

Darstellung und strukturelle Charakterisierung neuer  
Alkali- bzw. Erdalkalimetallperoxide, -hydrogenperoxide,  
~~-peroxocarbonate~~ und ~~-peroxyhydrate~~

Inaugural-Dissertation  
zur  
Erlangung des Doktorgrades  
der Mathematisch-Naturwissenschaftlichen Fakultät  
der Universität zu Köln

vorgelegt von

Mimoza Gjika  
aus Vlora, Albanien

Köln 2001

Die experimentellen Untersuchungen zu der vorliegenden Arbeit wurden in der Zeit von April 1999 bis August 2001 im Institut für Anorganische Chemie der Universität zu Köln unter der Leitung von Herrn Prof. Dr. A. Adam durchgeführt.

Herrn Prof. Dr. A. Adam danke ich herzlich für sein stetes Interesse sowie die großzügige Förderung und Unterstützung dieser Arbeit.

Herrn Prof. Dr. G. Meyer danke ich herzlich für die Förderung dieser Arbeit und für die finanzielle Unterstützung

Berichterstatter: Prof. Dr. A. Adam  
Prof. Dr. G. Meyer

Tag der mündlichen Prüfung: 03.12.2001

## Abstract

The reaction of  $\text{CsHCO}_3$  with  $\text{Mg}(\text{OH})_2$  and  $\text{H}_2\text{O}_2$  (70 %) yielded single crystals of  $\text{Cs}_2\{\text{Mg}[(\text{O}_2)\text{CO}_2]_2(\text{H}_2\text{O})_2\} \cdot 2 \text{H}_2\text{O}_2$ . The determination of the crystal structure of  $\text{Cs}_2\{\text{Mg}[(\text{O}_2)\text{CO}_2]_2(\text{H}_2\text{O})_2\} \cdot 2\text{H}_2\text{O}_2$  proved the peroxocarbonate ion for the first time by means of X-ray diffraction. The structure contains isolated  $\{\text{Mg}[(\text{O}_2)\text{CO}_2]_2(\text{H}_2\text{O})_2\}$  octahedra. The peroxocarbonate ions are coordinated to the  $\text{Mg}^{2+}$  ion in a chelating way. The crystal structure was additionally refined from low temperature diffraction data.

Single crystals of  $\text{NaOOH} \cdot 0,5 \text{H}_2\text{O}_2 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$  were obtained by the reaction of  $\text{NaOH}$  and  $\text{H}_2\text{O}_2$  (86 %). The X-ray structure determination of  $\text{NaOOH} \cdot 0,5 \text{H}_2\text{O}_2 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$  allowed for the first time the detailed investigation of the hydrogenperoxide ion ( $\text{HOO}^-$ ). The proton of the  $\text{HOO}^-$  ion is bonded to the same oxygen atom that is also coordinated to the  $\text{Na}^+$  ions. The structure of  $\text{NaOOH} \cdot 0,5 \text{H}_2\text{O}_2 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$  contains two crystallographically different  $\text{Na}^+$  ions. Both are octahedrally coordinated. The  $[\text{Na}(1)\text{O}_6]$  and  $[\text{Na}(2)\text{O}_6]$  octahedra are connected via corners and edges.

The reaction of  $\text{KO}_2$  and  $\text{H}_2\text{O}_2$  (92 %) yielded single crystals of  $\text{KOOH} \cdot 1,5 \text{H}_2\text{O}_2$ . In the structure of  $\text{KOOH} \cdot 1,5 \text{H}_2\text{O}_2$  the  $[\text{K}\text{O}_8]$  polyhedra are edge connected. In the low temperature Raman spectrum two peaks were found. The peak at  $869,5 \text{ cm}^{-1}$  corresponds to the  $\nu(\text{O}-\text{O})$  mode of the  $\text{H}_2\text{O}_2$  molecule and the peak at  $834,4 \text{ cm}^{-1}$  corresponds to the  $\nu(\text{O}-\text{O})$  mode of the  $\text{HOO}^-$  ion.

Single crystals of  $\text{CsOOH} \cdot 2 \text{H}_2\text{O}_2$  were obtained by the reaction of  $\text{Cs}$  metal with  $\text{H}_2\text{O}_2$  (95 %) under nitrogen atmosphere. In the crystal structure two different connections of  $[\text{Cs}\text{O}_{13}]$  polyhedra were found. On one hand two  $[\text{Cs}\text{O}_{13}]$  polyhedra are connected along  $[100]$  via an oxygen atom of the  $\text{HOO}^-$  ion, on the other hand the linkage occurs along  $[111]$  via edges built from four  $\text{H}_2\text{O}_2$  molecules.

Single crystals of  $\text{Rb}_2\text{O}_2 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}_2$  were obtained by the reaction of  $\text{Rb}$  metal with  $\text{H}_2\text{O}_2$  (87 %) under nitrogen atmosphere. The structure consists of layers of  $[\text{Rb}\text{O}_{11}]$  polyhedra. The  $[\text{Rb}\text{O}_{11}]$  polyhedra are connected via corners and edges. In the low temperature Raman spectrum three peaks were found, which correspond to the  $\nu(\text{O}-\text{O})$  modes of the  $\text{O}_2^{2-}$  ion and the  $\nu(\text{O}-\text{O})$  vibrations of the different  $\text{H}_2\text{O}_2$  molecules.

The reaction of  $\text{Na}_2\text{O}_2$  with  $\text{H}_2\text{O}_2$  (75 %) under nitrogen atmosphere yielded crystals of  $\text{NaOH} \cdot 2 \text{H}_2\text{O}_2 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$ . The structure contains isolated  $[\text{Na}\text{O}_6]$  octahedra. In the structure unusual hydrogen bonds  $\text{O}(\text{OH}^-) \cdots \text{O}(\text{H}_2\text{O}_2)$  with donor acceptor distances of  $334,1(6) \text{ pm}$  and an angle  $\text{O}-\text{H} \cdots \text{O}$  of  $103,2^\circ$  were found.

## Abstract

Durch Umsetzung von  $\text{CsHCO}_3$  mit  $\text{Mg}(\text{OH})_2$  in  $\text{H}_2\text{O}_2$  (70 %) konnte  $\text{Cs}_2\{\text{Mg}[(\text{O}_2)\text{CO}_2]_2(\text{H}_2\text{O})_2\} \cdot 2\text{H}_2\text{O}_2$  einkristallin dargestellt werden. Mit der Strukturaufklärung von  $\text{Cs}_2\{\text{Mg}[(\text{O}_2)\text{CO}_2]_2(\text{H}_2\text{O})_2\} \cdot 2\text{H}_2\text{O}_2$  gelang der erstmalige strukturelle Nachweis eines Peroxocarbonat-Ions. In der Struktur liegen isolierte  $\{\text{Mg}[(\text{O}_2)\text{CO}_2]_2(\text{H}_2\text{O})_2\}$ -Oktaeder vor. Das Peroxocarbonat-Ion koordiniert zweizählig an das  $\text{Mg}^{2+}$ -Ion. Desweiteren konnte die Struktur von  $\text{Cs}_2\{\text{Mg}[(\text{O}_2)\text{CO}_2]_2(\text{H}_2\text{O})_2\} \cdot 2\text{H}_2\text{O}_2$  bei  $-17^\circ\text{C}$  strukturell charakterisiert werden.

Bei der Reaktion von  $\text{NaOH}$  mit  $\text{H}_2\text{O}_2$  (86 %) entstand  $\text{NaOOH} \cdot 0.5 \text{H}_2\text{O}_2 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$ . Mit der Strukturaufklärung von  $\text{NaOOH} \cdot 0.5 \text{H}_2\text{O}_2 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$  gelang auch hier der erstmalige röntgenographische Nachweis eines  $\text{HOO}^-$ -Ions. Auffallend an den  $\text{HOO}^-$ -Ionen ist, daß die Protonen an dieselben Sauerstoffatome gebunden sind, die auch an die  $\text{Na}^+$ -Ionen koordinieren. In  $\text{NaOOH} \cdot 0.5 \text{H}_2\text{O}_2 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$  liegen zwei kristallographisch unterscheidbare  $\text{Na}^+$ -Ionen vor, die oktaedrisch koordiniert sind. Die  $[\text{Na}(1)\text{O}_6]$ - und  $[\text{Na}(2)\text{O}_6]$ -Oktaeder sind ecken- und kantenverknüpft.

Durch Umsetzung von  $\text{KO}_2$  mit  $\text{H}_2\text{O}_2$  (92 %) konnte  $\text{KOOH} \cdot 1.5 \text{H}_2\text{O}_2$  dargestellt werden. In der Struktur von  $\text{KOOH} \cdot 1.5 \text{H}_2\text{O}_2$  werden die  $[\text{KO}_8]$ -Polyeder kantenverknüpft. Im Tieftemperatur-Raman-Spektrum findet man zwei Banden. Die Bande bei  $869,5 \text{ cm}^{-1}$  entspricht der  $\nu(\text{O}-\text{O})$ -Schwingung der  $\text{H}_2\text{O}_2$ -Moleküle, die Bande bei  $834,4 \text{ cm}^{-1}$  ist dem  $\text{HOO}^-$ -Ion zuzuordnen.

Durch Umsetzung von Cs-Metall mit  $\text{H}_2\text{O}_2$  (95 %) unter  $\text{N}_2$ -Atmosphäre wurde  $\text{CsOOH} \cdot 2 \text{H}_2\text{O}_2$  dargestellt. In der Struktur von  $\text{CsOOH} \cdot 2 \text{H}_2\text{O}_2$  findet man zwei unterschiedliche Verknüpfungen von  $[\text{CsO}_{13}]$ -Polyedern. Zum einen werden zwei  $[\text{CsO}_{13}]$ -Polyeder über ein Sauerstoffatom des  $\text{HOO}^-$ -Ions entlang  $[100]$  eckenverknüpft und zum anderen findet man die Flächenverknüpfung über vier  $\text{H}_2\text{O}_2$ -Moleküle entlang  $[111]$ .

Durch Umsetzung von Rb-Metall mit  $\text{H}_2\text{O}_2$  (87 %) unter  $\text{N}_2$ -Atmosphäre konnte  $\text{Rb}_2\text{O}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}_2$  einkristallin dargestellt werden. Die Struktur von  $\text{Rb}_2\text{O}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}_2$  besteht aus dicht gepackten Schichten von  $[\text{RbO}_{11}]$ -Polyedern. Auffallende Strukturmerkmale in dieser Verbindung sind ecken-, kanten und flächenverknüpfte  $[\text{RbO}_{11}]$ -Polyeder. Im TT-Raman-Spektrum dieser Verbindung findet man drei Banden, die den  $\text{O}_2^{2-}$ -Ionen (mit  $d(\text{O}-\text{O})=140,7(7) \text{ pm}$ ) und den kristallographisch unterschiedlichen  $\text{H}_2\text{O}_2$ -Molekülen zuzuordnen sind.

Durch Umsetzung von  $\text{Na}_2\text{O}_2$  mit  $\text{H}_2\text{O}_2$  (75 %) unter  $\text{N}_2$ -Atmosphäre entstand  $\text{NaOH} \cdot 2 \text{H}_2\text{O}_2 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$ . In der Struktur liegen  $[\text{NaO}_6]$ -Oktaeder vor. Zwischen den Schichten befinden sich die  $\text{H}_2\text{O}_2$ -Moleküle. Hier beobachtet man eine ungewöhnliche  $\text{O}(\text{OH}) \cdots \text{O}(\text{H}_2\text{O}_2)$ -Wasserstoffbrückenbindungen mit einem  $\text{O} \cdots \text{O}$ -Abstand von  $334,1(6) \text{ pm}$  und  $\text{O}-\text{H} \cdots \text{O}$ -Winkel von  $103,2(9)^\circ$ .

## Inhaltverzeichnis

<b>1</b>	<b>Einleitung</b>	<b>1</b>
<b>2</b>	<b>Arbeitsmethoden</b>	<b>2</b>
	2.1 Präparative Methoden	2
	2.2 Röntgenographische Methoden	2
	2.2.1 Einkristallverfahren	3
	2.3 Spektroskopische Methoden	3
	2.3.1 Raman-Spektroskopie	3
	2.4 Rechenmethoden	3
	2.4.1 Aufbereitung von Diffraktometerdaten	3
	2.4.2 Strukturlösung und -verfeinerung	5
	2.5 Thermoanalytische Methoden	5
<b>3</b>	<b>Wasserstoffperoxid</b>	<b>6</b>
	3.1 Elektronenkonfiguration. Symmetrie	6
	3.2 Kernabstände ( $r$ , $r'$ ), Bindungswinkel $\theta$ , Diederwinkel $\chi$	6
	3.3 Konstitution, Assoziation, Wasserstoffbrücken	7
	3.4 Gitterstruktur und Eigenschaften	8
	3.5 Molekülschwingungen	8
<b>4</b>	<b>Cäsiummagnesiumperoxocarbonat-Dihydrat-Diperoxohydrat,</b>	<b>9</b>
	<b><math>\text{Cs}_2\{\text{Mg}[(\text{O}_2)\text{CO}_2]_2(\text{H}_2\text{O})_2\} \cdot 2\text{H}_2\text{O}_2</math></b>	
	4.1 Literaturübersicht und Diskussion	9
	4.2 Darstellung und röntgenographische Charakterisierung	11
	4.3 Diskussion der Kristallstruktur	19
<b>5</b>	<b>Akklalimetallhydrogenperoxide der allgemeinen Zusammensetzung</b>	
	<b><math>\text{AOOH} \cdot m\text{H}_2\text{O}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}</math> mit <math>\text{A} = \text{Na}, \text{K}, \text{Cs}</math>; <math>m = 0,5; 1,5; 2</math> und <math>n = 0, 2</math></b>	<b>20</b>
	5.1 Natriumhydrogenperoxid-peroxohydrat-dihydrat, $\text{NaOOH} \cdot 0,5\text{H}_2\text{O}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	20
	5.1.1 Darstellung und röntgenographische Charakterisierung	20
	5.1.2 Diskussion der Kristallstruktur	32
	5.2 Kaliumhydrogenperoxid-peroxohydrat, $\text{KOOH} \cdot 1,5\text{H}_2\text{O}_2$	33
	5.2.1 Darstellung und röntgenographische Charakterisierung	34
	5.2.2 Diskussion der Kristallstruktur	43

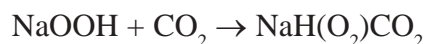
---

5.2.3	Thermoanalytische Untersuchung	44
5.2.4	Diskussion des Schwingungsspektrums	44
5.3	Cäsiumhydrogenperoxid-diperoxohydrat, $\text{CsOOH} \cdot 2\text{H}_2\text{O}_2$	45
5.3.1	Darstellung und röntgenographische Charakterisierung	46
5.3.2	Diskussion der Kristallstruktur	53
5.3.3	Diskussion des Schwingungsspektrums	54
<b>6</b>	<b>Rubidiumperoxid-hexaperoxohydrat, <math>\text{Rb}_2\text{O}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}_2</math></b>	<b>55</b>
6.1	Darstellung und röntgenographische Charakterisierung	56
6.2	Diskussion der Kristallstruktur	68
6.3	Thermoanalytische Untersuchung	69
6.4	Diskussion des Schwingungsspektrums	69
<b>7</b>	<b>Natriumhydroxid-diperoxohydrat-dihydrat, <math>\text{NaOH} \cdot 2\text{H}_2\text{O}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}</math></b>	<b>70</b>
7.1	Darstellung und röntgenographische Charakterisierung	70
7.2	Diskussion der Kristallstruktur	79
7.3	Thermoanalytische Untersuchung	80
7.4	Diskussion des Schwingungsspektrums	80
<b>8</b>	<b>Ammoniumstrontiumphosphat-hexaperoxohydrat, <math>\text{NH}_4[\text{Sr}(\text{H}_2\text{O}_2)_6]\text{PO}_4</math></b>	<b>81</b>
8.1	Darstellung und röntgenographische Charakterisierung	81
8.2	Diskussion der Kristallstruktur	91
<b>9</b>	<b>Strukturelle Betrachtungen an Peroxoverbindungen</b>	<b>92</b>
9.1	Hydrogenperoxocarbonat und Peroxocarbonat	93
9.1.1	Bindungslängen	94
9.1.2	Bindungswinkel	94
9.2	Das Hydrogenperoxid-Ion	96
<b>10</b>	<b>Zusammenfassung</b>	<b>99</b>
<b>11</b>	<b>Literaturverzeichnis</b>	<b>105</b>

## 1 Einleitung

Carbonate und Hydrogencarbonate sind in jüngster Zeit Gegenstand intensiver Untersuchungen [1-14]. Dagegen ist über Peroxoverbindungen, die sich von Carbonaten bzw. der Kohlensäure ableiten lassen, in strukturemischer Hinsicht wenig bekannt. Dennoch schlagen JONES und GRIFFITH [15] eine Unterteilung in zwei Verbindungsklassen vor: Carbonat-Peroxyhydrate mit „kristallin gebundenem“ Wasserstoffperoxid [16-17] und „echte“ Peroxocarbonate, in denen eine C-O-O-Gruppierung vorliegen soll [18-22]. Letztere konnten kürzlich von ADAM und MEHTA in Form von Hydrogenperoxocarbonaten der Alkalimetalle synthetisiert und erstmals strukturell charakterisiert werden [23-25]. Obwohl auch einige Peroxocarbonate in der Literatur erwähnt werden [18-22], gelang ein entsprechender struktureller Nachweis bisher nicht.

Da der experimentelle Zugang zu entsprechenden Peroxo- und Hydrogenperoxocarbonaten nicht einfach ist, sollte in Anlehnung an die Umsetzung der Alkalimetallhydroxide mit gasförmigen Kohlendioxid versucht werden, über die Reaktion von Alkalimetallhydrogenperoxiden mit Kohlendioxid gemäß



einen neuen Syntheseweg zu beschreiten.

