

Auch in den höheren Hydraten von NaOH sind die  $\text{OH}^\ominus$ -Ionen nicht an die kleinen, harten  $\text{Na}^\oplus$ -Ionen koordiniert<sup>[2]</sup>, was allgemein mit der erniedrigten Ladungsdichte der  $\text{OH}^\ominus$ -Ionen als Folge mehrfacher Protonenacceptorfunktion in Wasserstoffbrücken zusammenhängt. Umgekehrt sind in der Titelverbindung bei der Koordination des großen, weichen  $\text{Cs}^\oplus$ -Ions zwei der  $\text{OH}^\ominus$ -Ionen mit Cs-O-Abständen von 3.287(3) und 3.296(3) Å die nächsten Nachbarn, und auch das dritte, das nach fünf  $\text{H}_2\text{O}$ -Molekülen folgt, ist mit 3.542(3) Å noch ziemlich fest gebunden.

Eingegangen am 28. September 1989,  
ergänzte Fassung am 9. April 1990 [Z 3567]  
Auf Wunsch der Autoren erst jetzt veröffentlicht

CAS-Registry-Nummer:  
 $\text{CsNa}_2(\text{OH})_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ , 128112-95-8.

- [1] P. A. Agron, W. R. Busing, H. A. Levy, *Winter Meet. 1972 Am. Crystallogr. Assoc. Albuquerque (NM)*, Collect. Abstr., S. 52; J. A. Wunderlich, *Bull. Soc. Fr. Mineral. Cristallogr.* 81 (1958) 287; G. Beurskens, G. A. Jeffrey, *J. Chem. Phys.* 41 (1964) 924; P. Hemily, *C.R. Hebd. Seances Acad. Sci.*, 236 (1953) 1579.
- [2] R. Seidel, *Dissertation*, Universität Düsseldorf 1988.
- [3] H. Jacobs, T. Tacke, J. Kockelkorn, *Z. Anorg. Allg. Chem.* 516 (1984) 67; H. Jacobs, A. Schardey, *ibid.* 565 (1988) 34; H. Jacobs, B. Harbrecht, P. Müller, W. Bronger, *ibid.* 491 (1982) 154.
- [4] H. Jacobs, A. Schardey, B. Harbrecht, *Z. Anorg. Allg. Chem.* 555 (1987) 43.
- [5] L. A. Sadokhina, V. V. Otdel'nov, G. V. Zimina, S. B. Stepina, *Russ. J. Inorg. Chem. (Engl. Transl.)* 25 (1980) 1266.
- [6] Große, farblose Säulen der Titelverbindung wurden durch langsames Verdampfen des Lösungsmittels Wasser erhalten; Raumgruppe  $Pca2_1$ ,  $a = 13.951(3)$ ,  $b = 6.089(1)$ ,  $c = 12.508(3)$  Å,  $V = 1062.6$  Å<sup>3</sup>,  $Z = 4$ ; Siemens-Stoe-AED2,  $\text{MoK}_\alpha$ -Strahlung, Graphit-Monochromator, Meßbereich  $3^\circ < 2\theta < 70^\circ$ , 2430 gemessene symmetrieunabhängige Reflexe, davon 2202 mit  $F > 4\sigma(F)$ , Absorptionskorrektur mit  $\psi$ -Scan,  $R = 0.026$ ,  $R_w = 0.040$ . Bedingt durch die stark streuenden Cs-Atome konnten die H-Atome nicht eindeutig lokalisiert werden; eine Neutronenbeugungsuntersuchung ist geplant. Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, Gesellschaft für wissenschaftlich-technische Information mbH, D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD 54521, der Autoren und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.
- [7] Auch ohne die nicht eindeutig bestimmten H-Atompositionen ist die für die nachfolgende Strukturbeschreibung getroffene Zuordnung von  $\text{H}_2\text{O}$  und  $\text{OH}^\ominus$  praktisch zwangsläufig.
- [8] M. O'Keeffe, S. Andersson, *Acta Crystallogr. Sect. A* 33 (1977) 914.
- [9] Ein zur Überprüfung dieses Befundes geeignetes IR-Spektrum der Substanz konnte wegen Schwierigkeiten bei der Probenbereitung bisher nicht erhalten werden. In der Struktur treten aber außer den O...O-Abständen, die bereits Wasserstoffbrücken zugeordnet wurden (siehe Text), keine weiteren mit  $\text{OH}^\ominus$ -Ionen unter 3.385(5) Å auf.
- [10] C. K. Johnson, *ORTEP II, Report ORNL-5138*, Oak Ridge National Laboratory, Oak Ridge (TN) 1976.

