

Interessant wegen:

Li-Ionenleitung

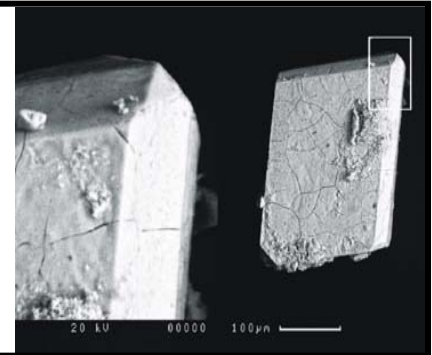
Nichtlinearer dielektrischer und optischer Eigenschaften

AB- statt A- bzw. ABC-Bandensysteme im Bereich der $\nu(\text{OH})$



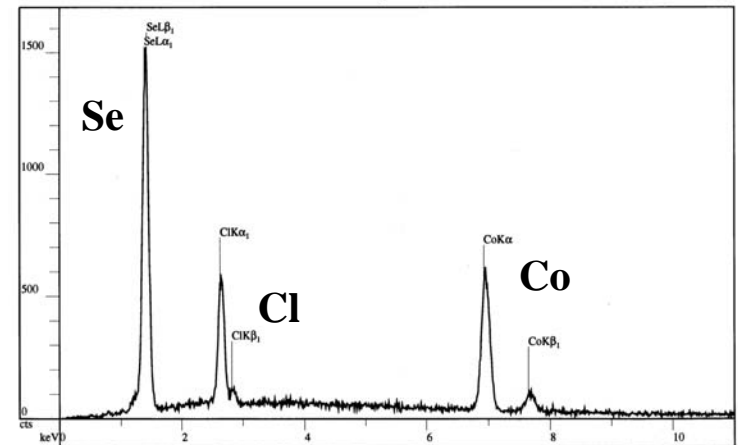
Bisher bekannte Li-Co-Oxoselenate(IV) und -Halogenide:

$\text{Li}_2\text{Co}_3(\text{SeO}_3)_4$ (Wildner et al. 1999),
 $\text{Co}_2(\text{HSeO}_3)\text{Cl}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (Harrison 2000)



Darstellung

- Jeweils 15ml 0,5 molare Li_2SeO_3 + ges. LiCl -Lösung + 10%-iger $\text{Co}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$
- Entstehender violetter Nd. mit SeO_2 bis $\text{pH} = 1$ lösen, filtrieren und in Kristallisierschale überführen („benetzen“)
- Abdampfen unter Standardbedingungen
- Nach 4 Wochen große prismatische violette Kristalle
- Stark hygroskopisch und oxydationsempfindlich !