Es stellte sich jedoch heraus, daß in der älteren Literatur zwar Hinweise auf die Existenz von Hydrogenperoxiden zu finden sind [26-30], diesbezügliche strukturemische Befunde fehlen. So bot sich an, auch diese Stoffgruppe experimentell und strukturanalytisch zu erschließen.

Für eine weitergehende Charakterisierung von Peroxoverbindungen sollten auch schwingungsspektroskopische Methoden, insbesondere Raman-Untersuchungen, herangezogen werden.



## 2 Arbeitsmethoden

### 2.1 Präparative Methoden

Sämtliche Reaktionsschritte wurden entweder in einem mit Natriumchlorid versetzten Eis/Wasser-Bad bei Temperaturen von  $-20^{\circ}\text{C}$  bis  $-2^{\circ}\text{C}$  oder in flüssigem Stickstoff durchgeführt. Die Reaktionslösungen wurden zur Kristallisation bei  $-17^{\circ}\text{C}$  bis  $-2^{\circ}\text{C}$  in einem Gefrierschrank gelagert. Reaktionen, bei denen Alkalimetallperoxide verwendet wurden, erfolgten unter Stickstoffatmosphäre mit Hilfe der Schlenkrohrtechnik. Der dabei verwendete Stickstoff wurde über einen BTS-Katalysator (MERCK, mind. 88 %) von Sauerstoffspuren befreit und mit festem KOH (MERCK, p.a., mind. 85 %) und Sicapent (MERCK, LAB, mind. 90 %) getrocknet. Methanol und Ethanol wurde nach Standardverfahren absolutiert [35]. Die eingesetzten Alkalimetallhydrogencarbonate ( $\text{CsHCO}_3$ : Alfa, JOHNSON MATTHEY GmbH;  $\text{NH}_4\text{HCO}_3$ : FLUKA, mind. 99,5 %) und Alkalimetallperoxide ( $\text{Na}_2\text{O}_2$ : Alfa, JOHNSON MATTHEY GmbH 80 %;  $\text{KO}_2$ : ALDRICH 99%) wurden ohne weitere Reinigung eingesetzt.  $\text{Mg}(\text{OH})_2$  und  $\text{Sr}(\text{OH})_2$  wurden frisch gefällt. Das eingesetzte Wasserstoffperoxid (FLUKA, 35 %) wurde bei  $45^{\circ}\text{C}$  und 12 mmHg bis zu einer Konzentration von 96 %  $\text{H}_2\text{O}_2$  durch Destillation angereicht [36-41]. Rubidium (ALFA, JOHNSON MATTHEY GmbH 99%) und Cäsium (MERCK, 99,5%) wurden ohne weitere Reinigung eingesetzt. Die Darstellung von Alkalimetallmethanolat-Lösungen erfolgte unter Stickstoffatmosphäre, wobei das jeweilige Alkalimetall unter kontrollierter Kühlung in Methanol gelöst wurde. Das inertisierte Reaktionsgefäß, in dem sich eine zerschlagene Ampulle mit dem jeweiligen Alkalimetall befand, wurde jeweils vor und nach Zugabe des Alkohols gewogen. Die Bestimmung der Dichte der Lösung erfolgte durch Wiegen eines abgemessenen Volumens. Aus der Gesamtmasse der Lösung und der Dichte ließ sich aufgrund der eingesetzten Alkalimetallmenge die Konzentration an Alkalimetallmethanolat in einer für reproduzierbare Ergebnisse ausreichenden Genauigkeit erfassen. Zur Darstellung von möglichst wasserfreien methanolischen Alkalimetallhydrogenperoxidlösungen wurde hochkonzentriertes Wasserstoffperoxid (bis 96 %) zugesetzt.

### 2.2 Röntgenographische Methoden

#### 2.2.1 Einkristallverfahren

Zur Isolierung von Einkristallen unter Verwendung eines Polarisationsmikroskops (ZEISS) wurde eine Apparatur verwendet, welche das Arbeiten bei tiefen Temperaturen erlaubte [42]. Die zu untersuchende Probe wurde dabei ständig von einem regelbaren, kalten Stickstoffstrom umspült. Mit Hilfe von polarisiertem Licht wurden Kristalle auf Zwillingsbildung und Qualität hin kontrolliert. Für die Strukturaufklärung geeignete Einkristalle wurden aus der Probe ausgelesen, in eine inerte Trägerflüssigkeit

(Perfluorpolyether 216, niederviskos, Fa. ABCR) überführt und in einem kleinen Tropfen des Polyethers in eine LINDEMANN-Glaskapillare ( $\varnothing$  0,3 mm) positioniert. Die auf diese Weise isolierten Kristalle wurden in einem mit flüssigem Stickstoff gefüllten Dewar-Gefäß gelagert. Die Bestimmung des Kristallsystems und der Gitterkonstanten sowie die Messung der Reflexintensitäten erfolgten unter Kühlung des Markröhrchens mit flüssigem Stickstoff bei 170K (-103°C) auf einem *Imaging Plate Diffraction System*, IPDS (Fa. STOE & CIE, Mo-K $_{\alpha}$ -Strahlung, Graphit-Monochromator). Auf dem IPDS ausgemessene hkl-Indizes und Zentraldistanzen der Kristallflächen konnten für eine numerische Absorptionskorrektur verwendet werden.

## 2.3 Schwingungsspektroskopische Methoden

### 2.3.1 Raman-Spektroskopie

Tieftemperatur-Raman-Spektren wurden mit einem FT-Raman-Spektrometer (RFS100/S) der Firma BRUKER in 180°-Anordnung aufgenommen. Zur Anregung diente die 1064 nm-Linie eines Neodym-YAG-Festkörperlaser. Die Laserleistung lag probenabhängig zwischen 50-350 mW. Die Auflösung betrug 2 cm $^{-1}$ , zur Gerätesteuerung diente das Programm OPUS [43]. Die Probensubstanz wurde zunächst bei -40°C unter N $_2$ -Atmosphäre aus der Mutterlauge durch Filtration isoliert und mit Hilfe von Trockeneis-Kühlung gemessen.

## 2.4 Rechenmethoden

### 2.4.1 Aufbereitung der Diffraktometerdaten

Die Aufarbeitung der IPDS-Daten inklusive der Absorptionskorrekturen erfolgte mit den Programmen X-RED [44] und X-SHAPE [45]. Bei verzwilligten Kristallen wurden die Datensätze verzwilligter Individuen sofern möglich mit Hilfe der Programme RECIPE [46] und TWIN [47] getrennt.

### 2.4.2 Strukturlösung und -verfeinerung

Zur Abschätzung der Qualität der Daten wurden mit den Programmen SHELXL-93 und SHELXL-97 [48-50] Werte für  $R_{\text{int}}$  berechnet, die ein Maß für die Abweichung symmetrieäquivalenter Reflexe von ihrem Mittelwert in der entsprechenden Laueklasse angeben. Die Definition dieses Wert ist:

$$R_{\text{int}} = \frac{\sum_{i=1}^n |\bar{F}_o - \bar{F}_o^2|}{\sum_{i=1}^n F_o^2}$$

mit  $n$  = Zahl der symmetrieabhängigen Reflexe,  
 $F_o^2$  = beobachtetes Quadrat der Strukturamplitude,  
 $\bar{F}_o^2$  = aus symmetrieäquivalenten Reflexen gemitteltes Quadrat der Strukturamplitude.

Die Analyse der Auslöschungsbedingungen erfolgte mit den Programmen ABSENT [51]. Die Strukturlösung gelang in der Regel durch Pattersonsynthesen oder mit Hilfe direkter Methoden, beide durchgeführt mit den Programmen SHELXS-86 [52] bzw. SHELXS-97 [50]. Das Auffinden weiterer Atome erfolgte über sukzessive Fourier- bzw. Differenzfouriersynthesen mit den Programmen SHELXL-93 bzw. SHELXL-97 [48-50] unter Berücksichtigung der Atomfaktoren für die jeweiligen Elemente [53]. Bei der anschließenden Verfeinerung mit Hilfe der Methode der kleinsten Fehlerquadrate an  $F_o^2$  wurden die Temperaturfaktoren anisotrop behandelt. Die Güte der Verfeinerung ließ sich anhand der Gütefaktoren  $R1$ ,  $wR2$  und dem „Goodness of Fit“-Parameter,  $\text{GooF}$ , bestimmen, die wie folgt definiert sind:

$$R1 = \frac{\sum_{hkl} \left| |F_o| - |F_c| \right|}{\sum_{hkl} |F_o|} \quad wR2 = \sqrt{\frac{\sum_{hkl} w(F_o^2 - F_c^2)^2}{\sum_{hkl} w(F_o^2)^2}} \quad \text{GooF} = S = \sqrt{\frac{\sum_{hkl} w(F_o^2 - F_c^2)^2}{m - p}}$$

mit  $F_{o/c}$  = beobachtete/ berechnete Strukturamplitude

$F_{o/c}^2$  = Quadrat der Strukturamplitude ( beobachtet/berechnet )

$m$  = Zahl der Reflexe

$p$  = Zahl der Parameter

$w$  = Wichtungsfaktor ;  $W = 1/(\sigma^2(F_o^2) + (aP)^2 + bP)$

mit  $P = 1/3(F_o^2 + 2F_c^2)$  und  $a, b$  = anzupassende Parameter

Die Überprüfung der gefundenen Raumgruppensymmetrie [53] erfolgte mit dem Programm PLATON-98 [54]. Zur graphischen Darstellung der Strukturen dienten die Programme SCHAKAL-92 [55], ATOMS Vers. 3.2 [56], STOP97 [57] und POV-Ray Vers. 3.1d [58].

## 2.5 Thermoanalytische Methoden

Für die Kristallzüchtung neuer Alkalimetallperoxocarbonate und -peroxide ist die Kenntnis möglicher Phasengrenzen von großer Wichtigkeit.

Mit Hilfe einer neu konstruierten DSC-Meßzelle kann der thermische Abbau von Verbindungen, die bei Raumtemperatur nicht beständig sind, im Temperaturbereich zwischen  $-100^{\circ}\text{C}$  und  $+80^{\circ}\text{C}$  auf einfache Weise erstellt werden [59-63]. Diese Neukonstruktion ermöglichte das gleichzeitige Messen von bis zu 5 Proben, wodurch der zeitliche Aufwand zur Aufnahme von Meßreihen drastisch reduziert wird. Die Proben lassen sich bei RT oder bei vorgekühltem Meßkopf einsetzen. Als Kühlmedium diente flüssiger Stickstoff, der beim Verdampfen eine trockene, inerte Meßatmosphäre bildete, welche eine Eisbildung auf dem Meßkopf verhindert. Durch Variation der Eintauchtiefe des konusförmigen Kühlfingers in den flüssigen Stickstoff wurde die Starttemperatur gewählt. Nachdem sich thermisches Gleichgewicht eingestellt hatte, wurde über die Heizungssteuerung das Temperaturprogramm gestartet. Ein PID-Regler sorgte für einen streng linearen Temperaturverlauf. Die Aufheizrate betrug 0,2-10K/min (typisch 1,5 K/min). Zur Temperaturmessung wurde ein NiCr/Ni-Thermoelement eingesetzt.

### 3 Wasserstoffperoxid, H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>

#### 3.1 Elektronenkonfiguration, Symmetrie

Das H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>-Molekül ist kettenförmig gewinkelt und nicht eben. Die Punktgruppe ist C<sub>2</sub>. Die früher für möglich gehaltene ebene Molekülform, in denen sich die H-Atome in cis- oder in trans- Stellung befinden ( $\chi = 0^\circ$  bzw.  $180^\circ$ ) sind wegen hoher Potentialschranken nicht stabil. Dieses Ergebnis wird aus quantenmechanischen Berechnungen erstmals von W.G.PENNEY, G.B.B.M.SUTHERLAND abgeleitet [64-65]. Wie die Wechselwirkung zwischen den OH-Gruppen zu einer nicht ebenen Struktur führt, zeigen E.N.LASSETTRE, L.B.DEAN [66]. Eine Bestätigung für die theoretisch begründete Symmetrie liefern vor allem die Spektren (Hybridbanden im UR, Inversionsverdopplung) daneben auch das Dipolmoment [67]. Würden an den Bindungen nur reine p-Orbitale der O-Atome beteiligt sein, so wäre nach R. S. MULLIKEN  $\chi = 90^\circ$  [68]. Nach der LCAO-MO-SCF-Methode ergibt sich jedoch (bei Vernachlässigung der 1s-Orbitale der O-Atome), daß die 2s-Orbitale der O-Atome an jedem MO beteiligt sind. Die Bindungen kommen also nicht durch reine p-Orbitale, sondern durch sp<sup>3</sup>-Hybridorbitale zustande, so daß  $\chi > 90^\circ$  ist. Zwei Orbitale, die in der cis- und trans-Form nicht bindend wären, können daher an der Konjugation mit den anderen MO teilnehmen und die nicht ebene Anordnung stabilisieren [69].

Wäre die innere Rotation nicht durch Potentialschranken behindert, wären die OH-Gruppen frei gegeneinander drehbar, was sich in der Zugehörigkeit zur Punktgruppe C<sub>2h</sub> niederschlagen würde.

#### 3.2 Kernabstände (r, r'), Bindungswinkel $\theta$ , Diederwinkel $\chi$

Aus den drei Rotationskonstanten, die aus dem Rotationsschwingungsspektrum ableitbar sind, können nur drei geometrische Größen berechnet werden (Abb. 3.2.1). Der Abstand r' muß etwas kürzer sein als der O-H-Abstand im H<sub>2</sub>O-Molekül [70-71], weil bei der Substitution von H durch OH (d.h. beim Übergang von H<sub>2</sub>O zu H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>) der s-Charakter der O-H-Bindung zunimmt. Daher kann  $r' = 95 \pm 0,5$  pm gesetzt werden. Daraus ergeben sich aus den Rotationskonstanten die Werte  $r = 147,5 \pm 0,4$  pm,  $\theta = 94,8^\circ \pm 2,0^\circ$  und  $\chi = 119,8^\circ \pm 3,0^\circ$  [72].

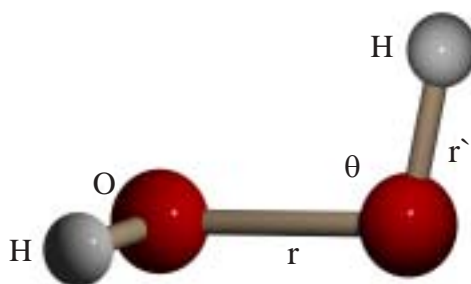


Abb. 3.2.1 Das Wasserstoffperoxid-Molekül

### 3.3 Konstitution, Assoziation, Wasserstoffbrücken im H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>

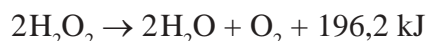
In flüssigem H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> bilden sich infolge von zwei Protonendonatorplätzen der H-Atome sowie vier Protonenacceptorplätzen der O-Atome zwischen benachbarten H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>-Molekülen Wasserstoffbrücken aus, die zu einer „Assoziation“ führen. Es handelt sich hierbei um eine „Quasistruktur“, da infolge thermische Stöße ständiger Zerfall und Neubildung der Wasserstoffbrücken erfolgt. Die Wasserstoffbrücken kann vereinfacht als Anziehung der restlichen positiven und negativen Ladungen, die an den H- bzw. O-Atomen benachbarter H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>-Molekülen vorhanden sind, gedeutet werden.

Die aus Ultraschallmessungen der H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>O-Gemischen bestimmte abnorm geringe Kompressibilität von reinem H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> wird dreidimensionalen Assoziaten von H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>-Molekülen infolge Wasserstoffbrücken zugeschrieben [73]. Zu dem selben Schluß führt die Untersuchung des Raman-Spektrums von flüssigem H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, in dem bei ca. 200 cm<sup>-1</sup> unscharfe Banden auftreten, während in diesem Bereich im kristallinen H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> wohldefinierte Linien erhalten werden, die die Gitterschwingungen entsprechen. Offenbar reichen die im flüssigen H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> vorhandenen Wasserstoffbrücken aus, um ein dreidimensionales Quasigitternetzwerk aufrechtzuerhalten, in dem diese Schwingungen in stark gestörter Form auftreten können [74]. Die Ausbildung ringförmiger Assoziate zwischen H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>-Molekülen ist nach LUFT energetisch möglich [75]. Röntgenbeugungsaufnahmen lassen ebenfalls auf Assoziation in Form einer Anhäufung von Hydroxylgruppen in kubisch-dichtester flächenzentrierter Anordnung schließen [76].

### 3.4 Gitterstruktur und Eigenschaften

H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> bildet bei Abkühlung farblose nadelförmige Kristalle, die in vielen physikalischen Eigenschaften dem Wasser ähneln. Wasserstoffperoxid kristallisiert in einem tertagonalen Gitter, Raumgruppe P4<sub>1</sub>2<sub>1</sub>2<sub>1</sub>-D<sub>2</sub><sup>2</sup> mit vier Formeleinheiten pro Elementarzelle [77]. Die O··O-Donor-Akzeptor-Absände betragen 279,9(1) pm bis 280,7(5) pm, der H-O-Abstand 97,0(3)° pm, der O-O-Abstand 145,3(7) pm, die H-O-O-Winkel 102,7(3)°-103,0(2)° und die Diederwinkel 111,2(4)° [78].

