „potential step“-Methode, liegt bei 10^{-11} – 10^{-12} cm² s⁻¹ (300 K).

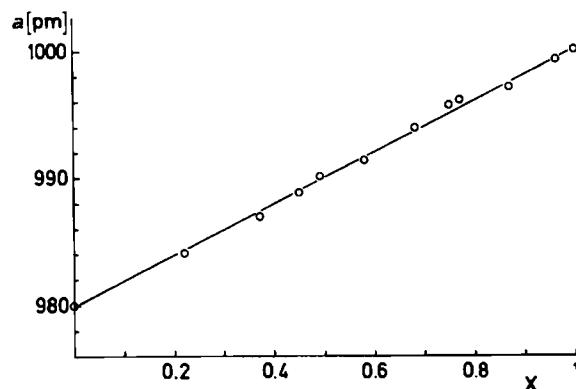


Abb. 1. Abhängigkeit des Gitterparameters a vom Kupfergehalt x der kubischen Phase Cu_xTi₂S₄, hergestellt durch anodische Oxidation des Thiospinells CuTi₂S₄ in Cu¹-Elektrolyt bei 300 K.

Entsprechend der Phasenbreite $1 \geq x \geq 0$ kann auch die kubische binäre Phase Ti₂S₄ 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 Fm3m (Fd3m). Die Struktur kann vom NaCl-Typ abgeleitet werden, in dem die Hälfte der oktaedrischen Kationenlagen unbesetzt ist ($\square_{1/2}\text{Ti}_{1/2}\text{S}$). 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 AB₂-Strukturtyp, in dem c-TiS₂ kristallisiert, wurde bisher nur bei einer MnO₂-Modifikation beobachtet, die ebenfalls über eine ternäre Phase hergestellt wird^[5].

[*] 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