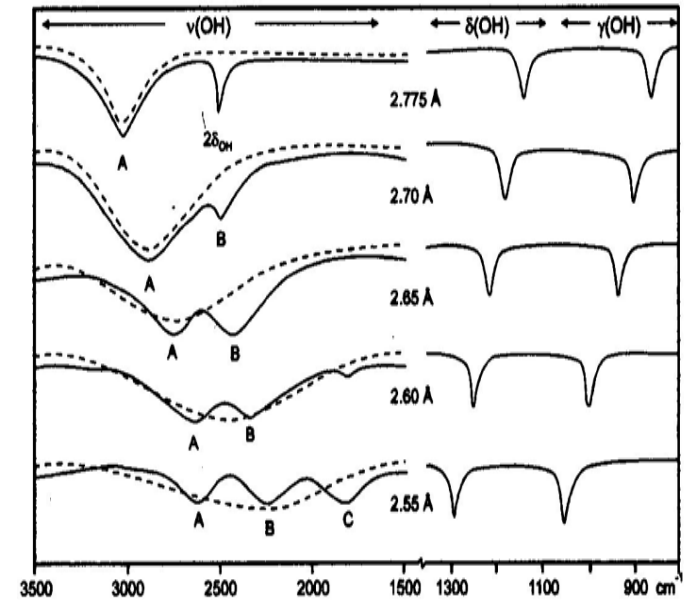
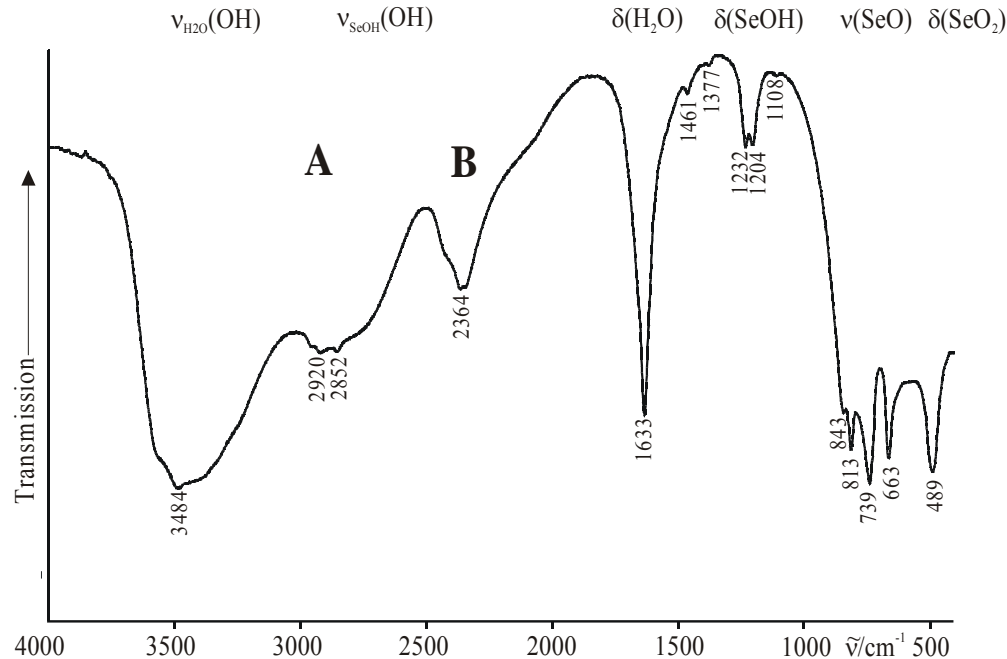


Flammenprobe (Rotemission): **Li**

EDX (3-Punkt):