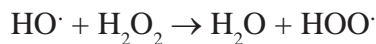
H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> zeigt ein starkes Bestreben, unter großer Wärmentwicklung in Wasser und Sauerstoff zu zerfallen:



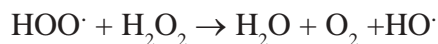
Bei Zimmertemperatur ist die Zerfallsgeschwindigkeit allerdings klein, so daß Wasserstoffperoxid (30 %) sowohl in reinem wie in gelöstem Zustand praktisch beständig (metastabil) ist, und sich beim Erwärmen bei höherer Temperatur zersetzt. Die Große Zerfallshemmung von H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> beruht hierbei darauf, daß der erste Schritt der H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>-Thermolyse in einer energieaufwendigen Molekülsplaltung in zwei HO-Radikale besteht:



Letztere setzen sich dann unter Auslösen einer Radikalkettenreaktion weiter mit H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> um:



und



Unter vermindertem Druck kann H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> jedoch unzersetzt destilliert werden (bis 45°C in 12 mm Hg) [36-41].

### 3.5 Molekülschwingungen

Im H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> ist die Wellenzahl der O-O-Schwingung eindeutig spektroskopisch identifizierbar. Im Raman-Spektrum von flüssigen H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> und im UR-Spektrum von H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>-Dampf liegt die Streckschwingung  $\nu(\text{O-O})$  bei jeweils 877 cm<sup>-1</sup> [79-81]. Die Banden bei 3240 cm<sup>-1</sup> gehören zu dem Streckschwingung  $\nu(\text{OH})$ , des Wassers (Abb. 3.5-1).

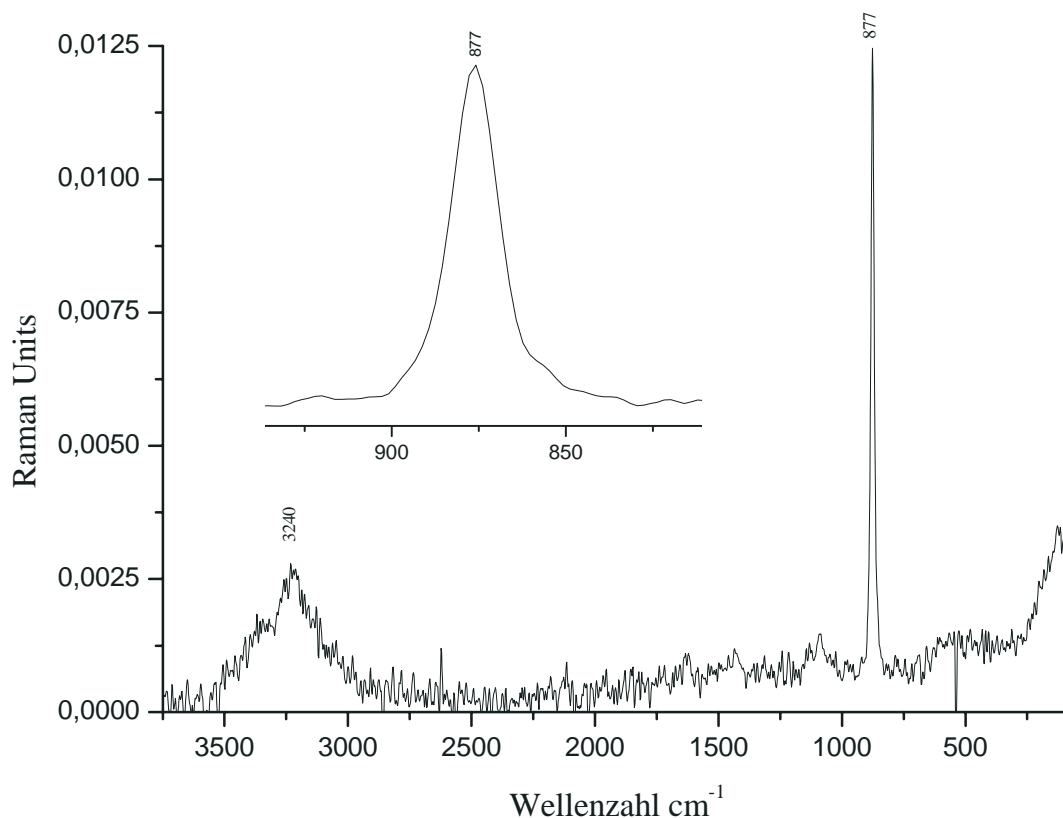


Abb. 3.5-1 TT-Raman-Spektrum einer Wasserstoffperoxid-Lösung (30 %)

## 4. Cäsiummagnesiumperoxocarbonat-Dihydrat-Diperoxohydrat, $\text{Cs}_2\{\text{Mg}[(\text{O}_2)\text{CO}_2]_2(\text{H}_2\text{O})_2\} \cdot 2\text{H}_2\text{O}_2$

### 4.1 Literaturübersicht und Diskussion

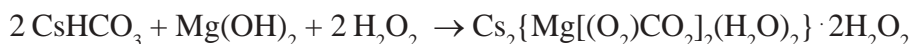
Bisher gibt keinen strukturellen Beleg für die Existenz von Peroxocarbonat-Ionen in salzartigen Verbindungen. Die Darstellung und der strukturelle Beleg von Hydrogenperoxocarbonaten gelang erst kürzlich [23-25]. Die beschriebene Zusammensetzungen von Alkali- und Erdalkalimetallperoxocarbonaten sowie -hydrogenperoxocarbonaten beruhen auf analytischen Daten oder wurden aus der Synthese und der Fähigkeit zur Sauerstoffabgabe abgeleitet [82-90]. Aus Schwingungsspektroskopischen Untersuchungen an mikrokristallinem [91] wurden erste Hinweise auf die prinzipiellen Aufbau derartiger Verbindungen gewonnen.

Aus Untersuchungen an Hydrogenperoxocarbonaten, Hydrogencarbonaten und strukturverwandten Kohlendioxidderivaten [1-7] ergaben sich für die Salze der bisher nicht bekannten Peroxokohlensäure,  $\text{H}_2\text{CO}_4$ , folgende Fragenstellungen:

- Welche Strukturmerkmale weist ein Peroxocarbonat-Ion auf?
- Wie koordiniert das Peroxocarbonat-Ion an Kationen?
- Wie wird das Peroxocarbonat-Ion in ein mögliches Wasserstoffbrückensystem integriert?

### 4.2 Darstellung und röntgenographische Charakterisierung

Zur Darstellung der Titelverbindung wurden 2,5 g (0,043 mol)  $\text{Mg}(\text{OH})_2$  aus einer Lösung von  $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  in 70 ml  $\text{H}_2\text{O}$  durch Zugabe von halbkonzentrierter  $\text{NH}_3$ -Lösung ausgefällt, filtriert und solange mit bidestilliertem Wasser gewaschen, bis im Filtrat kein Chlorid mehr nachgewiesen werden konnte. Der noch feuchte Niederschlag wurde bei  $-17^\circ\text{C}$  unter starkem Rühren portionsweise in eine mit festem  $\text{CsHCO}_3$  [3,7 g (0,019 mol)] gesättigte Wasserstoffperoxidlösung (70 %) eingetragen.



Nach einiger Zeit löste sich der Niederschlag und es entstand eine fast klare Lösung. Die so hergestellte Lösung wurde mit Ethanol überschichtet und bei  $-12^\circ\text{C}$  gelagert. In der Lösung bildeten sich innerhalb einiger Tage farblose nadelförmige Kristalle. Die Kristalle wurden von Mutterlauge befreit, in Silikonöl aufbewahrt und bei  $-17^\circ\text{C}$  unter Stickstoff-Kühlung in Glaskapillaren überführt. Die Messung auf einem IP-Einkristalldiffraktometer bei 170 K ergab eine monokline Zelle. Die Strukturlösung erfolgte in der Raumgruppe  $\text{C}2/c$  und gelang über direkte Methoden, die die Lagen der Cs-, Mg-Atome ergaben. Die O-Lagen wurden durch sukzessive Fouriersynthesen erhalten und unter Einbeziehung anisotroper Temperaturfaktoren verfeinert. Die H-Lagen ließen sich durch ausschließende Differenzfouriersynthesen



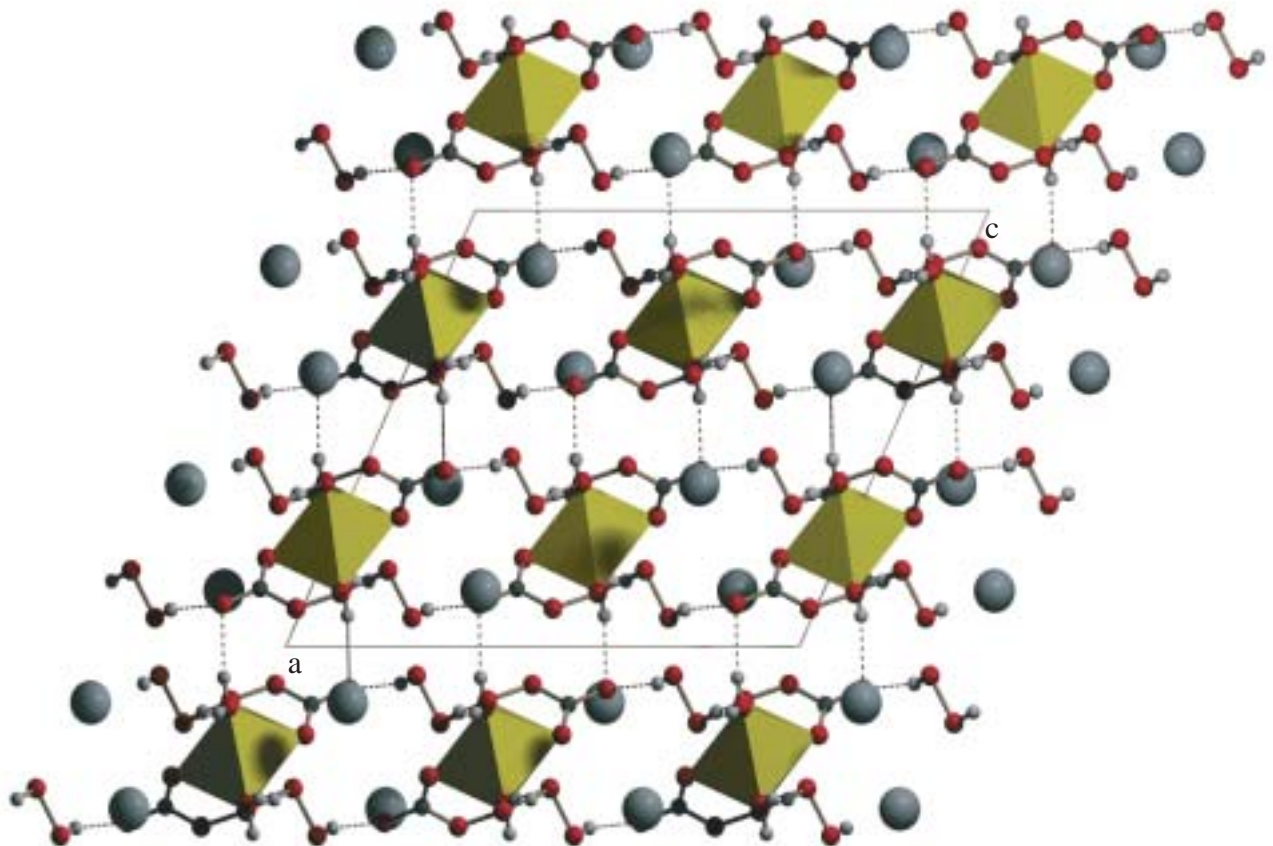
Tab. 4-1 Kristalldaten und Angaben zur Strukturverfeinerung für Cs<sub>2</sub>{Mg[(O<sub>2</sub>)CO<sub>2</sub>]<sub>2</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>2</sub>} · 2H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>

Kristallsystem	monoklin
Raumgruppe	C2/c (Nr. 15)
a [pm]	1499,8(2)
b [pm]	730,7(7)
c [pm]	1316,2(2)
β [°]	114,8(2)
Zellvolumen [10 <sup>6</sup> pm <sup>3</sup> ]	1308,5(3)
Anzahl der Formeleinheiten, Z	4
Dichte (ber.) [g/cm <sup>3</sup> ]	2,773
Kristallfarbe	farblos
Meßgerät	IPDS (STOE&CIE, Darmstadt)
Scan-Modus	θ-Intervall: 2° (100 Bilder)
Meßtemperatur [K]	170
μ-(MoKα) [mm <sup>-1</sup> ]	5,668
F(000)	1016
Kristallgröße [mm <sup>3</sup> ]	0,15 x 0,1 x 0,25
θ-Bereich zur Datensammlung [°]	2,99-25,0
Indexbereich h <sub>min</sub> , h <sub>max</sub> , k <sub>min</sub> , k <sub>max</sub> , l <sub>min</sub> , l <sub>max</sub>	-17, 17, -7, 7, -15, 15
Anzahl der gemessenen Reflexe	4436
Absorptionskorrektur	numerisch
min / max Transmissionskoeffizient	0,068 / 0,860
Extinktionskoeffizient	0,056(3)
Unabhängige Reflexe	476
R <sub>int</sub>	0,0607(5)
Verwendete Programmsysteme	X-Red [44], X-Shape [45] SHELXS-97 [49], SHELXL-97 [50]
Strukturverfeinerung	2Full-matrix“-Least-Squares an F <sup>2</sup>
Daten / Parameter	1080 / 103
Goodness-of-fit	1,050
R-Werte [I>2σ(I)]	R1 = 0,0239, wR2 = 0,0547
R-Werte (alle Daten)	R1 = 0,0261, wR2 = 0,0553
Größe / kleinste ResteElektronendichte[e/10 <sup>6</sup> pm <sup>3</sup> ]	0,961 / -0,912 (nahe Cs)

bestimmen. Weiter Angaben zur Strukturbestimmung vgl. Tabelle 4-1 bis 4-3.

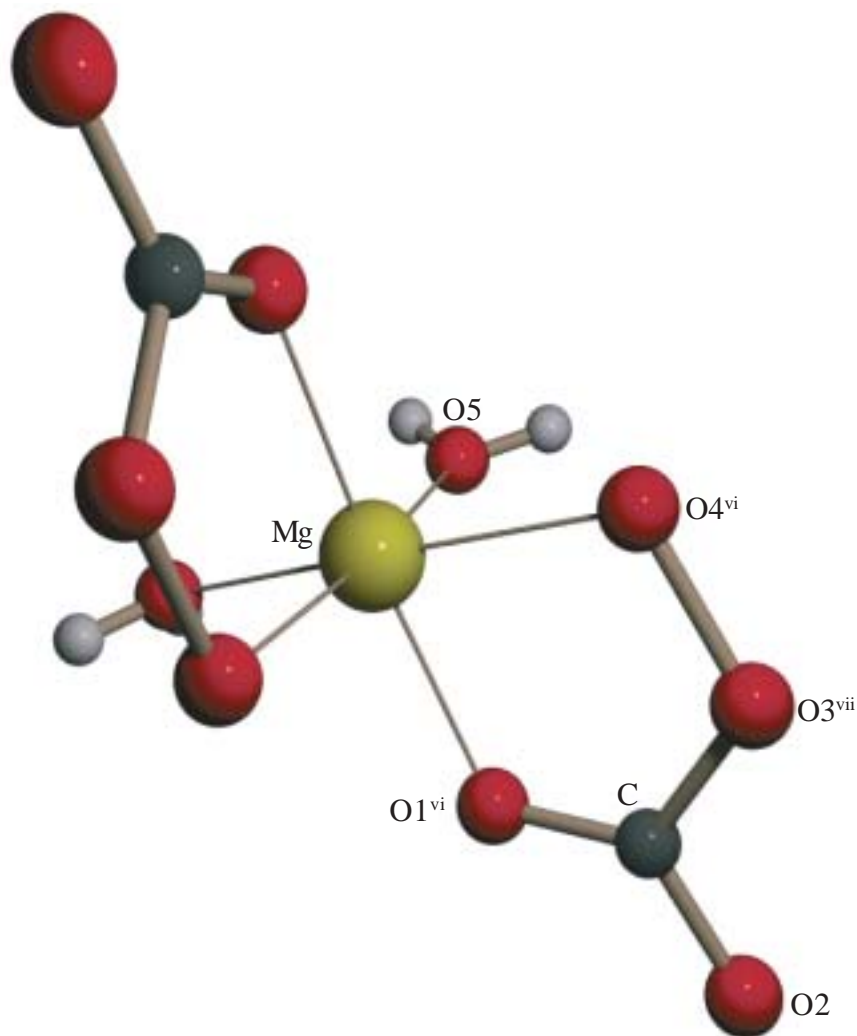
### 4.3 Diskussion der Kristallstruktur

$\text{Cs}_2\{\text{Mg}[(\text{O}_2)\text{CO}_2]_2(\text{H}_2\text{O})_2\} \cdot 2\text{H}_2\text{O}_2$  kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe C2/c (Nr.15). Die Kristallstruktur ist in Abbildung 4.1 dargestellt. Sie enthält neben Wasserstoffperoxidmolekülen und  $\text{Cs}^+$ -Ionen als charakteristische Einheit das komplexe  $\{\text{Mg}[(\text{O}_2)\text{CO}_2]_2(\text{H}_2\text{O})_2\}^{2-}$ -Ion. Die Struktur des  $\text{Cs}_2\{\text{Mg}[(\text{O}_2)\text{CO}_2]_2(\text{H}_2\text{O})_2\}^{2-}$ -Ions ist in Abbildung 4.2 gezeigt. Die  $\text{Mg}^{2+}$ -Ionen sind nahezu oktaedrisch von Sauerstoffatomen umgeben. Mit Mg-O-Abständen von 205,6(3)-207,5(3) pm und O-Mg-O-Winkeln von 77,5(1)-100,1(1)° ist der  $[\text{MgO}_6]$ -Oktaeder deutlich verzerrt (vgl. Tab. 4-4). Die O-Atome des  $[\text{MgO}_6]$ -Oktaeders stammen von zwei „chelatisierend“ angreifenden Peroxocarbonatsauerstoffen (2 x O1, 2 x O4) und von zwei Wassermolekülen (2 x O5). In Carbonaten vom „Baylissit“-Typ [92-96] liegen die  $\text{M}^{2+}$ -Ionen ausschließlich durch Wassermoleküle sechsfach koordiniert vor. In der vorliegenden Struktur sind die Magnesium-Atome im Motiv einer kubisch-dichtesten Packung angeordnet (Abb. 4.3).