## Heteronucleare X-Y-Spinentkopplung in der hochauflösenden NMR-Spektroskopie anorganischer Festkörper\*\*

Von Robert Maxwell, David Lathrop, Deanna Franke und Hellmut Eckert\*

Festkörper-NMR-spektroskopische Methoden mit schneller Probenrotation unter dem magischen Winkel (magic angle spinning, MAS) werden immer häufiger zur Klärung von Strukturproblemen in anorganischen Materialien wie

Gläsern und Keramiken eingesetzt, obwohl diese Methoden in vielen Fällen noch immer schlecht aufgelöste Spektren und relativ uninformative Ergebnisse liefern. Dies ist z. B. häufig der Fall in den glasigen und kristallinen Metallphosphiden und Phosphorchalcogenid-Systemen, die wir wegen ihrer Bedeutung in der Infrarotoptik und der Halbleitertechnologie untersuchen.

Es ist wohlbekannt, daß sich der Informationsgehalt von Festkörper-NMR-Spektren durch Doppelresonanz-Experimente erheblich steigern läßt. So nutzen z. B. Kreuzpolarisations- und Protonenspinentkopplungsmethoden die Wechselwirkungen zwischen  $^1\text{H}$  (in einigen Fällen  $^{19}\text{F}$ ) und „Heterokernen“ wie  $^{13}\text{C}$ ,  $^{29}\text{Si}$  und  $^{15}\text{N}$  sowohl zur Steigerung der Nachweisempfindlichkeit als auch zur Zuordnung von Signalen<sup>[1]</sup>. Obwohl es wünschenswert wäre, derartige Techniken auch bei keramischen Materialien, die keine Protonen enthalten, anzuwenden, sind Versuche in dieser Richtung nur selten durchgeführt worden und haben sich im wesentlichen auf Spin-Echo-Doppelresonanz (SEDOR)-Experimente an statischen Proben beschränkt<sup>[2–5]</sup>.

Die hier vorgestellten Ergebnisse verdeutlichen die Vorteile heteronuclearer  $^{31}\text{P}$ -Spinentkopplung in der MAS-NMR-Spektroskopie seltener Heterokerne wie  $^{113}\text{Cd}$  und  $^{77}\text{Se}$ . Abbildung 1 zeigt  $^{113}\text{Cd}$ -NMR-Spektren der halbleitenden Verbindung  $\text{CdGeP}_2$ , die in der Chalcopyritstruktur kristallisiert. Hier limitieren dipolare  $^{113}\text{Cd}$ - $^{31}\text{P}$ -Wechselwirkungen die Auflösung der einfachen  $^{113}\text{Cd}$ -MAS-NMR-Spektren (Abb. 1a); in Analogie zum Fall  $^1\text{H}$ - $^{13}\text{C}$ , der von Maricq und Waugh ausführlich diskutiert wurde<sup>[6]</sup>, hat die begrenzte Auflösung ihre Ursache in den starken  $^{31}\text{P}$ - $^{31}\text{P}$ -Wechselwirkungen, aufgrund derer die heteronucleare  $^{113}\text{Cd}$ - $^{31}\text{P}$ -Wechselwirkung zur homogenen Linienverbreiterung beiträgt. Da die Ausmittlung derartiger Verbreiterungsmechanismen sehr hohe Rotationsfrequenzen relativ zur Linienbreite erfordert, überrascht es nicht, daß die Resonanz bei einer Rotationsfrequenz von 5 kHz immer noch