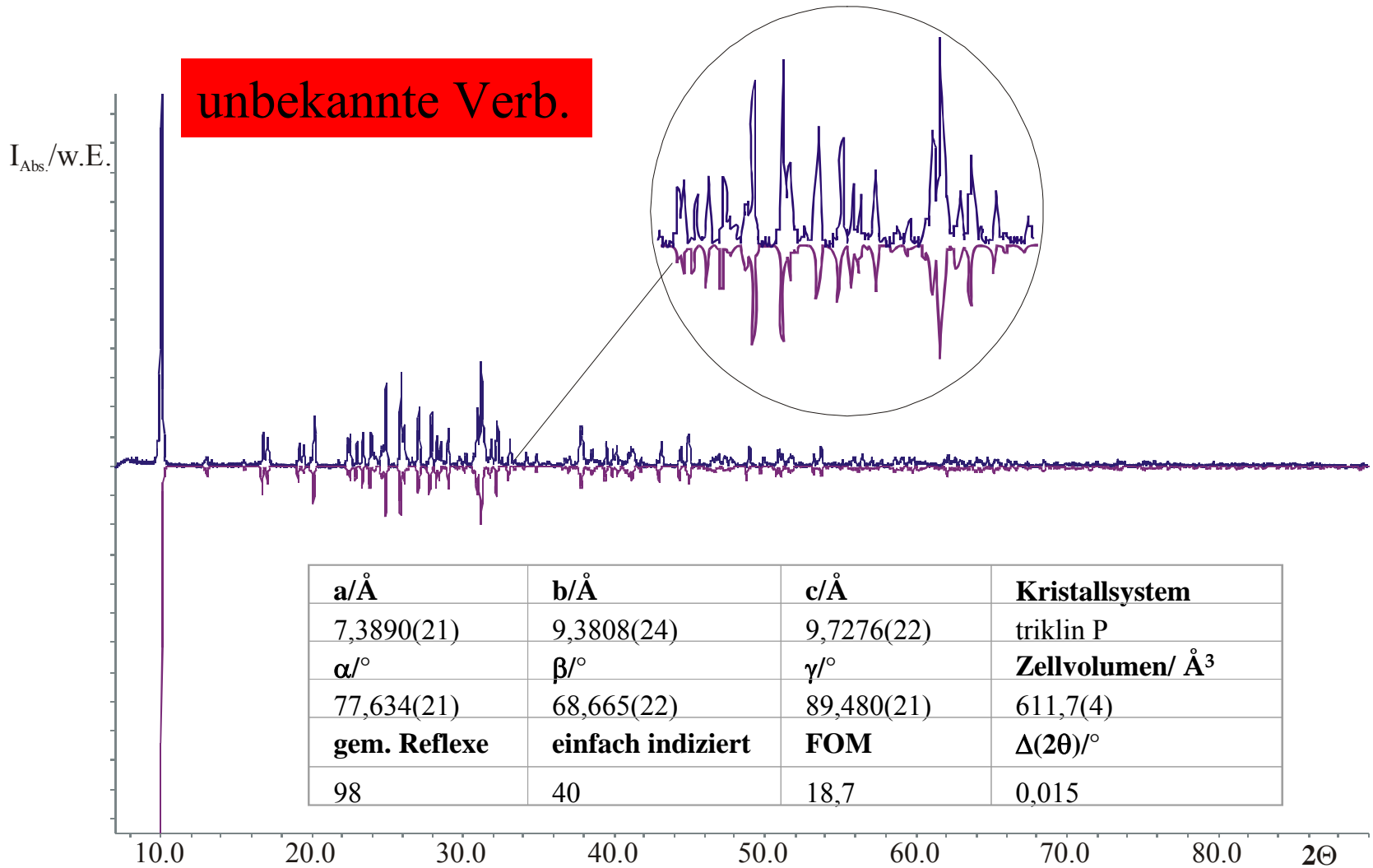
Co: 1.94 Se: 3.88 Cl: 2.92

IR-Absorptionsspektrum



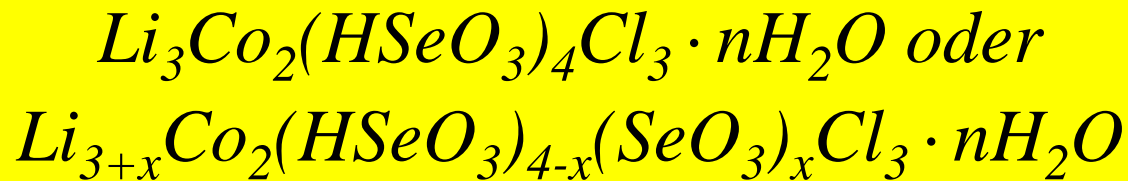
- Breiter $\nu(\text{OH})$ -Bereich zwischen 3650 und 3000 cm^{-1} \Rightarrow mehrere KWM
- Zwei $\delta(\text{SeOH})$ -Moden: mindestens zwei HSeO_3^- -Gruppen
- *AB-Bandensystem*: Fermi-Resonanzkopplung der ungestörten $\nu(\text{OH})$ -Mode mit dem Oberton der *in-plane*-Deformationsschwingung $2\delta(\text{OH})$
- AB-Bandenlage lässt auf $d(\text{O}\cdots\text{O})$ -Abstände von etwa 265 pm , also starke H-Brücken schließen

Pulverdiffraktogramm



Bisherige Ergebnisse

- Flammenfärbung: Li
- EDX: Co:Se:Cl = 2:4:3
- IR: HSeO_3^- , $(\text{SeO}_3^{2-}?)$, H_2O
- Pulverdiffraktogramm: kristallin, triklin, unbekannte Verbindung



Röntgen-Einkristallstrukturanalyse

- 3 IPDS-Messungen von 2 verschiedenen Kristallen (alle bei $T = 100\text{K}$)
- Starke Zersetzung, Daten bis $\Phi \sim 100^\circ$ (40 %) „verwertbar“, $2\Theta = 60.3^\circ$
- Lösung in $P1$, $R_{\text{int.}} = 0.11$, $R1 = 0.06$, $wR2 = 0.16$ (O isotrop)

Ergebnis: $\text{Li}_2\text{Co}_2(\text{HSeO}_3)_4\text{Cl}_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ ($Z = 1$)

↓ ↓ ↓ ↓ ↓
2i 1b + 1h 2 x 2i 2i + 1e 5 x 2i

Ladungsbilanz:

$$\begin{array}{rcl} 2 \text{Li}^+ + 2 \text{Co}^{2+} & = & 6+ \\ 4 \text{HSeO}_3^- + 3 \text{Cl}^- & = & 7- \\ \hline & & 1- \end{array} \quad \text{???$$

Elektroneutralität !?