**Abb. 4.1** Ansicht der Struktur von  $\text{Cs}_2\{\text{Mg}[(\text{O}_2)\text{CO}_2]_2(\text{H}_2\text{O})_2\} \cdot 2\text{H}_2\text{O}_2$  entlang [010]  
kleine graue Kugeln: H-Atome; kleine rote Kugeln: O-Atome  
große Kugeln: Cs-Atome; gelbe Oktaedern:  $[\text{MgO}_6]$ -Bausteine

Die Sauerstoffatome O1, O2 und O3 in dem hier erstmals charakterisierten Peroxocarbonat-Ion [(O<sub>2</sub>)CO<sub>2</sub>]<sup>2-</sup> umgeben annähernd trigonal-planar das Kohlenstoffatom mit C-O-Bindungslängen von 124,9(5)-136,5(5) pm und O-C-O-Winkeln von 111,9(3)-127,6(4)° (vgl. Tab. 4-4). Der große C-O3-Abstand ist auf das Vorliegen einer Peroxogruppe zurrückzuführen (Abb. 4.2 und Abb. 4.4). Der O3-O4-Abstand ist mit 147,5(4) pm vergleichbar mit jenem in festem Wasserstoffperoxid [80-81]. Der eingeschlossene Winkel an O3 (< C-O3-O4) von 112,7(2)° entspricht annähernd einem Tetraederwinkel. Das C-Atom liegt im Rahmen der Meßgenauigkeit in der durch O1, O2 und O3 aufgespannten Ebene, das C-Atom der Peroxogruppe ist um 16,9(2)° aus dieser ausgelenkt. Das Peroxocarbonat-Anion [(O<sub>2</sub>)CO<sub>2</sub>]<sup>2-</sup> koordiniert zweizählig an ein Mg<sup>2+</sup>-Ion und wird von einem Wassermolekül (O5) und von zwei Wasserstoffperoxidmolekülen (O6, O7) umgeben, wobei von drei H-Brücken jeweils zwei zu Wasserstoffperoxidmolekülen (O6, O7) und eine zu einem Wassermolekül (O5) ausgebildet werden (Abb. 4.4 und Tab. 4-5).



**Abb. 4.2** Ansicht der {Mg[(O<sub>2</sub>)CO<sub>2</sub>]<sub>2</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>2</sub>}<sup>2-</sup>-Baueinheit in Cs<sub>2</sub>{Mg[(O<sub>2</sub>)CO<sub>2</sub>]<sub>2</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>2</sub>} · 2H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>

**Tabelle 4-2** Atomkoordinaten und äquivalente Auslenkungsparameter (10<sup>-4</sup> pm<sup>2</sup>) für  
Cs<sub>2</sub>{Mg[(O<sub>2</sub>)CO<sub>2</sub>]<sub>2</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>2</sub>} · 2 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>

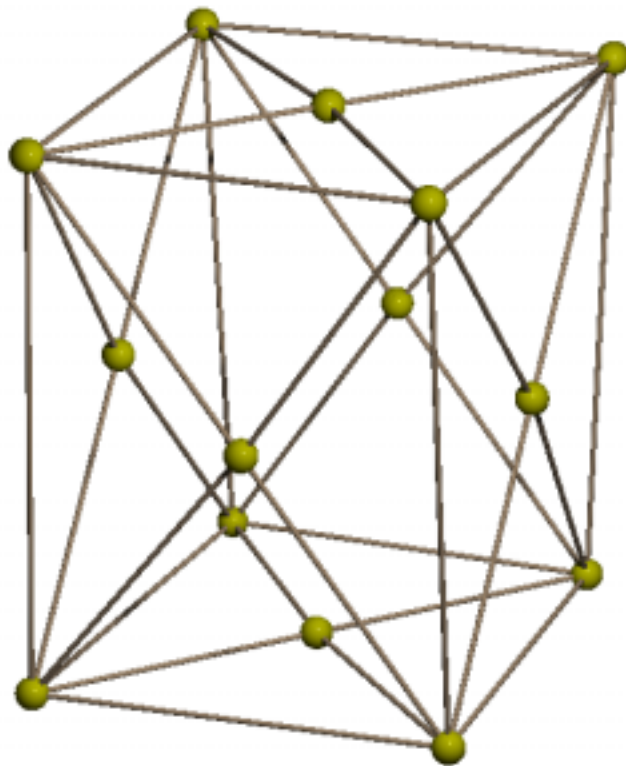
Atom	x	y	z	U <sub>eq</sub>
Cs	0,33243(2)	0,13316(3)	0,37187(2)	0,01639(1)
Mg	0,5	0,46719(2)	0,25	0,01230(4)
O1	0,11198(2)	0,01417(3)	0,20210(2)	0,01497(5)
O2	0,15974(2)	0,19844(4)	0,09724(2)	0,01752(6)
O3	0,01227(2)	0,23245(4)	0,08744(2)	0,01714(6)
O4	0,06170(2)	0,15824(4)	0,37721(3)	0,01764(5)
O5	0,43954(2)	0,25598(5)	0,13803(3)	0,02153(7)
O6	0,22104(2)	0,45337(4)	0,43353(2)	0,2230(6)
O7	0,13439(2)	0,43360(4)	0,32492(2)	0,01959(6)
C	0,09927(3)	0,13956(5)	0,13283(3)	0,01225(8)
H51	0,42413(5)	0,1650(10)	0,15139(6)	0,0467(20)
H52	0,40590(4)	0,28579(8)	0,07116(5)	0,0381(15)
H6	0,25517(5)	0,0297(11)	0,08472(5)	0,0523(19)
H7	0,10611(6)	0,3235(12)	0,34993(6)	0,0820(21)

**Tabelle 4-3** Anisotrope Auslenkungsparameter (10<sup>-4</sup> pm<sup>2</sup>) für Cs<sub>2</sub>{Mg[(O<sub>2</sub>)CO<sub>2</sub>]<sub>2</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>2</sub>} · 2H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>

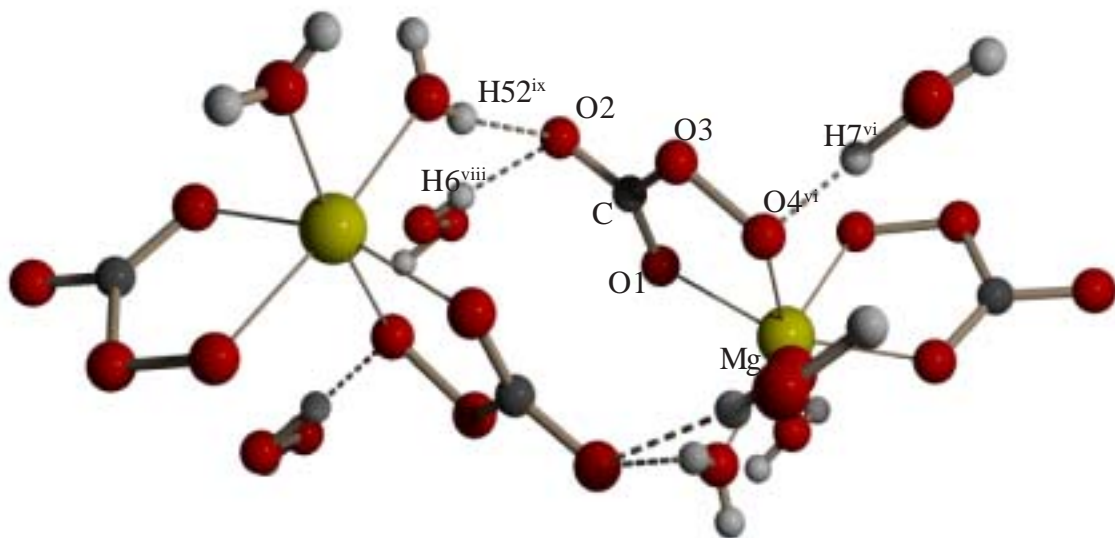
Atom	U <sub>11</sub>	U <sub>22</sub>	U <sub>33</sub>	U <sub>13</sub>	U <sub>23</sub>	U <sub>12</sub>
Cs	0,01459(2)	0,01846(2)	0,01436(1)	-0,0008(8)	0,00438(1)	-0,00205(8)
Mg	0,00841(8)	0,01507(9)	0,01322(0)	0	0,00434(1)	0
O1	0,0106(2)	0,0181(2)	0,01668(9)	0,0031(10)	0,0063(11)	0,00212(9)
O2	0,01340(9)	0,02384(8)	0,0175(10)	-0,00071(9)	0,0086(10)	0,0012(11)
O3	0,0121(14)	0,0227(15)	0,0195(14)	0,00758(9)	0,0096(11)	0,0046(10)
O4	0,0122(14)	0,02220(9)	0,0215(15)	-0,0038(11)	0,0101(11)	0,0020(10)
O5	0,0251(17)	0,01963(9)	0,0139(10)	0,0004(11)	0,0252(9)	-0,0074(12)
O6	0,0155(14)	0,02787(8)	0,0198(15)	0,00305(9)	0,0039(11)	-0,0056(12)
O7	0,0161(14)	0,0227(17)	0,01581(9)	-0,0010(10)	0,0027(11)	-0,00301(8)
C	0,0117(14)	0,0156(15)	0,00809(9)	-0,0032(12)	0,0029(14)	-0,00155(9)

**Tab. 4-4** Bindungslängen [pm] und -winkel [°] der H-Brücken in Cs<sub>2</sub>{Mg[(O<sub>2</sub>)CO<sub>2</sub>]<sub>2</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>2</sub>} · 2H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>

O5 ... O7	293,8(2)	<O5 - H51 ... O7	172,7(5)
O5 ... O2	285,3(4)	<O5 - H52 ... O2	162,1(7)
O6 ... O2	270,2(1)	<O6 - H6 ... O2	163,4(6)
O7 ... O4	252,0(6)	<O7 - H7 ... O4	175,6(4)



**Abb. 4.3** "Packung" der Mg-Ionen in der Kristallstruktur von  $\text{Cs}_2\{\text{Mg}[(\text{O}_2)\text{CO}_2]_2(\text{H}_2\text{O})_2\} \cdot 2\text{H}_2\text{O}_2$



**Abb. 4.4** Umgebung des  $[(\text{O}_2)\text{CO}_2]^{2-}$ -Ions in der Struktur von  $\text{Cs}_2\{\text{Mg}[(\text{O}_2)\text{CO}_2]_2(\text{H}_2\text{O})_2\} \cdot 2\text{H}_2\text{O}_2$

Das  $\text{H}_2\text{O}_2$ -Molekül (O6, O7) wird von drei  $\{\text{Mg}[(\text{O}_2)\text{CO}_2]_2(\text{H}_2\text{O})_2\}$ -Baueinheiten und drei  $\text{Cs}^+$ -Ionen koordiniert (Abb. 4.5). Das Sauerstoffatom O6 dieses Molekül ist vierfach koordiniert und hat Kontakt

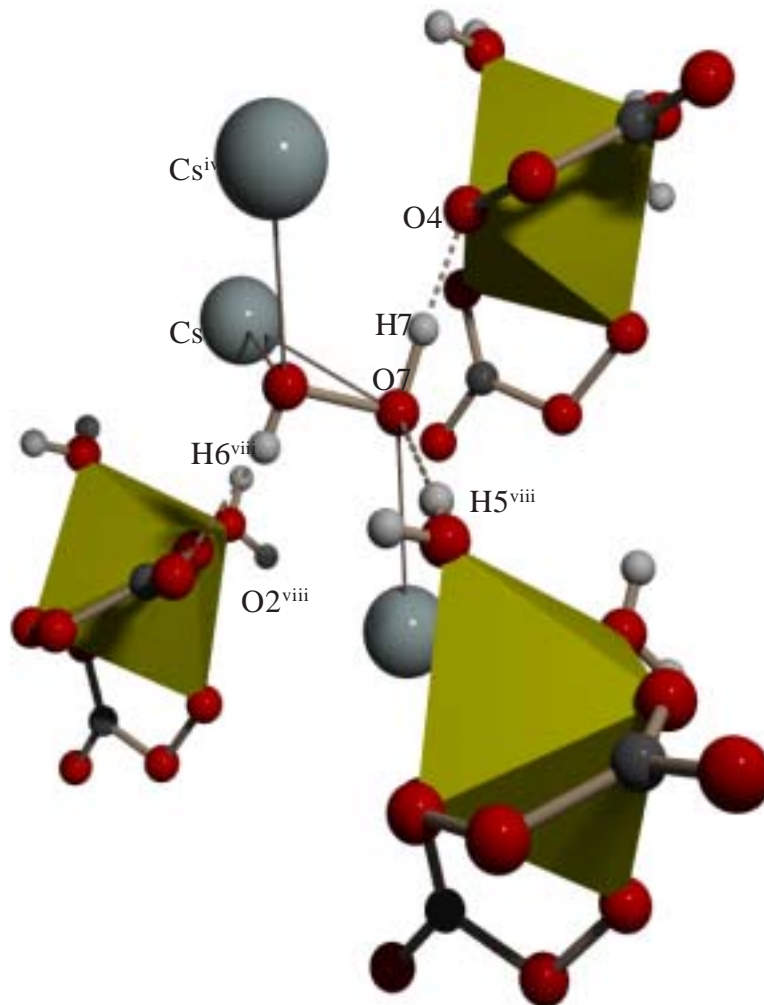
**Tabelle 4.1-4** Bindungslängen [pm] und -winkel [°] von Cs<sub>2</sub>{Mg[(O<sub>2</sub>)CO<sub>2</sub>]<sub>2</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>2</sub>} · 2H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>

Cs - O6 <sup>i)</sup>	305,5(3)	Cs - O7 <sup>iv)</sup>	318,9(3)	Cs - O2	348,2(3)
Cs - O3 <sup>ii)</sup>	313,8(3)	Cs - O2 <sup>iv)</sup>	319,3(3)	Cs - O7	353,2(3)
Cs - O6	317,3(3)	Cs - O1	324,4(2)	Cs - O5 <sup>v)</sup>	358,9(3)
Cs - O1 <sup>iii)</sup>	317,5(3)	Cs - O4 <sup>i)</sup>	336,7(3)		
2 x Mg - O1 <sup>vi)</sup>	205,6(3)	2 x Mg - O5 <sup>v)</sup>	206,2(3)	2 x Mg - O4 <sup>vi)</sup>	207,5(3)
<O4 <sup>iii)</sup> - Mg - O1 <sup>vi)</sup>	77,5(1)	<O4 <sup>vi)</sup> - Mg - O4 <sup>iii)</sup>	95,4(2)		
<O5 - Mg - O5 <sup>v)</sup>	83,1(1)	<O1 <sup>iii)</sup> - Mg - O5	100,1(1)		
<O4 <sup>vi)</sup> - Mg - O1 <sup>vi)</sup>	89,5(1)	<O1 <sup>vi)</sup> - Mg - O1 <sup>iii)</sup>	160,8(2)		
<O1 <sup>iii)</sup> - Mg - O5 <sup>v)</sup>	94,3(1)				
<i>OOH<sup>-</sup> - Ion</i>					
C - O1	124,9(5)	< O3 - C - O1	120,5(3)		
C - O2	125,9(5)	< O2 - C - O3	111,9(3)		
C - O3	136,5(5)	< O2 - C - O1	127,6(4)		
O4 - O3	147,5(4)				
<i>H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> - Molekül</i>					
O6 - O7	147,9(4)	< H7 - O7 - O6	94,6(2)		
O7 - H7	102,6(9)	< H6 - O6 - O7	96,0(1)		
O6 - H6	79,6(9)				
<i>H<sub>2</sub>O - Molekül</i>					
O5 - H51	74,8(8)	< H51 - O5 - H52	111,6(6)		
O5 - H52	83,8(6)				

Symmetrieoperationen für äquivalente Atome : i) -x+1, -y, -z+1; ii) x, -y+1, z-1; iii) -x+1, y, -z+1/2; iv) -x+1/2, -y+1/2, -z+1; v) -x+1/2, -y+1/2, -z+1/2; vi) x+1/2, y+1/2, z; vii) -x+1/2, -y+1/2, -z+1/2; viii) -x+1/2, y+1/2, -z+1/2; ix) x, -y+1, z+1/2; x) x+1/2, -y+1/2, z+1/2; xi) x+1/2, y-1/2, z.

zu zwei Cs<sup>+</sup>-Ionen, einem Proton (H6) und dem Sauerstoffatom O7. Letzteres ist seinerseits fünffach koordiniert und hat Kontakt zu einem Proton (H7), zu O6 sowie als Akzeptor für eine H-Brücke zu H51 (Tab. 4-5).