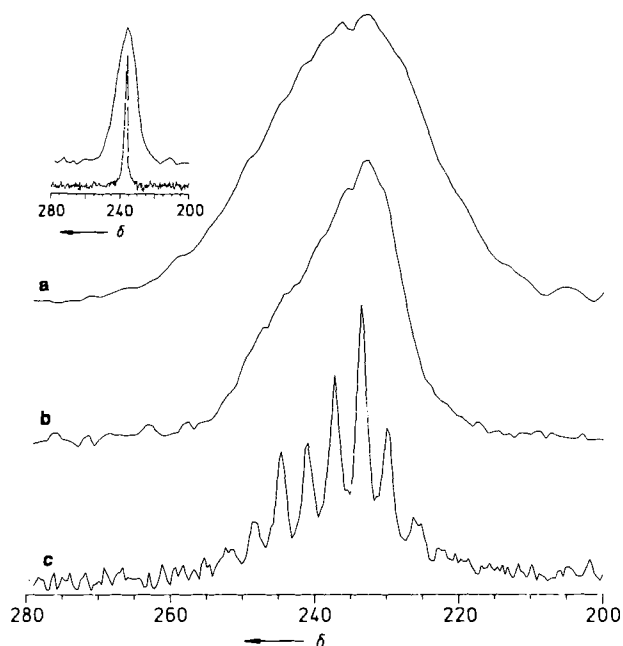


Abb. 1. 66.70 MHz- $^{113}\text{Cd}$ -NMR-Spektren von kristallinem  $\text{CdGeP}_2$ , 7  $\mu\text{s}$ -90°-Impulse, 15 min Triggerzeit. a) Einfaches  $^{113}\text{Cd}$ -MAS-NMR-Spektrum (Rotationsfrequenz 0.25 kHz); dieses Spektrum gleicht dem der nichtrotierenden Probe. b)  $^{113}\text{Cd}\{^{31}\text{P}\}$ -Doppelresonanz-NMR-Spektrum (nichtrotierende Probe). c)  $^{113}\text{Cd}\{^{31}\text{P}\}$ -MAS-Doppelresonanz-NMR-Spektrum (Rotationsfrequenz 0.25 kHz). Der Ausschnitt im oberen Teil zeigt den Vergleich zwischen Einfach- und Doppelresonanz-NMR-Spektrum (oben bzw. unten) bei einer Rotationsfrequenz von 5.0 kHz.

[\*] Prof. Dr. H. Eckert, R. Maxwell, D. Lathrop, D. Franke  
Department of Chemistry  
University of California, Santa Barbara  
Santa Barbara, CA 93106 (USA)

[\*\*] Diese Arbeit wurde von der National Science Foundation und dem ACS Petroleum Research Fund gefördert.

relativ breit ist und bei langsamer Probenrotation praktisch kein Gewinn an Linienschärfe beobachtet wird. Im Gegensatz hierzu führt die Einstrahlung der  $^{31}\text{P}$ -Resonanzfrequenz bei gleichzeitiger Probenrotation zu dramatisch verbesserter Auflösung (Abb. 1 c). Das Intensitätsprofil der Seitenbanden erlaubt es, die Anisotropie der chemischen Verschiebung zu bestimmen. Mit der von Herzfeld und Berger entwickelten Methode<sup>[7]</sup> erhalten wir  $\delta_{11} = 225 \pm 2$ ,  $\delta_{22} = 236 \pm 1$  und  $\delta_{33} = 250 \pm 1$  (bezogen auf  $(\text{CH}_3)_2\text{Cd}$ ).

Abbildung 2 zeigt eine Anwendung der Technik beim Ionenleiter  $\text{Ag}_7\text{PSe}_6$ . Aufgrund von Pulver-Röntgengdaten

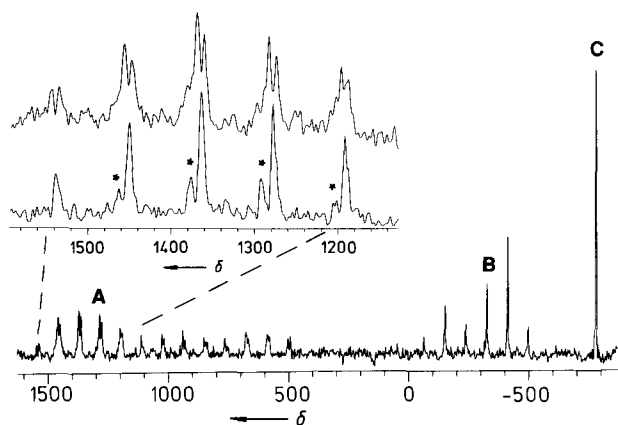


Abb. 2. 57.31 MHz- $^{77}\text{Se}$ -NMR-Spektren von  $\text{Ag}_7\text{PSe}_6$ . Das Übersichtsspektrum zeigt die in Einfachresonanz unterscheidbaren Signale A, B und C. Der Ausschnitt zeigt einen Teil des MAS-NMR-Spektrums von A mit und ohne  $^{31}\text{P}$ -Entkopplung. Das entkoppelte Spektrum zeigt deutlich die Resonanzen der beiden P-gebundenen Se-Atome; die weniger intensive Komponente ist durch das Symbol \* gekennzeichnet. Aufnahmebedingungen: Rotationsfrequenz 5.0 kHz, 7  $\mu\text{s}$ -90°-Impulse, Triggerzeit 15 min, 48 Signalakkumulationen.