➤ Drei chemisch sinnvolle Möglichkeiten für $\text{Li}_2\text{Co}_2(\text{HSeO}_3)_4\text{Cl}_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$:

- I. **HCl-Addukt**: $\text{Li}_2\text{Co}_2(\text{HSeO}_3)_4\text{Cl}_2 \cdot \text{HCl} \cdot 10\text{H}_2\text{O}$
- II. **Hydroniumion** ($\text{pH} < 1$!): $\text{Li}_2\text{Co}_2(\text{HSeO}_3)_4\text{Cl}_3 \cdot \text{H}_3\text{O}^+ \cdot 9\text{H}_2\text{O}$
- III. **Gemischvalente Verbindung** ($\text{Co}^{\text{II}}/\text{Co}^{\text{III}}$): $\text{Li}_2\text{Co}^{\text{II}}\text{Co}^{\text{III}}(\text{HSeO}_3)_4\text{Cl}_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$

Option I (HCl-Addukt):

- Keine $\nu(\text{H-Cl})$ -Mode ($\sim 2800 \text{ cm}^{-1}$) im IR-Absorptionsspektrum beobachtet: \Rightarrow durch A-Bande verdeckt ??
- Cl-Umgebung im Strukturmodell:
Cl1: Co, Se, 2 O_W -koordiniert (tetraedrisch)
Cl2: „frei“

...von sechs KWM (O_W) oktaedrisch koordiniert!!!