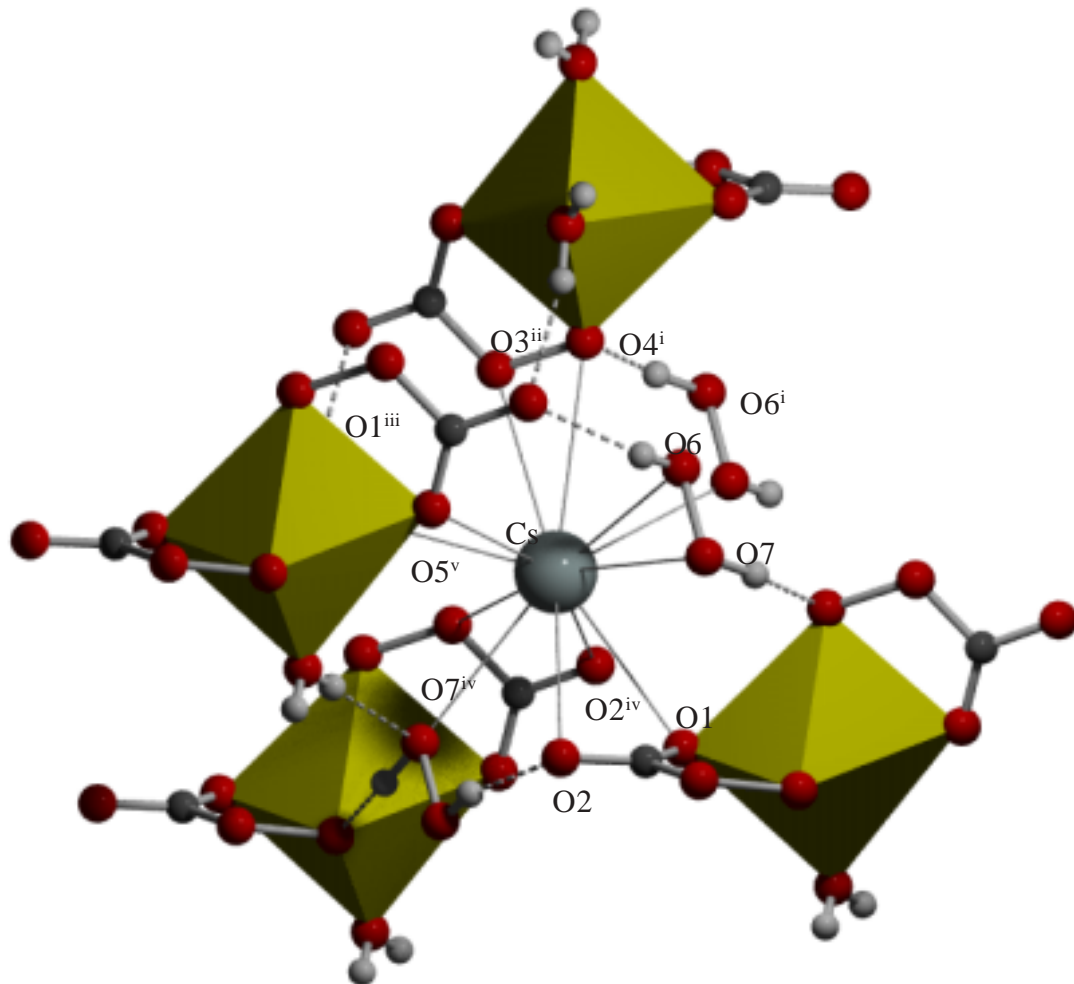
Wasserstoffbrücken bilden sich sowohl zwischen den Sauerstoffatomen (O6, O7) des H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>-Moleküls und den Sauerstoffatomen (O2, O4) des Peroxocarbonat-Ions als auch zwischen dem Sauerstoffatom (O5) des Wassermoleküls und den Sauerstoffatomen des H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>-Moleküls (Abb. 4.5). Die Bindungslänge zwischen Wasserstoffbrückendonator O5-H52 (des Wassermoleküls) und -akzeptor O7 (des Wasserstoffperoxidmoleküls) bzw. O2 (des Peroxocarbonations), zwischen H-Brückendonator O6-H6 (des H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>) und -akzeptor O2 (des Peroxocarbonations), sowie zwischen H-Brückendonator O7-H7 (des Wasserstoffperoxids) und -akzeptor O4 (des Peroxocarbonations) liegen zwischen 252,1(9)-293,8(2) pm. Die O··O-Abstände für die gefundenen Wasserstoffbrücken stimmen gut mit denen in z.B. Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> · 1,5 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> überein [16-17]. Die entsprechenden Winkel reichen von 162,1(7)° bis 175,6(4)° (Tab. 4-4). Die zickzackförmigen Ketten von H-Brücken verknüpfen die Peroxocarbonationen und verlaufen in [100] (Abb. 4.4).



**Abb. 4.5** Umgebung von H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> in der Kristallstruktur von Cs<sub>2</sub>{Mg[(O<sub>2</sub>)CO<sub>2</sub>]<sub>2</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>2</sub>} · 2H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>

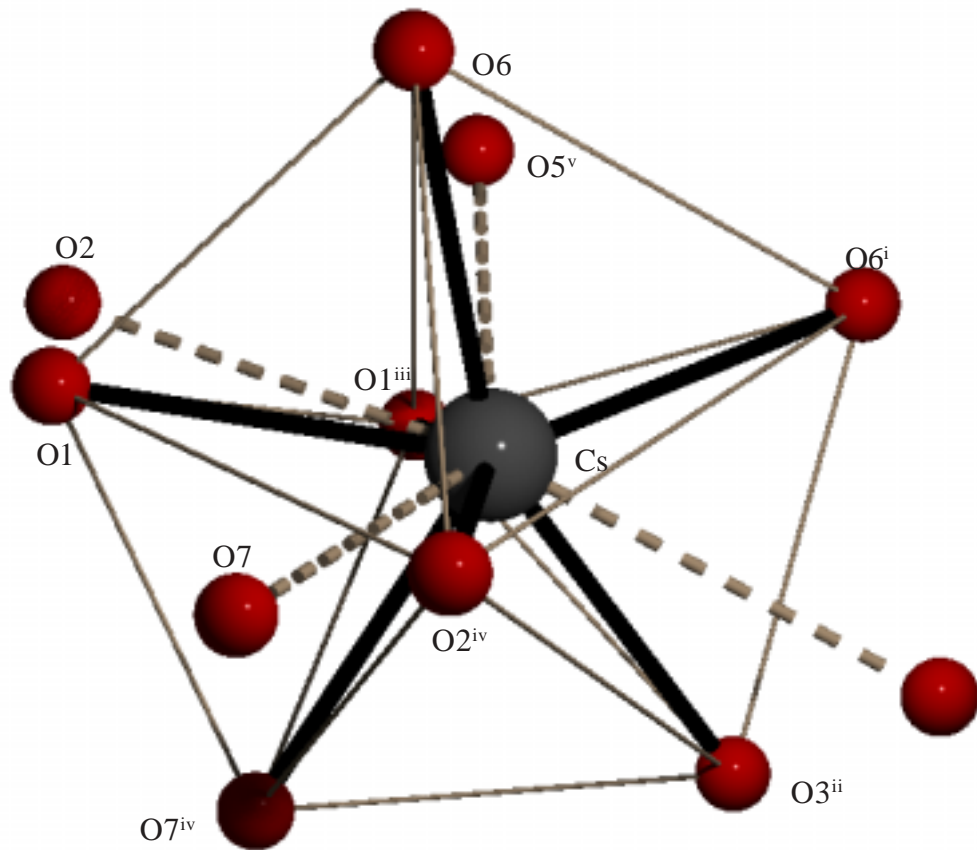


Cäsium wird von elf Sauerstoffatomen mit Cs-O-Abständen von 305,5(3)-358,9(3) pm umgeben, wobei sich eine Koordinationszahl von 7+4 ergibt (Tab. 4-4 und Abb. 4.6). Das Koordinationspolyeder des Cäsiums kann als eine vierfach überkappte pentagonale Bipyramide beschrieben werden (Abb. 4-7).

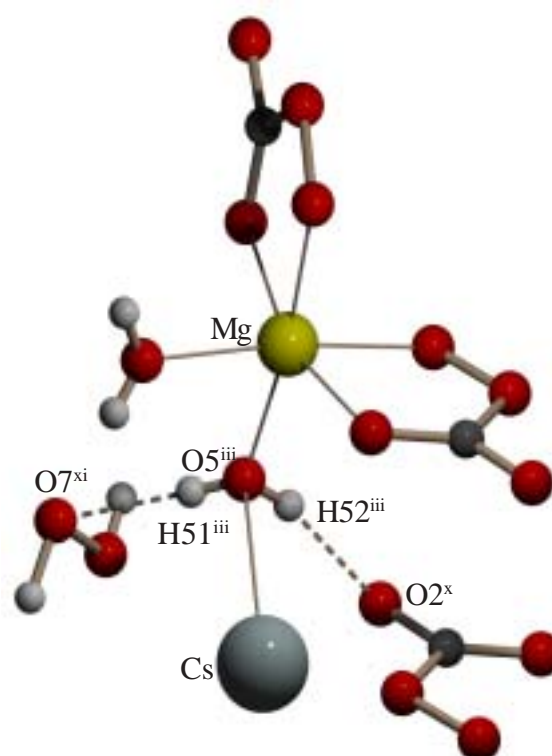


**Abb. 4.6** Umgebung von Cs in der Kristallstruktur von  $\text{Cs}_2\{\text{Mg}[(\text{O}_2)\text{CO}_2]_2(\text{H}_2\text{O})_2\} \cdot 2\text{H}_2\text{O}_2$

Das in der Kristallstruktur von  $\text{Cs}_2\{\text{Mg}[(\text{O}_2)\text{CO}_2]_2(\text{H}_2\text{O})_2\} \cdot 2\text{H}_2\text{O}_2$  vorhandene Wassermolekül (O5), dient zur Absättigung der Sauerstoff-Koordination des Cäsiums und verknüpft die Anionen und Wasserstoffperoxidmolekülen über H-Brücken. Das  $\text{H}_2\text{O}$ -Molekül ist von zwei  $\text{Mg}[(\text{O}_2)\text{CO}_2]_2(\text{H}_2\text{O})_2\}^{2-}$ -Baueinheiten, einem  $\text{Cs}^+$ -Ion und einem Wasserstoffperoxidmolekül (O6, O7) umgeben (Abb. 4.8). Das Sauerstoffatom O5 des Wassermoleküls ist vierfach koordiniert.



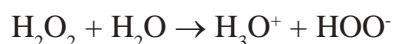
**Abb. 4.7** Koordinationssphäre von  $\text{Cs}^+$  in der Kristallstruktur von  $\text{Cs}_2\{\text{Mg}[(\text{O}_2)\text{CO}_2]_2(\text{H}_2\text{O})_2\} \cdot 2\text{H}_2\text{O}_2$



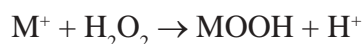
**Abb. 4.8** Umgebung des  $\text{H}_2\text{O}$ -Moleküls in der Struktur von  $\text{Cs}_2\{\text{Mg}[(\text{O}_2)\text{CO}_2]_2(\text{H}_2\text{O})_2\} \cdot 2\text{H}_2\text{O}_2$

## 5 Alkalimetallhydrogenperoxide der allgemeinen Zusammensetzung AOOH · nH<sub>2</sub>O<sub>2</sub> · mH<sub>2</sub>O mit A = Na, K, Cs; n = 0,5; 1,5; 2 und m = 2, 0

Wasserstoffperoxid ist eine etwas stärkere Säure als Wasser:



Die Dissoziationskonstante beträgt bei -20°C  $2,4 \times 10^{-12}$  (Wasser:  $K = 1,8 \times 10^{-16}$ ), entsprechend einer Wasserstoffionen-Konzentration von rund  $10^{-6}$  in einer 1 M Lösung. Wasserstoffperoxid ist also eine sehr schwache Säure, deren Salze dementsprechend in Wasser stark hydrolysiert werden. Darüberhinaus sollte Wasserstoffperoxid als schwache Säure durch sukzessiven Austausch seiner beiden Protonen gegen z.B. Metallkationen neben den hinlänglich bekannten Peroxiden auch Monohydrogenperoxiden bilden können:



Obwohl die Zersetzungsgeschwindigkeit von Wasserstoffperoxid durch homogene Katalysatoren wie z.B. Hydroxidionen stark erhöht wird, sind bereits in früheren Arbeiten Hinweise auf die mögliche Existenz von Alkalimetallperoxiden zu finden [26-30].

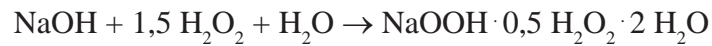
### 5.1 NaOOH · 0,5 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> · 2 H<sub>2</sub>O

#### 5.1.1 Darstellung und röntgenographische Charakterisierung

In der Literatur werden verschiedene Pulverdarstellungsmethoden für NaOOH · 0,5 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> · 2 H<sub>2</sub>O beschrieben. Bei der TAFEL beschriebene Methode [27] wurde Natriumperoxid zu absolutiertem Ethanol gegeben, das auf unter 0°C gekühlt war. Während der Reaktion wandelte sich das ursprünglich gelbliche Peroxid in einen rein weißen Feststoff um. Der weiße Niederschlag wurde nach 10-12 Stunden abgesaugt, mit Ethanol gewaschen und in einem Wakuuexikator über H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> getrocknet. WOLFFSTEIN und PELTNER verfahren zur Darstellung dieses Pulver so, daß sie in die Natriumalkoholatlösung Wasserstoffperoxid (63 %) einfließen ließen. Es fiel ein weißer Niederschlag aus, der abgesaugt wurde, mit Ethanol und mit Ether gewaschen und im Vakuuexikator getrocknet wurde [29]. Bei alle diesen Versuchen wurden nur pulverförmige Verbindungen erhalten.

Im Rahmen dieser Arbeit wurde NaOOH · 0,5 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> · 2 H<sub>2</sub>O wie folgt dargestellt: In einem Schlenkrohr wurde bei ca. -40°C unter Stickstoffatmosphäre festes Natriumhydroxid in konzentriertem (86 %) Wasser

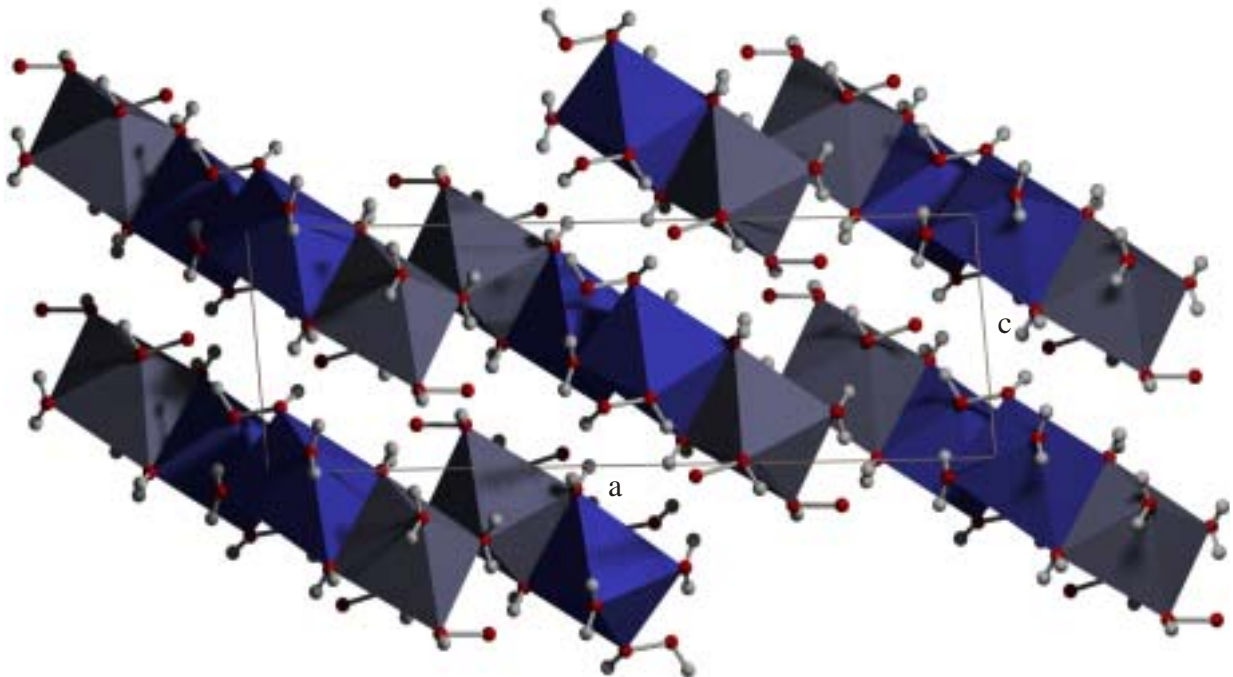
Wasserstoffperoxid gelöst. Nach einiger Zeit löste sich Natriumhydroxid unter leichter Gasentwicklung auf:



Nach einiger Zeit entstand unter einer leichten Gasentwicklung eine fast klare Lösung. Diese wurde mit Methanol überschichtet unter Stickstoffatmosphäre und bei -2°C aufbewahrt. Nach einigen Tagen bildeten sich in dieser Lösung farblose stäbchenförmige Kristalle der Titelverbindung. Mehrere Kristalle wurden von der Mutterlauge befreit und unter Kühlung (Stickstoff) bei -50°C in Glaskapillaren überführt. Ein für die Strukturbestimmung geeigneter Kristall wurde unter Kühlung bei 170 K auf einem IPDS-Diffraktometer gemessen. NaOOH · 0,5 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> · 2 H<sub>2</sub>O kristallisiert im monoklinen Kristallsystem in der Raumgruppe P2<sub>1</sub>/n (Nr. 14) mit vier Formeleinheiten pro Elementarzelle (Tabelle 5.1-1 und Abb. 5.1.1). Mit Hilfe der direkten Methoden konnten die Na-Lagen ermittelt werden. Die O-Lagen durch sukzessive Fouriersynthesen erhalten und unter Einbeziehung anisotroper Temperaturfaktoren verfeinert. Die H-Lagen ließen sich durch ausschließende Differenzfouriersynthesen bestimmen (Tab. 5.1-1 und 5.1-3).