nimmt man an, daß diese Verbindung in der kubischen Raumgruppe  $F\bar{4}3m$  ( $a = 10.768 \text{ \AA}$ ) kristallisiert<sup>[8]</sup>; die genaue Struktur ist jedoch unbekannt. Bei 188 °C tritt eine Phasenumwandlung erster Ordnung auf; die Kristallzucht der Tieftemperatur-Modifikation ist uns möglicherweise aufgrund dieser Umwandlung bisher nicht gelungen. Das  $^{77}\text{Se}$ -MAS-NMR-Spektrum deutet auf im wesentlichen drei chemische Umgebungen hin, die sich als Signalcluster A (Signalzentrum  $\delta = 1104$ ), Signalcluster B ( $\delta = -326$ ) und ein Signal C bei  $\delta = -779$  (bezogen auf  $\text{CdSe}$ )<sup>[9]</sup> manifestieren. A und B weisen Rotationsseitenbanden aufgrund der Anisotropie der  $^{77}\text{Se}$ -chemischen Verschiebung auf.  $^{31}\text{P}$ -Spin-Entkopplung hat keinen Einfluß auf B und C, während sich das Signalmuster A wesentlich vereinfacht: Anstelle des komplexen Multipletts beobachtet man nun zwei aufgelöste Resonanzen (relatives Verhältnis 3:1). Somit ermöglicht das  $^{77}\text{Se}\{^{31}\text{P}\}$ -Doppelresonanz-Experiment nicht nur die Entscheidung, welche Selenatome P-gebunden sind, sondern es zeigt des weiteren, daß zwei deutlich unterscheidbare P-gebundene Selenatome vorhanden sind. Dieser Rückschluß stimmt auch mit dem  $^{31}\text{P}$ -MAS-NMR-Spektrum überein, das in Abbildung 3 gezeigt ist. Neben der Zentrallinie ( $\delta = -51.2$ , bezogen auf 85proz.  $\text{H}_3\text{PO}_4$ ) sind aufgrund der skalaren  $^{77}\text{Se}$ - $^{31}\text{P}$ -Spin-Spin-Wechselwirkung zwei Satellitenpaare mit Kopplungskonstanten von  $524.0 \pm 1.0$  und  $430.4 \pm 3.0 \text{ Hz}$  deutlich unterscheidbar. Das relative Intensitätsverhältnis dieser Satellitenpaare ist annähernd 3:1, in Übereinstimmung mit dem  $^{77}\text{Se}\{^{31}\text{P}\}$ -MAS-NMR-Ergebnis. Aus der Integration der gesamten Satelliten-Peakfläche und der natürlichen Isotopenhäufigkeit von  $^{77}\text{Se}$  ergibt sich, daß jedes P-Atom an vier Se-Atome gebunden ist.

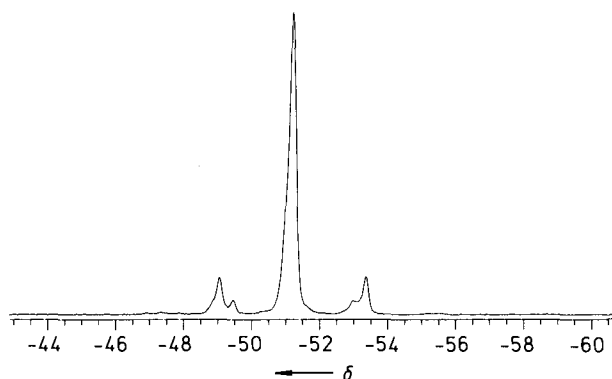


Abb. 3. 121.65 MHz- $^{31}\text{P}$ -MAS-NMR-Spektrum von  $\text{Ag}_7\text{PSe}_6$ . Rotationsfrequenz 2.3 kHz, 4  $\mu\text{s}$ -45°-Impulse, Triggerzeit 1 min, 56 Signalakkumulationen.