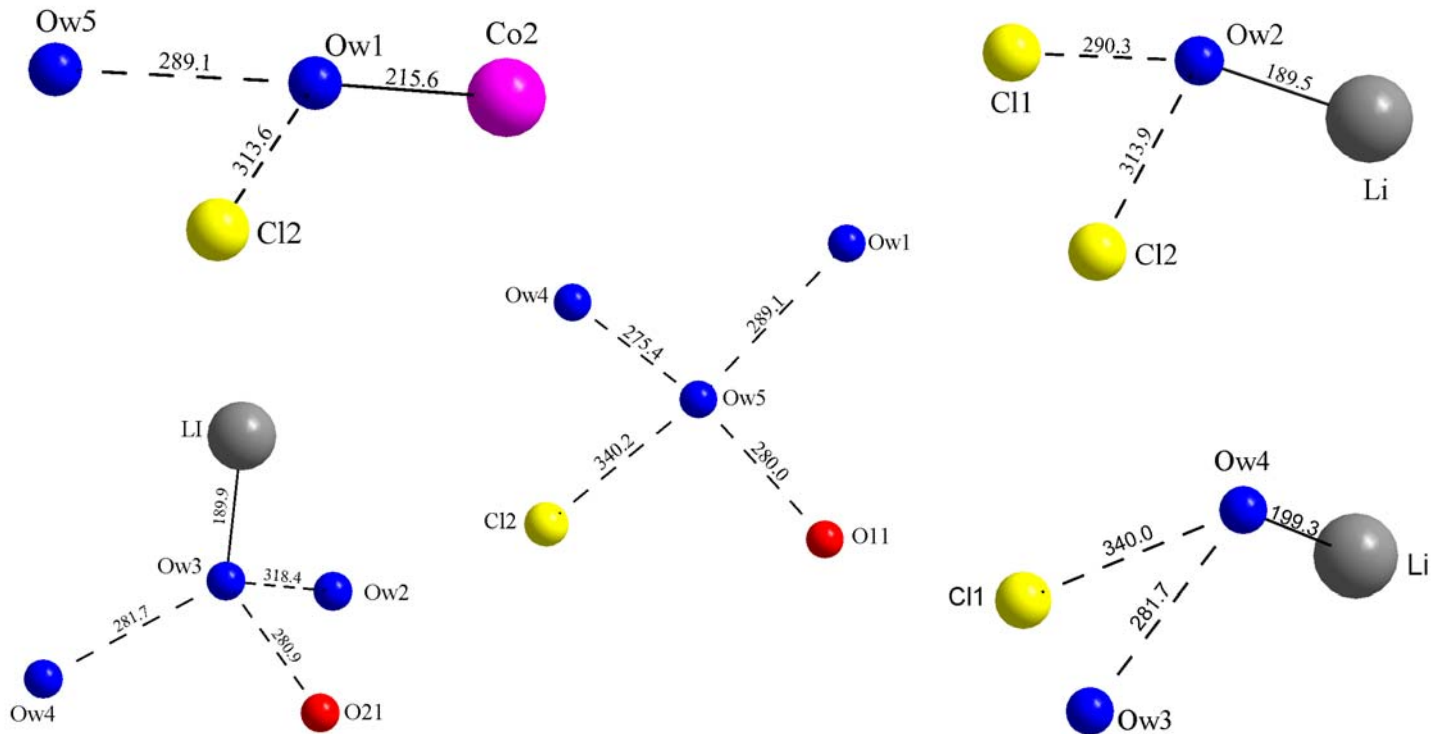


Option II (Hydroniumion):

- H_3O^+ i.a. $\text{sp}^2 \Rightarrow$ kein KWM genügt geometrischen Bedürfnissen
- *Analyse der KWM-Umgebung ergibt:*

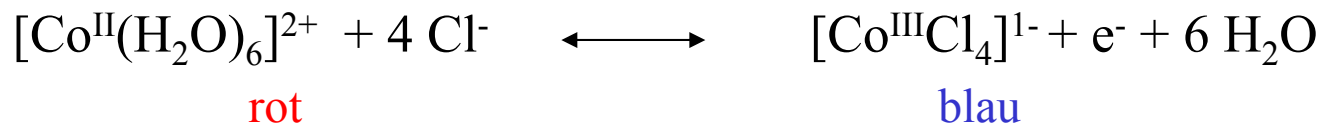
Ow1: trigonal-planar aber Co^{2+}

Ow2, Ow3, Ow4, Ow5 („frei“): tetraedrisch oder trigonal pyramidal



Option III (Gemischtvalentes Kobalt):

- Co^{II} (d^7 , HS, rot) und Co^{III} (d^6 , LS, diamag., blau): beide oktaedrisch
- Experiment: „Chemische Uhr“ => Lsg. im Wechsel rot/blau (~7d)

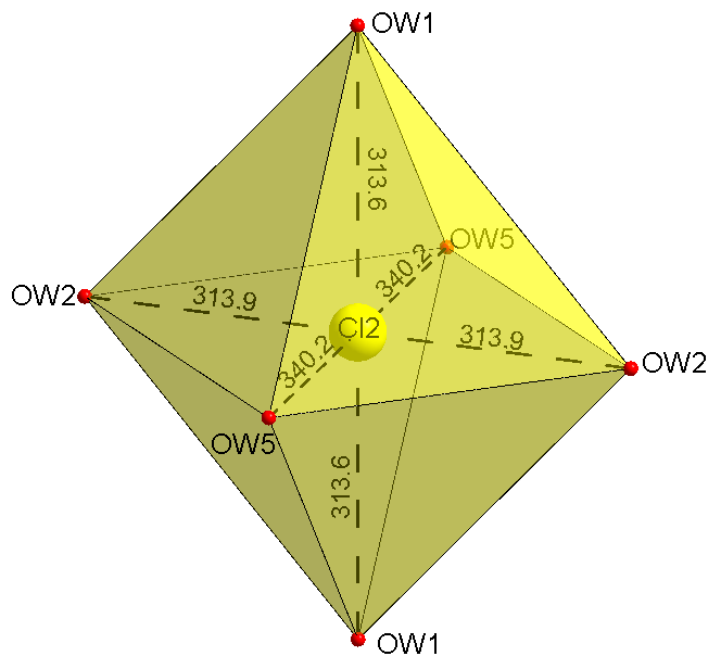


- Oxydation von Co^{II} durch $\text{H}_2\text{SeO}_3/\text{HSeO}_3^-$ möglich (rotes Se beob.)
- Co^{III} von *Alaunen* und in hoch hydratisierten Sulfaten wohlbekannt:



- GGW: $[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+} \longleftrightarrow [\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+} + e^- \quad E_0 = +1.84 \text{ V}$
- Co^{III} in wässrigen **sauren** Lösungen stabil !!
- In KX Co^{III} stabiler als Co^{II} (hohe KFSE bei t_{2g}^6 : $12/5 \Delta_o = \text{max.}$)
- $\text{Co}(\text{III})$ -Salze i.a. wasserzersetzlich und oxydationsempfindlich