### 5.1.2 Diskussion der Kristallstruktur

Die Kristallstruktur von Natriumhydrogenperoxid wird aus HOO<sup>-</sup>-, Na<sup>+</sup>-Ionen, Wasserstoffperoxid- und



**Abb. 5.1.1** Ansicht der Kristallstruktur von NaOOH · 0,5 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> · 2 H<sub>2</sub>O entlang [010]  
 weisse Kugeln: H-Atome; rote Kugeln: O-Atome; graue-blaue Oktaeder:  
 [Na(1)O<sub>6</sub>]-Baueinheiten; blaue Oktaeder: [Na(2)O<sub>6</sub>]-Baueinheiten.

**Tabelle 5.1-1** Kristalldaten und Angaben zur Strukturverfeinerung in NaOOH · 0,5 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> · 2 H<sub>2</sub>O

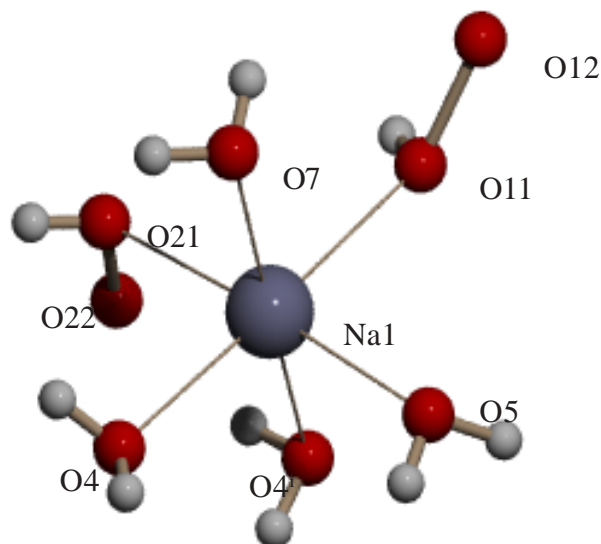
Kristallsystem	monoklin
Raumgruppe	P2 <sub>1</sub> /n (Nr. 14)
a [pm]	653,9(12)
b [pm]	617,4(9)
c [pm]	2068,1(4)
â [°]	94,4(2)
Zellvolumen [10 <sup>6</sup> pm <sup>3</sup> ]	832,6(3)
Anzahl der Formeleinheiten, Z	4
Dichte (ber.) [g/cm <sup>3</sup> ]	1,740
Kristallfarbe	farblos
Meßgerät	IPDS (STOE & CIE, Darmstadt)
Scan-Modus	6-Intervall: 2° (100 Bilder)
Meßtemperatur [K]	170
μ (MoK <sub>α</sub> ) [mm <sup>-1</sup> ]	0,271
F (000)	456
Kristalgröße [mm <sup>3</sup> ]	0,2 x 0,15 x 0,2
θ-Bereich zur Datensammlung [°]	2,0 - 25,0
Indexbereich h <sub>min</sub> , h <sub>max</sub> , k <sub>min</sub> , k <sub>max</sub> , l <sub>min</sub> , l <sub>max</sub>	-7, 7; -7, 7; -24, 24
Anzahl der gemessenen Reflexe	5764
Absorptionskorrektur	numerisch
Extinktionskoeffizient	0,052(3)
Unabhängige Reflexe	579
R <sub>int</sub>	0,0549
Verwendete Programmsysteme	X-Red [44], X-Shape [45] SHELXS-97 [49] / SHELXL-97 [50]
Strukturverfeinerung	„Full-matrix“-Least-Squares an F <sup>2</sup>
Daten / Parameter	1408 / 157
Goodness-of-fit	0,817
R-Werte [I > 2σ(I)]	R1 = 0,0280, wR2 = 0,0651
R-Werte (alle Daten)	R1 = 0,0394, wR2 = 0,0689
Größe/kleinste Restelektronendichte [e/10 <sup>6</sup> pm <sup>3</sup> ]	0,246 / -0,204

**Tabelle 5.1-2** Atomkoordinaten und Auslenkungsparameter (10<sup>-4</sup> pm<sup>2</sup>) für NaOOH · 0,5 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> · 2 H<sub>2</sub>O

Atom	x	y	z	U <sub>eq</sub>
Na1	0,6593(1)	0,2198(1)	0,18400(3)	0,0127(2)
Na2	0,9314(1)	0,2005(1)	0,05267(3)	0,0121(2)
O11	0,5073(2)	0,5745(2)	0,15613(5)	0,0125(3)
O12	0,4490(2)	0,6659(2)	0,09047(5)	0,0115(3)
O21	0,3226(2)	0,1070(2)	0,21980(5)	0,0128(3)
O22	0,3176(2)	0,1952(2)	0,28718(5)	0,0123(3)
O31	0,2614(2)	0,3518(2)	0,02845(5)	0,0127(3)
O32	0,7700(2)	0,5479(2)	0,03630(5)	0,0130(3)
O4	0,7992(2)	0,1304(2)	0,20858(6)	0,0147(3)
O5	0,9934(2)	0,3298(2)	0,15887(6)	0,0140(3)
O6	0,0753(2)	0,1420(2)	0,06444(6)	0,0145(3)
O7	0,5959(2)	0,0831(2)	0,07576(6)	0,0138(3)
H11	0,106(4)	0,110(4)	0,324(1)	0,038(7)
H21	0,285(3)	0,015(4)	0,224(1)	0,029(6)
H31	0,327(4)	0,462(4)	0,054(1)	0,047(7)
H32	0,654(4)	0,591(4)	0,056(1)	0,038(6)
H41	0,782(4)	0,274(4)	0,309(1)	0,028(6)
H51	0,464(4)	0,041(4)	0,327(1)	0,046(6)
H52	0,084(4)	0,252(4)	0,176(1)	0,038(7)
H61	0,815(4)	0,193(4)	0,078(1)	0,036(7)
H62	0,009(4)	0,243(4)	0,067(1)	0,034(7)
H7	0,554(4)	0,044(4)	0,081(1)	0,041(7)

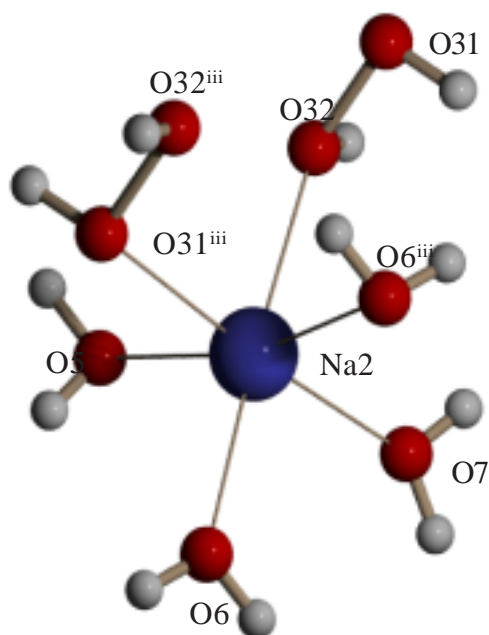
**Tabelle 5.1-3** Anisotrope Auslenkungsparameter ( 10<sup>-4</sup> pm<sup>2</sup> ) für NaOOH · 0,5 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> · 2 H<sub>2</sub>O

Atom	U11	U22	U33	U13	U23	U12
Na1	0,0134(4)	0,0137(3)	0,0111(3)	-0,0006(2)	0,0007(3)	0,0001(3)
Na2	0,0125(4)	0,0119(3)	0,0119(3)	-0,0010(3)	0,0012(3)	0,0011(3)
O11	0,0123(7)	0,0174(6)	0,0078(6)	0,0031(5)	0,0009(5)	0,0045(5)
O12	0,0132(7)	0,0143(6)	0,0066(5)	0,0035(4)	-0,0011(4)	0,0014(4)
O21	0,0173(7)	0,0113(6)	0,0099(6)	-0,0013(5)	0,0022(5)	-0,0015(5)
O22	0,0139(7)	0,0130(6)	0,0100(6)	-0,0032(4)	0,0018(5)	-0,0007(5)
O31	0,0147(7)	0,0142(6)	0,0090(6)	0,0035(5)	-0,0015(5)	-0,0020(5)
O32	0,0132(7)	0,0156(6)	0,0101(6)	0,0049(5)	0,0015(5)	0,0028(5)
O4	0,0118(8)	0,0147(6)	0,0176(7)	0,0004(5)	0,0007(6)	0,0013(6)
O5	0,0134(8)	0,0143(6)	0,0138(6)	-0,0023(5)	-0,0031(5)	-0,0004(5)
O6	0,0110(8)	0,0138(6)	0,0182(7)	0,0016(5)	-0,0022(5)	0,0015(6)
O7	0,0136(8)	0,0111(6)	0,0160(6)	0,0015(5)	-0,0028(5)	0,0001(5)



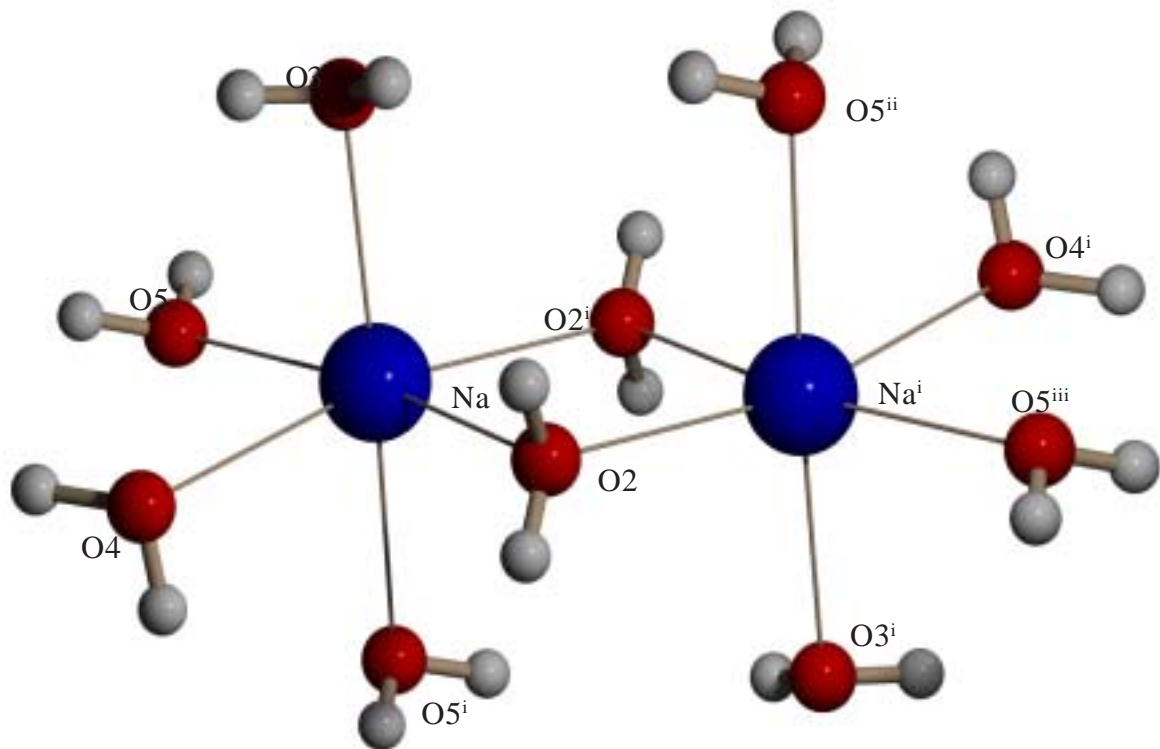
**Abb. 5.1.2** Koordination von Na(1) in der Kristallstruktur von NaOOH · 0,5 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> · 2 H<sub>2</sub>O

Wassermolekülen aufgebaut. In Abb. 5.1.1 ist der strukturelle Aufbau NaOOH · 0,5 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> · 2 H<sub>2</sub>O gezeigt. In NaOOH · 0,5 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> · 2 H<sub>2</sub>O liegen zwei kristallographisch unterscheidbare Na<sup>+</sup>-Ionen vor. Beide Na-Ionen sind nahezu oktaedrisch von Sauerstoffatomen koordiniert (Tab. 5.1-4). Zwei der sechs Sauerstoffatome um Na1-Atom stammen von den Hydrogenperoxidionen (O11, O21), die anderen vier von koordinierten Wassermolekülen (O4, 2 x O5, O7) (Abb. 5.1.2). Die O-Na(1)-O-Winkel betragen 82,6(5)° bzw. 92,9(5)° (Tab. 5.1-4). Die Na(1)-O-Bindungslängen liegen mit 238,2(2) pm bzw. 247,6(4) pm im Bereich vergleichbarer Verbindungen mit oktaedrischer Na-Koordination [98-99]. Das Na2-Atom wird ebenfalls von sechs Sauerstoffatomen koordiniert, wobei zwei der sechs Sauerstoffatome wiederum von



**Abb. 5.1.3** Koordination von Na(2) in der Kristallstruktur von NaOOH · 0,5 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> · 2 H<sub>2</sub>O





**Abb. 5.1.4** Verknüpfung von  $[\text{Na}(\text{H}_2\text{O})_6]$ -Oktaedern in der Kristallstruktur von  $\text{Na}_2\text{O}_2 \cdot 8 \text{H}_2\text{O}$

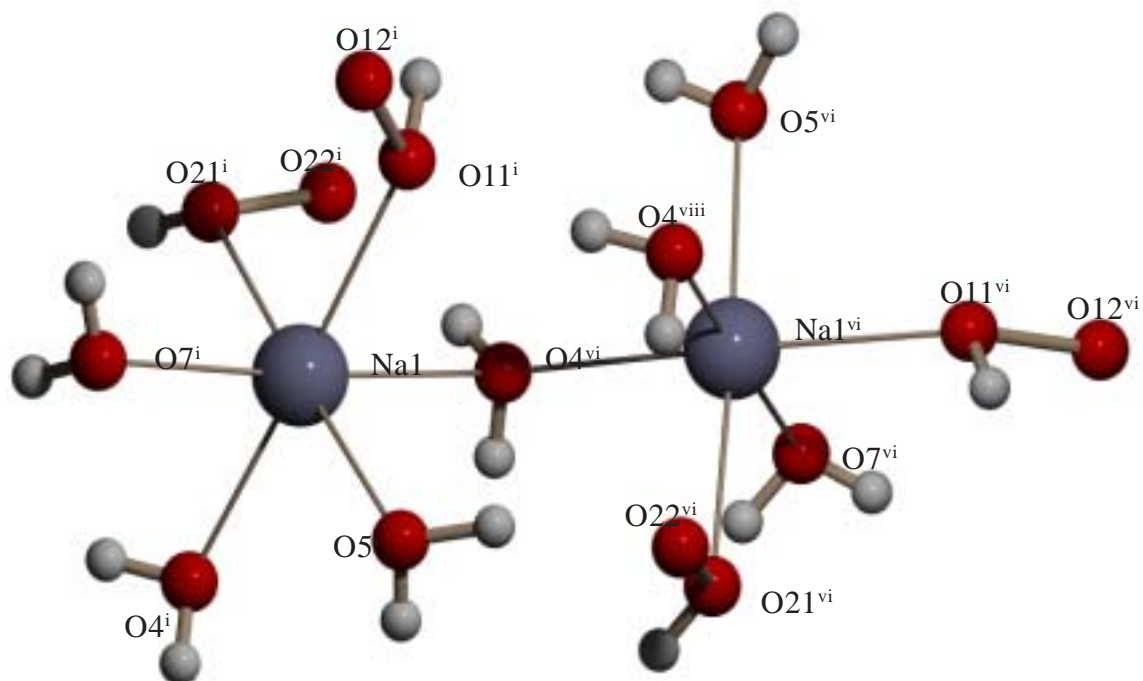
Symmetrieoperationen für äquivalente Atome: i)  $x, -y+1, z+1/2$ ; ii)  $-x+1/2, -y+2, -z+1/2$ ; iii)  $x, -y+2, z+1/2$ .

zwei Wasserstoffperoxidmolekülen (O31, O32) und vier von den koordinierten Wassermolekülen (O5, 2 x O6, O7) stammen (Abb. 5.1.3). Die O-Na(2)-O-Winkel liegen zwischen  $78,6(1)^\circ$  bzw.  $94,2(6)^\circ$ . Die Na(2)-O-Bindungslängen (231,9(2)-244,6(1) pm) entsprechen denen für Na(1)-O-Bindungslängen (Tab. 5.1-4). Im Gegensatz zu der Struktur von  $\text{Na}_2\text{O}_2 \cdot 8 \text{H}_2\text{O}$  [100], in der kantenverknüpfte  $[\text{Na}(\text{H}_2\text{O})_6]$ -Oktaeder strukturprägend sind (Abb. 5.1.4), findet man im Natriumhydrogenperoxid vier unterschiedliche Verknüpfungen der  $[\text{NaO}_6]$ -Oktaeder, wobei ecken- und kantenverknüpfte  $\text{NaO}_6$ -Oktaeder zu unterscheiden sind (Abb. 5.1.5 bis Abb. 5.1.8). So werden zwei  $[\text{Na}(1)\text{O}_6]$ -Oktaeder über ein Sauerstoffatom des Wassermoleküls (O4) eckenverknüpft (Abb. 5.1.5). Der Na1-Na1-Abstand beträgt 432,1(2) pm.  $[\text{Na}(1)\text{O}_6]$ - und  $[\text{Na}(2)\text{O}_6]$ -Oktaeder werden über zwei Sauerstoffatome der Wassermoleküle (O5, O7) kantenverknüpft (Abb. 5.1.6). Der Na1-Na2-Abstand beträgt 335,9(4) pm. Die  $[\text{Na}(2)\text{O}_6]$ -Oktaeder werden untereinander auf zwei unterschiedliche Weisen verknüpft. In beiden Fällen liegt eine Kantenverknüpfung vor. So werden einerseits zwei  $[\text{Na}(2)\text{O}_6]$ -Oktaeder über zwei Sauerstoffatome der Wassermoleküle (O6) verbrückt, wobei der Na2-Na2-Abstand 346,0(8) pm beträgt (Abb. 5.1.7). Andererseits erfolgt eine ungewöhnliche Verknüpfung zwischen zwei  $[\text{Na}(2)\text{O}_6]$ -Oktaeder über zwei Wasserstoffperoxidmoleküle (O31, O32) (Abb. 5.1.8). In diesem Fall beträgt der Na2-Na2-Abstand 442,8(5) pm. Entlang [010] kommt es zur Ausbildung von Oktaedersträngen, in der eine alternierende Anordnung der  $[\text{Na}(1)\text{O}_6]$ - und  $[\text{Na}(2)\text{O}_6]$ -Oktaeder vorliegt (Abb. 5.1.1 und Abb. 5.1.9). Die verknüpften Oktaederdoppel liegen nicht in einer Ebene und sind um  $114,0(7)^\circ$ - $135,5(1)^\circ$  gegeneinander verkippt.