Aus den Ergebnissen ist zu folgern, daß die P-Atome Gitterplätze mit dreizähliger Symmetrie besetzen. Außerdem enthält die asymmetrische Einheit zwei weitere, nicht-äquivalente Se-Atome, die nur an Ag-Atome gebunden sind. Strukturinformationen dieser Art sind von großem Wert für unsere Bemühungen, die Struktur von  $\text{Ag}_7\text{PSe}_6$  mit Hilfe von Rietveld-Methoden aufzuklären.

Zusammenfassend läßt sich feststellen, daß heteronucleare Spin-Entkopplung die Auflösung von MAS-NMR-Spektren verbessern und Zuordnungen entscheidend erleichtern kann. Die Grenzen der Methode dürften dort liegen, wo die Anisotropie der chemischen Verschiebung der zum Zwecke der Entkopplung bestrahlten Kerne (hier  $^{31}\text{P}$ ) wesentlich größer als die Rotationsfrequenz ist. In solchen Fällen ist in jeder Phase der Probenrotation nur ein Teil der bestrahlten Kerne resonant, so daß der insgesamt erzielbare Entkopplungseffekt unvollständig bleibt. Effekte dieser Art lassen sich auch für selektive Einstrahllexperimente zur Aufklärung von Verknüpfungen in komplexeren Systemen nutzen.

### Experimentelles

$\text{CdGeP}_3$  wurde aus den Elementen bei 800 °C und  $10^{-3}$  Torr in evakuierten Quarzampullen synthetisiert. Die Abkühlgeschwindigkeit betrug  $20 \text{ K h}^{-1}$ .  $\text{Ag}_7\text{PSe}_6$  wurde in ähnlicher Weise durch Sintersynthese bei 500 °C dargestellt. Die Phasenreinheit beider Produkte wurde durch Röntgen-Pulveraufnahmen bestätigt. Alle NMR-Untersuchungen wurden mit einem General-Electric-GN-300-NMR-Spektrometer durchgeführt. Eine spezielle Probenkopfkonstruktion der Fa. Doty Scientific ermöglichte die breitbandige Doppelabstimmung innerhalb der Grenzen 70–175 MHz (X) und 20–80 MHz (Y). Das  $^{31}\text{P}$ -Entkopplungsfeld wurde aus dem gepulsten 300MHz-Signal des  $^1\text{H}$ -Entkopplers und eines PTS-250-Oszillators durch Mischen erzeugt, bis zu 200 Watt verstärkt (Amplifier Research 50 L und Henry-Radio-Hochfrequenzverstärker) und unter der exakten Resonanzbedingung eingestrahlt.

Eingegangen am 29. März 1990 [Z 3884]

- [1] T. M. Duncan, C. R. Dybowski, *Surf. Sci. Rep.* 1 (1981) 157.
- [2] J. B. Boyce, S. E. Ready, *Phys. Rev. B* 38 (1988) 11 008.
- [3] C. D. Mackowka, C. P. Slichter, J. H. Sinfelt, *Phys. Rev. B* 31 (1985) 5663.
- [4] C. D. Mackowka, C. P. Slichter, J. H. Sinfelt, *Phys. Rev. Lett.* 49 (1982) 379.
- [5] Andere heteronucleare Doppelresonanz-Experimente in Kombination mit MAS sind bekannt: Doppel-Kreuzpolarisation (E. W. Hagaman, *J. Am. Chem. Soc.* 110 (1988) 5594), Rotationsecho-Doppelresonanz (T. Gullion, J. Schaefer, *J. Magn. Reson.* 81 (1989) 196) und Rotations-Resonanz-Rückkopplung (T. G. Oas, M. H. Levitt, R. G. Griffin, *J. Chem. Phys.* 89 (1988) 692). Diese Versuche nutzen die in der Probe enthaltenen Protonen als Magnetisierungsreservoir.
- [6] M. M. Maricq, J. S. Waugh, *J. Chem. Phys.* 70 (1979) 3300.
- [7] J. Herzfeld, A. E. Berger, *J. Chem. Phys.* 73 (1980) 6021.
- [8] F. W. Kuhs, R. Nitsche, K. Scheunemann, *Mater. Res. Bull.* 14 (1979) 241.
- [9] Das experimentelle Flächenverhältnis A/(B + C) beträgt ca. 1.7:1; in grober Übereinstimmung mit dem erwarteten Verhältnis P-gebundener und nicht P-gebundener Se-Atome. Die Abweichung hängt vermutlich mit den unterschiedlichen Relaxationszeiten der verschiedenen Spezies zusammen. A und C relaxieren wesentlich langsamer als B.