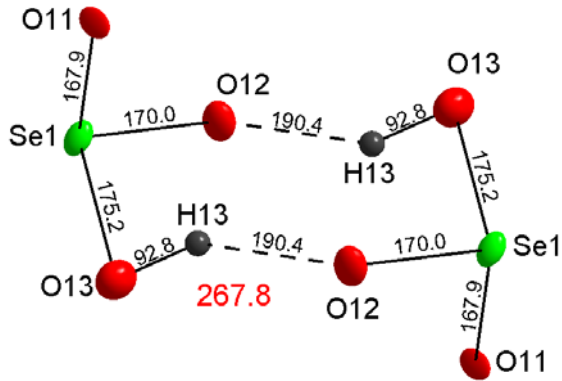
Option III (Gemischtvalentes Kobalt und $[\text{Cl}(\text{H}_2\text{O})_6]^-$ -Anionen):



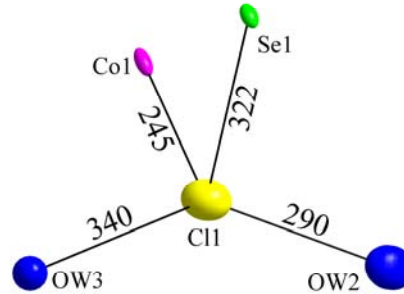
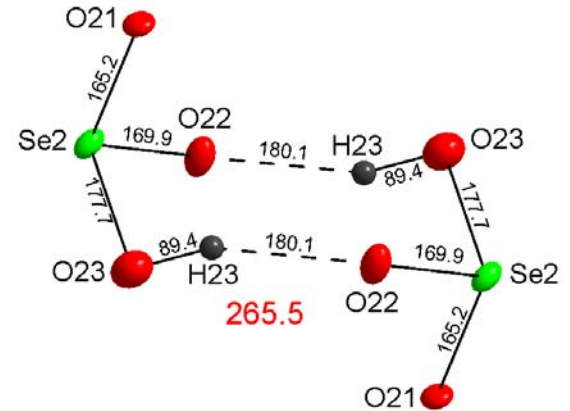
$[\text{Cl}(\text{H}_2\text{O})_6]^-$ -Anion

Weitere Baueinheiten

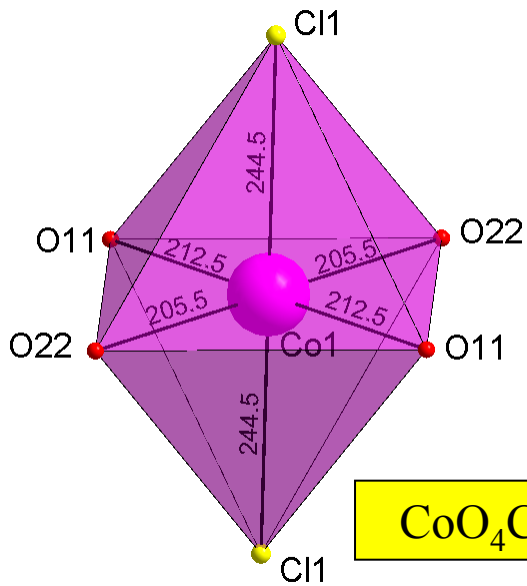
$\text{H}_2\text{Se}_2\text{O}_6^{2-}$ -Dimer(I)



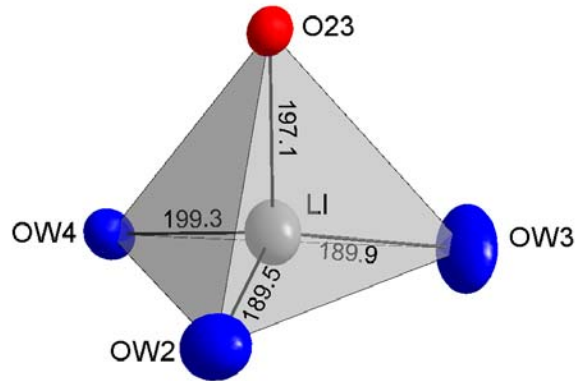
$\text{H}_2\text{Se}_2\text{O}_6^{2-}$ -Dimer(II)