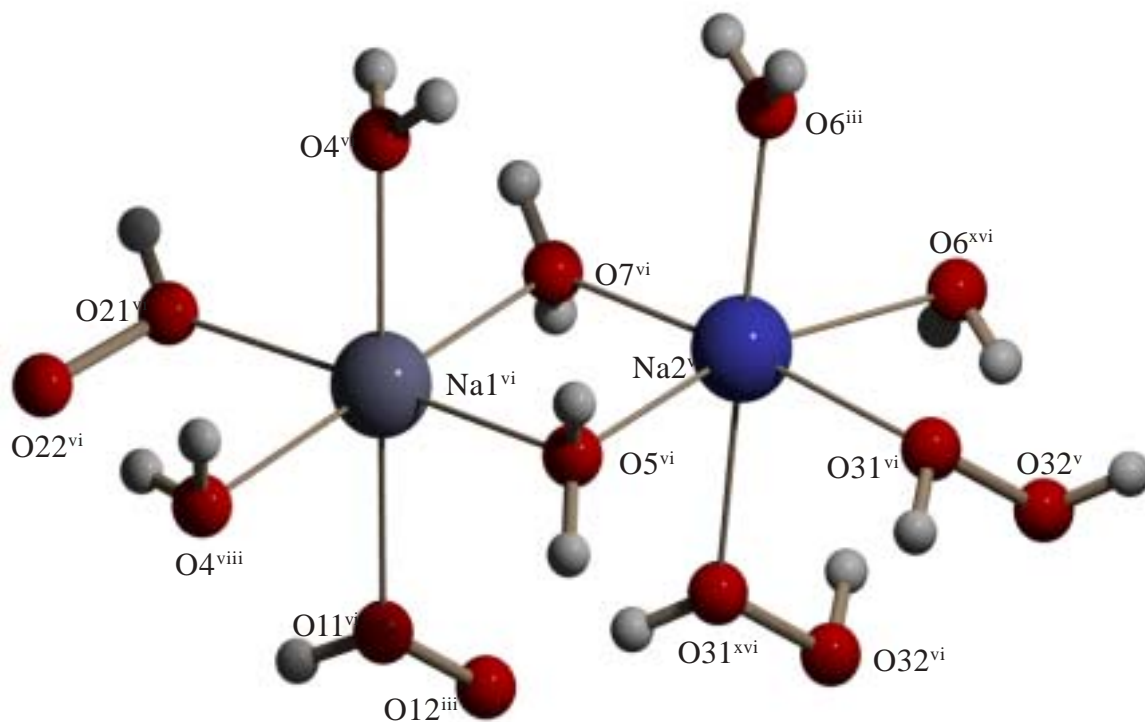
**Tabelle 5.1-4** Bindungslängen [pm] und -winkel [°] von NaOOH · 0,5 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> · 2 H<sub>2</sub>O

Na1 - O5	238,2(2)	Na2 - O6	231,9(2)
Na1 - O4	238,7(3)	Na2 - O5	234,2(3)
Na1 - O7	239,8(2)	Na2 - O7	239,3(2)
Na1 - O4 <sup>i)</sup>	240,3(2)	Na2 - O32	240,3(4)
Na1 - O11	245,6(2)	Na2 - O31 <sup>ii)</sup>	243,7(3)
Na1 - O21	247,6(4)	Na2 - O6 <sup>iii)</sup>	244,5(4)
<O4 <sup>i)</sup> - Na1 - O21	82,6(5)	<O6 <sup>iv)</sup> - Na2 - O31 <sup>ii)</sup>	78,6(1)
<O5 - Na1 - O11	83,6(5)	<O32 - Na2 - O5	82,5(6)
<O4 - Na1 - O7	85,2(6)	<O6 <sup>iii)</sup> - Na2 - O6	86,9(5)
<O5 - Na1 - O7	89,7(5)	<O7 - Na2 - O5	90,7(5)
<O4 - Na1 - O21	90,9(5)	<O32 - Na2 - O31 <sup>ii)</sup>	90,8(5)
<O5 - Na1 - O4 <sup>i)</sup>	92,9(5)	<O6 - Na2 - O7	94,2(6)
<i>HOO<sup>-</sup>-Ion</i>			
O11 - O12	149,3(1)	O21 - O22	149,9(2)
O11 - H11	92,6(4)	O21 - H21	79,1(6)
<H11 - O11 - O12	99,3(7)	<H21 - O21 - O22	102,1(8)
<i>H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> - Molekül</i>			
O31 - O32	147,5(2)	<H31 - O31 - O32	103,2(6)
O31 - H31	94,6(2)	<H32 - O32 - O31	102,5(5)
<i>H<sub>2</sub>O - Moleküle</i>			
O4 <sup>iii)</sup> - H41	85,4(7)	<H41 - O4 <sup>iii)</sup> - H42	100,2(1)
O4 <sup>iii)</sup> - H42	77,7(5)		
O5 - H51	88,8(9)	<H51 - O5 - H52	105,4(8)
O5 - H52	81,8(9)		
O6 <sup>iv)</sup> - H61	81,4(9)	<H61 - O6 <sup>iv)</sup> - H62	104,8(1)
O6 <sup>iv)</sup> - H62	83,5(6)		
O7 - H71	84,9(8)	<H71 - O7 - H72	105,7(1)
O7 - H72	80,1(3)		

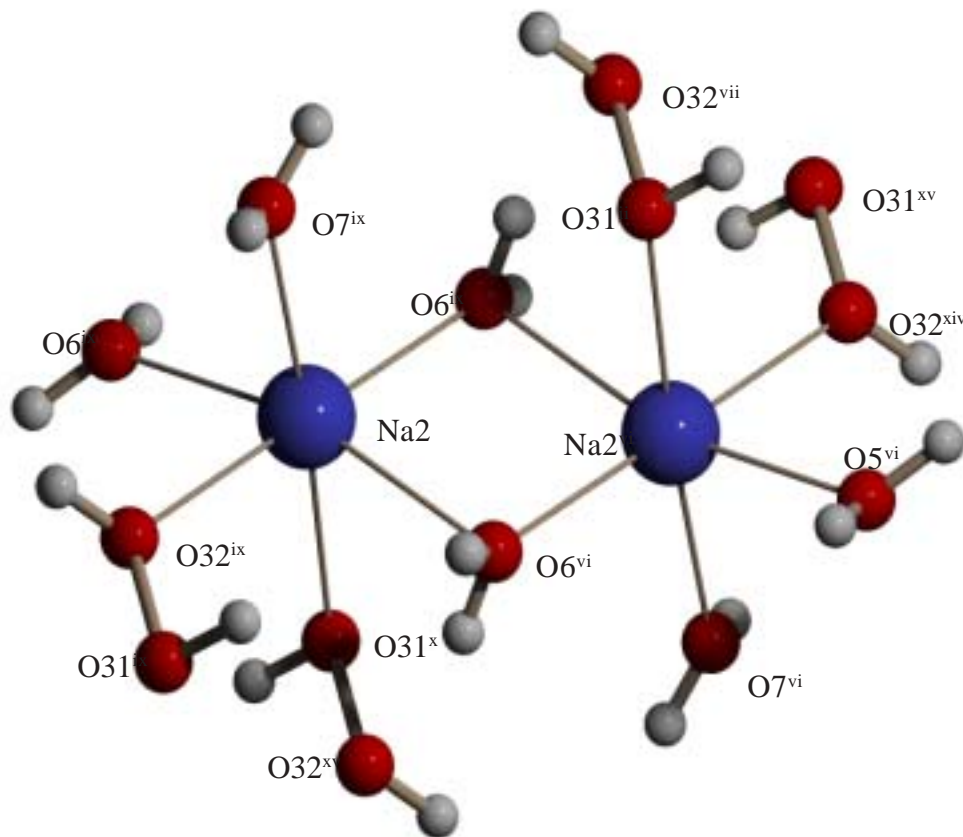
Symmetrieoperationen für äquivalente Atome: i) -x+1, -y+1, -z+1; ii) x+1/2, -y+1/2, z+1/2; iii) x+1, y, z; iv) -x+3/2, y+1/2, -z+1/2; v) -x+3/2, y-1/2, -z+1/2; vi) x-1/2, -y+1/2, z+1/2; vii) -x+1, -y, -z+1; viii) -x+3/2, y-1/2, z+1/2; ix) -x+3/2, y+1/2, z-1/2; x) x+1/2, -y+3/2, z+1/2; xi) -x+2, -y+1, -z; xii) x, y+1, z; xiii) x-1/2, y+1/2, z-1/2; xiv) -x+1, -y+3/2, z+1/2; xv) -x+2, -y, -z; xvi) -x+1/2, y-1/2, -z+1/2; xvii) -x+2, -y, -z; xviii) -x+1, -y+1, -z; xix) -x+1/2, y+1/2, -z+1/2; xx) -x+1, -y+1, -z.



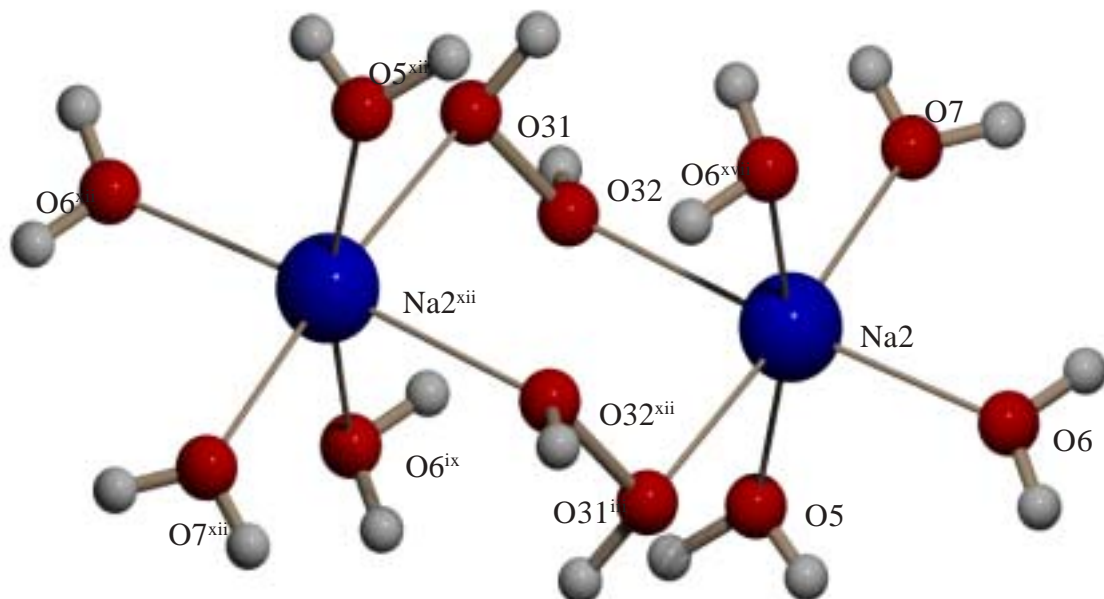
**Abb. 5.1.5** Verknüpfung zweier [Na(1)O<sub>6</sub>]-Okaeder über ein H<sub>2</sub>O-Molekül in der Struktur von NaOOH · 0,5H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> · 2H<sub>2</sub>O



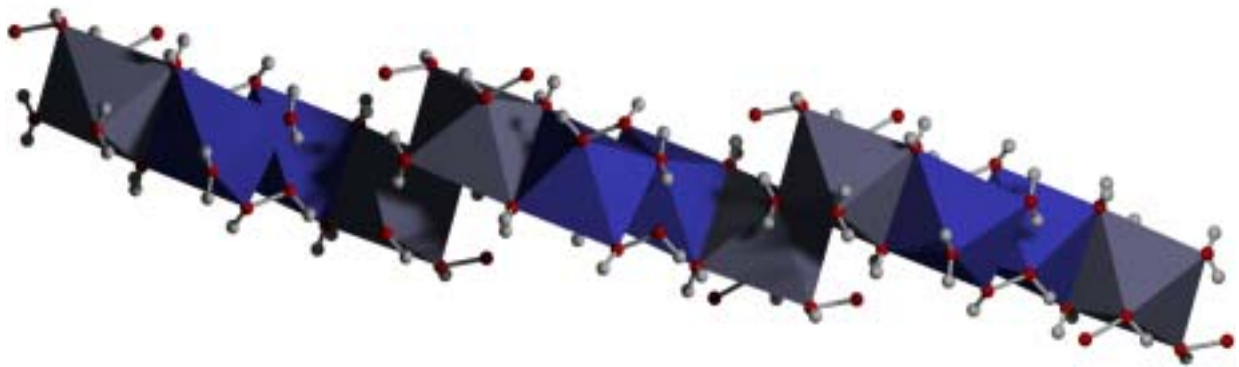
**Abb. 5.1.6** Verknüpfung von [Na(1)O<sub>6</sub>]-Okaedern und [Na(2)O<sub>6</sub>]-Okaedern über zwei H<sub>2</sub>O-Moleküle (O5, O7) in der Struktur von NaOOH · 0,5H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> · 2H<sub>2</sub>O



**Abb. 5.1.7** Verknüpfung zweier [Na(2)O<sub>6</sub>]-Okaeder über zwei H<sub>2</sub>O-Moleküle (2 x O6) in der Kristallstruktur von NaOOH · 0,5H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> · 2H<sub>2</sub>O

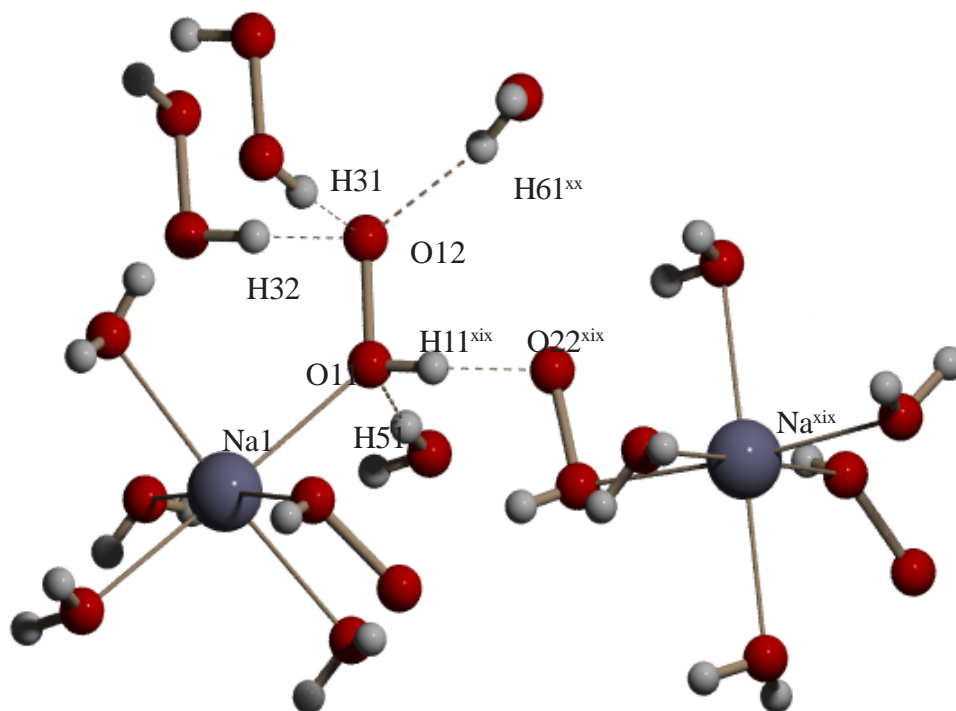


**Abb. 5.1.8** Verknüpfung zweier [Na(2)O<sub>6</sub>]-Okaeder über zwei H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>-Moleküle (2 x O31, 2 x O32) in der Kristallstruktur von NaOOH · 0,5H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> · 2H<sub>2</sub>O



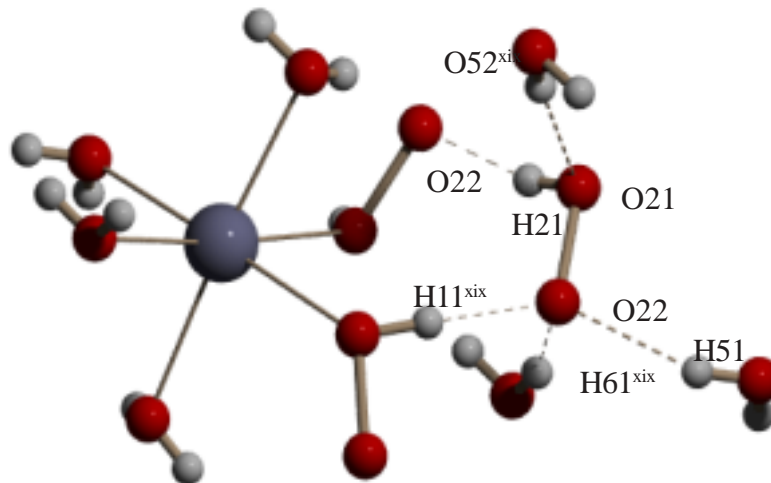
**Abb. 5.1.9** Verknüpfung von [NaO<sub>6</sub>]-Okaedern in der Kristallstruktur von NaOOH · 0,5H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> · 2H<sub>2</sub>O

Weiterhin findet man in der Kristallstruktur zwei kristallographisch unterscheidbare Hydrogenperoxidionen. Die H11-O11-O12- und H21-O21-O22-Winkel in den jeweiligen HOO<sup>-</sup>-Ionen betragen 99,3(7)° bzw. 102,1(8)°. Die O11-O12- bzw. O21-O22-Bindungslängen sind mit den 149,3(1) pm bzw. 149,9(2) pm circa 1,8-2,2 pm länger als die in festem Wasserstoffperoxid [80-81] (Tab. 5.1-4). Auffallend ist, daß die Protonen (H11, H21) an die selben Sauerstoffatome (O11, O21) gebunden sind, die auch an die Na<sup>+</sup>-Ionen koordinieren (Abb. 5.1.10 und Abb. 5.1.11). Das erste HOO<sup>-</sup>-Anion wird über H-Brücken von zwei H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>-Molekülen (O31, O32), zwei H<sub>2</sub>O-Molekülen (2 x O5) und einem HOO<sup>-</sup>-Ion (O22) umgeben (Abb. 5.1.10).