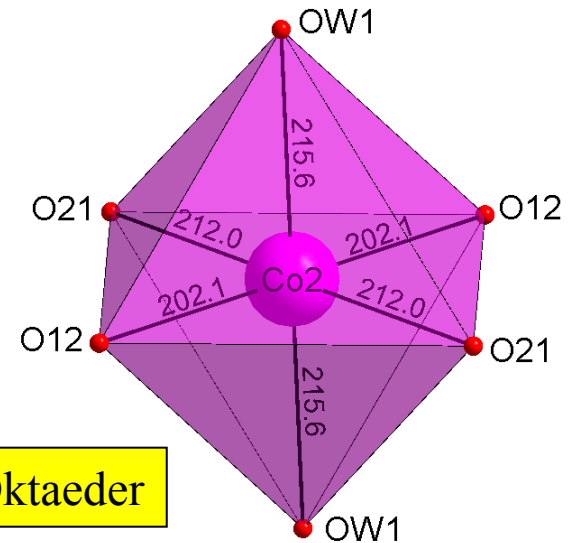
Cl1-Umgebung



CoO_4Cl_2 -Oktaeder

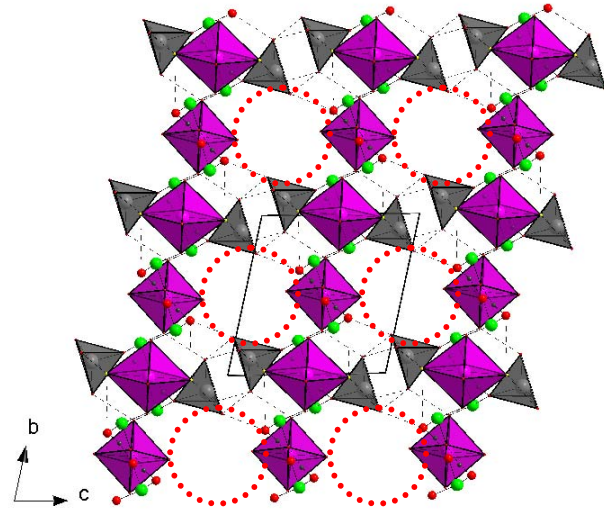


$\text{Li}(\text{H}_2\text{O})_3\text{O}$ -Tetraeder

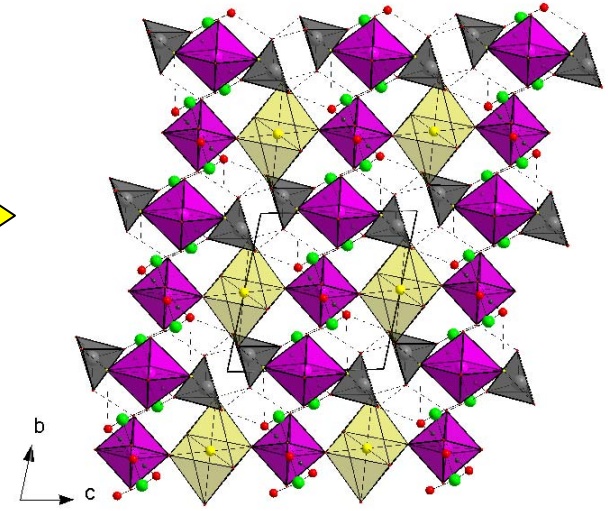
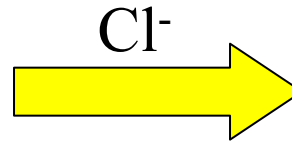


$\text{CoO}_4(\text{H}_2\text{O})_2$ -Oktaeder

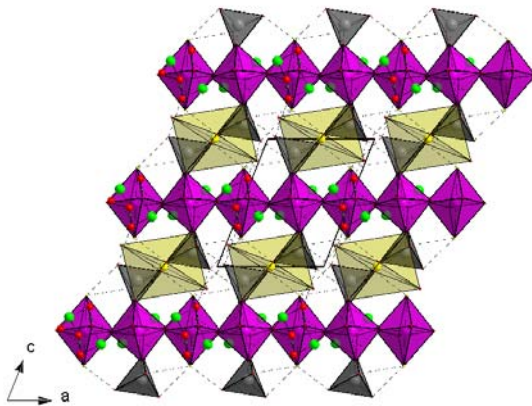
Kristallstruktur



Quasi-zeotyp mit Kanälen in [100]



3D Netzwerk isolierter, Selen- bzw. H-verbrückter Polyeder



Schichtartige Ausordnung von Co, Li und Cl