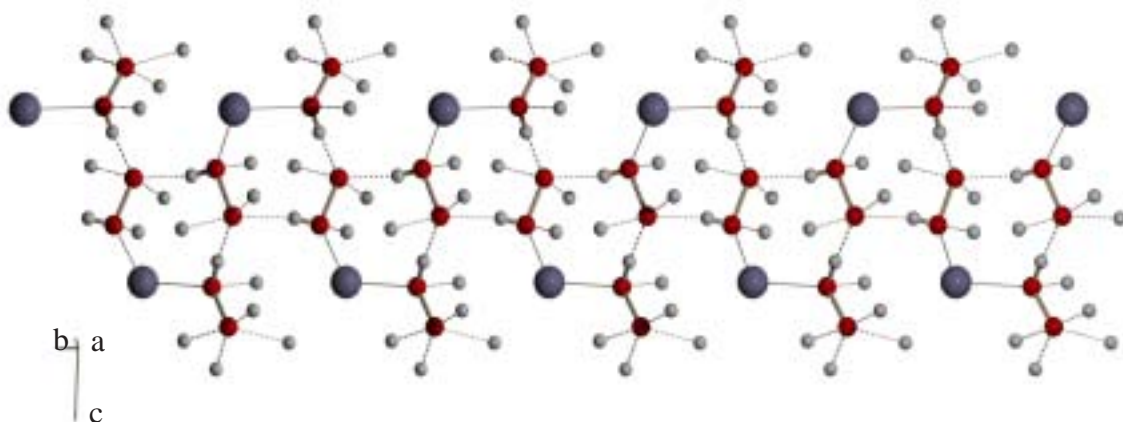
**Abb. 5.1.10** Umgebung des OOH<sup>-</sup>-Ions (O11, O12) in der Struktur von NaOOH · 0,5H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> · 2H<sub>2</sub>O

Das zweite HOO<sup>-</sup>-Ion wird über H-Brücken von zwei anderen HOO<sup>-</sup>-Ionen (O11, O12 und O21, O22) und drei H<sub>2</sub>O-Molekülen (2 x O5 und O6) umgeben (Abb. 5.1.11).



**Abb. 5.1.11** Umgebung des OOH<sup>-</sup>-Ions (O21, O22) in der Struktur von NaOOH · 0,5H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> · 2H<sub>2</sub>O

In der Kristallstruktur von NaOOH · 0,5 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> · 2 H<sub>2</sub>O findet man ein H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>-Molekül. Der O31-O32-Abstand beträgt 147,5(2) pm (bzw. O31-H31-Abstand 94,6(9) pm O32-H32-Abstand 92,4 pm) und die H-O-O-Winkel 102,5(5)° (< H32-O32-O31) bzw. 103,2(6)° (< H31-O31-O32) (Tab. 5.1-4). Diese Werte sind vergleichbar mit jenen in festem H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> [80-81]. Das H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>-Molekül wird von drei [NaO<sub>6</sub>]-Oktaedern umgeben und bildet H-Brücken mit zwei H<sub>2</sub>O-Molekülen und zwei HOO<sup>-</sup>-Ionen aus.



**Abb. 5.1.12** Ansicht des H-Brücken-Systems in der Kristallstruktur von NaOOH · 0,5H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> · 2H<sub>2</sub>O

Das Vorhandensein dreier wasserstoffhaltiger Strukturbausteine (HOO<sup>-</sup>, H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> und H<sub>2</sub>O) bedingt ein dreidimensional unendliches Wasserstoffbrückengerüst, in dem quasi eindimensional unendliche [HOO<sup>-</sup>]-Ketten entlang [010] vorliegen (Abb. 5.1.12). Die Wasserstoffbrücken werden zwischen den Sauerstoffatomen der HOO<sup>-</sup>-Gruppe (O11, O12) und den Wasserstoffperoxidmolekülen (O31, O32) sowie den H<sub>2</sub>O-Molekülen (Tab. 5.1-5 und Abb. 5.1.11) ausgebildet. Die Sauerstoffatome der HOO<sup>-</sup>-Ionen dienen als Akzeptoren für das H-Brückengerüst. Die O<sup>-</sup>⋯O-Donor-Akzeptor-Abstände von 255,9(9)-286,0(8) pm und die O-H<sup>+</sup>⋯O-Winkel 162,3(1)-179,7(5)° stimmen gut mit denen in Na<sub>2</sub>O<sub>2</sub> · 8H<sub>2</sub>O überein [100].

**Tabelle 5.1-5** Bindungslängen [pm] und -winkel [°] den H-Brücken für NaOOH · 0,5 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> · 2 H<sub>2</sub>O

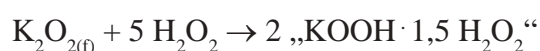
O11 - O22	261,2(9)	<O11 - H11 - O22	176,3(9)
O21 - O22	270,3(7)	<O21 - H21 - O22	167,1(10)
O31 - O12	258,4(8)	<O31 - H31 - O12	173,6(9)
O32 - O12	255,9(9)	<O32 - H32 - O12	179,7(5)
O4 - O11	279,8(8)	<O4 - H41 - O11	173,1(9)
O4 - O22	273,4(6)	<O4 - H42 - O22	162,3(10)
O5 - O22	276,7(5)	<O5 - H51 - O22	166,2(6)
O5 - O21	277,5(8)	<O5 - H52 - O21	171,1(9)
O6 - O12	273,3(6)	<O6 - H61 - O12	166,7(8)
O6 - O32	279,6(7)	<O6 - H62 - O32	157,9(7)
O7 - O12	277,4(1)	<O7 - H71 - O12	178,0(6)
O7 - O31	286,0(8)	<O7 - H72 - O31	163,1(9)

## 5.2 Kaliumhydrogenperoxid-Peroxohydrat, KOOH · 1,5 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>

In der Literatur finden sich Hinweise auf die Existenz von Kaliumhydrogenperoxid, KOOH · 1,5 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, im Phasendiagramm des Sauerstoffsystems KOH / H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> / H<sub>2</sub>O [30] [101-102]. Bisher ließ sich diese Verbindung jedoch nicht synthetisieren. Eine strukturelle Aufbau ist daher unbekannt.

### 5.2.1 Darstellung und röntgenographische Charakterisierung

KOOH · 1,5 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> wurde wie folgt dargestellt: In einem Schlenkrohr wurden bei ca. -70°C unter Stickstoffatmosphäre 5,2 g (0,073 mol) festes Kaliumsuboxid in 10 ml hochkonzentrierter Wasserstoffperoxidlösung (76 %) gelöst.



Nach einiger Zeit wurde nach einer leichten Gasentwicklung eine fast klare Lösung erhalten. Diese wurde mit Ethanol überschichtet und unter Stickstoffatmosphäre bei -17°C aufbewahrt. Nach einigen Tagen bildeten sich farblose nadelförmige Kristalle der Titelverbindung. Mehrere Kristalle wurden von der Mutterlauge befreit, in Silikonöl isoliert und unter Kühlung bei -30°C in Glaskapillaren überführt. Ein für die Strukturbestimmung geeigneter Kristall wurde bei 170 K auf einem IPDS-Diffraktometer gemessen.

KOOH · 1,5 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> kristallisiert im orthorhombischen Kristallsystem in der Raumgruppe Pbcn (Nr. 60) mit acht Formeleinheit pro Elementarzelle (Tabelle 5.2-1 und Abb. 5.2.1). Mit Hilfe direkter Methoden konnten die K-Lagen ermittelt werden. Die O-Lagen konnten mit Fouriersynthesen gefunden und unter Einbeziehung anisotroper Temperaturfaktoren verfeinert werden. Die H-Lagen wurden durch anschließende Differenzfouriersynthesen bestimmt (Tab. 5.2-2 und Tab. 5.2-3).

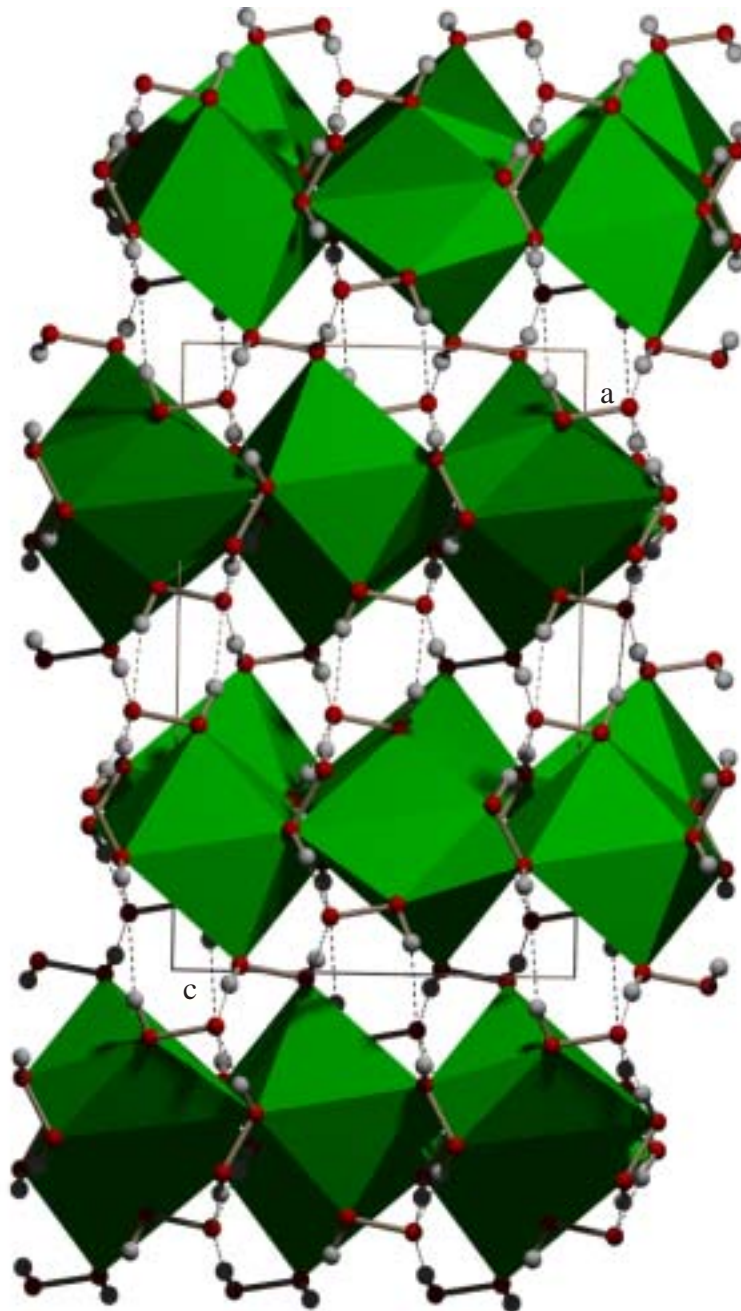


**Tabelle 5.2-1** Kristalldaten und Angaben zur Strukturverfeinerung in KOOH · 1,5 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>

Kristallsystem	orthorhombisch
Raumgruppe	Pbcn (Nr. 60)
a [pm]	1294,5(2)
b [pm]	737,4(1)
c [pm]	882,3(2)
Zellvolumen [10 <sup>6</sup> pm <sup>3</sup> ]	842,3(2)
Anzahl der Formeleinheiten, Z	8
Dichte (ber.) [g/cm <sup>3</sup> ]	1,942
Kristallfarbe	farblos
Meßgerät	IPDS (STOE & CIE, Darmstadt)
Scan-Modus	6-Intervall: 2° (100 Bilder)
Meßtemperatur [K]	170
μ (MoK <sub>α</sub> ) [mm <sup>-1</sup> ]	1,154
F (000)	504
Kristalgröße [mm <sup>3</sup> ]	0,15 x 0,15 x 0,10
θ-Bereich zur Datensammlung [°]	3,2 - 25,0
Indexbereich h <sub>min</sub> , h <sub>max</sub> , k <sub>min</sub> , k <sub>max</sub> , l <sub>min</sub> , l <sub>max</sub>	-15, 15; -8, 8; -10, 10
Anzahl der gemessenen Reflexe	5447
Absorptionskorrektur	numerisch
min./max. Transmissionskoeffizient	0,072 / 0,982
Extinktionskoeffizient	0,057(1)
Unabhängige Reflexe	669
R <sub>int</sub>	0,0397
Verwendete Programmsysteme	X-Red [44], X-Shape [45] SHELXS-97 [49] / SHELXL-97 [50]
Strukturverfeinerung	„Full-matrix“-Least-Squares an F <sup>2</sup>
Daten / Parameter	734 / 71
Goodness-of-fit	1,043
R-Werte [I > 2σ(I)]	R1 = 0,0199, wR2 = 0,0505
R-Werte (alle Daten)	R1 = 0,0227, wR2 = 0,0514
Größe/kleinste Restelektronendichte [e/10 <sup>6</sup> pm <sup>3</sup> ]	0,205 / -0,217

## 5.2.2 Diskussion der Kristallstruktur von KOOH · 1,5 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>

Die Kristallstruktur von KOOH · 1,5 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> besteht aus Hydrogenperoxid- und Kalium-Ionen sowie Wasserstoffperoxidmolekülen (Abb. 5.2.1 und Abb. 5.2.2). Die K<sup>+</sup>-Ionen werden von acht Sauerstoffatomen koordiniert (Abb. 5.2.3 und Tab. 5.2-4). Diese stammen von zwei Hydrogenperoxid-Ionen (2 x O3) und sechs Wasserstoffperoxidmolekülen, wovon ein Wasserstoffperoxidmolekül zweizählig „side on“ koordiniert (O1, O2) und vier nur einzählig angreifen (O1, 2 x O2, O5).



**Abb. 5.2.1** Darstellung der Kristallstruktur von KOOH · 1,5 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> entlang [010]  
kleine weiße Kugeln: H-Atome; kleine rote Kugeln: O-Atome;  
grüne Polyeder: [K<sub>2</sub>O<sub>6</sub>]-Baueinheiten.

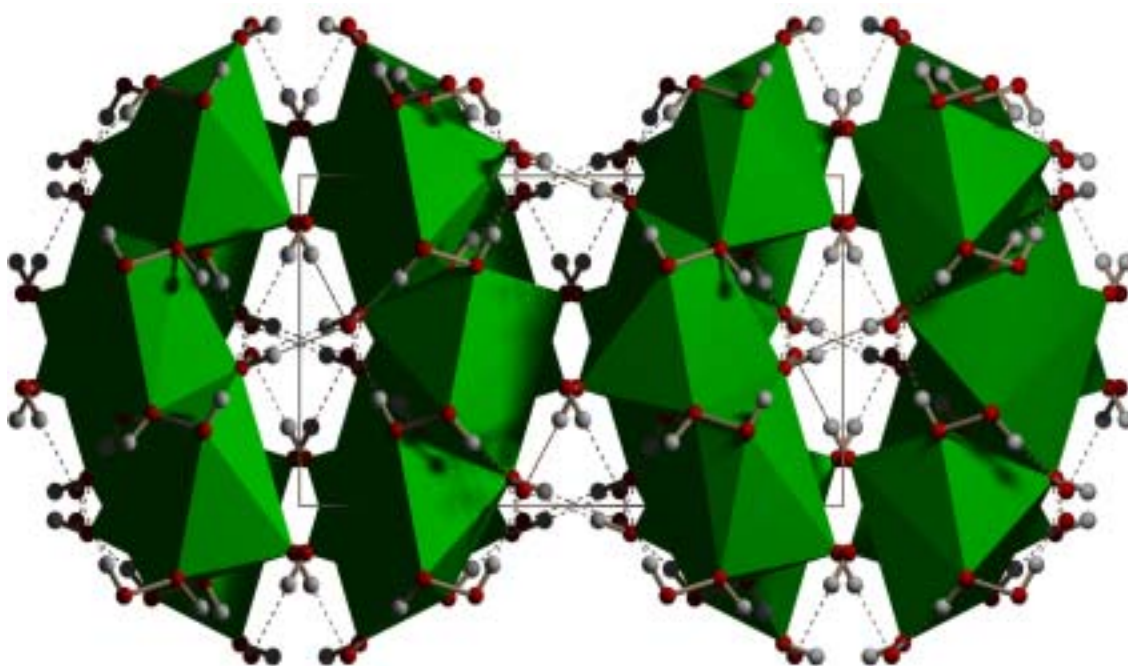


Abb. 5.2.2 Ansicht der Kristallstruktur von KOOH · 1,5 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> entlang [001]

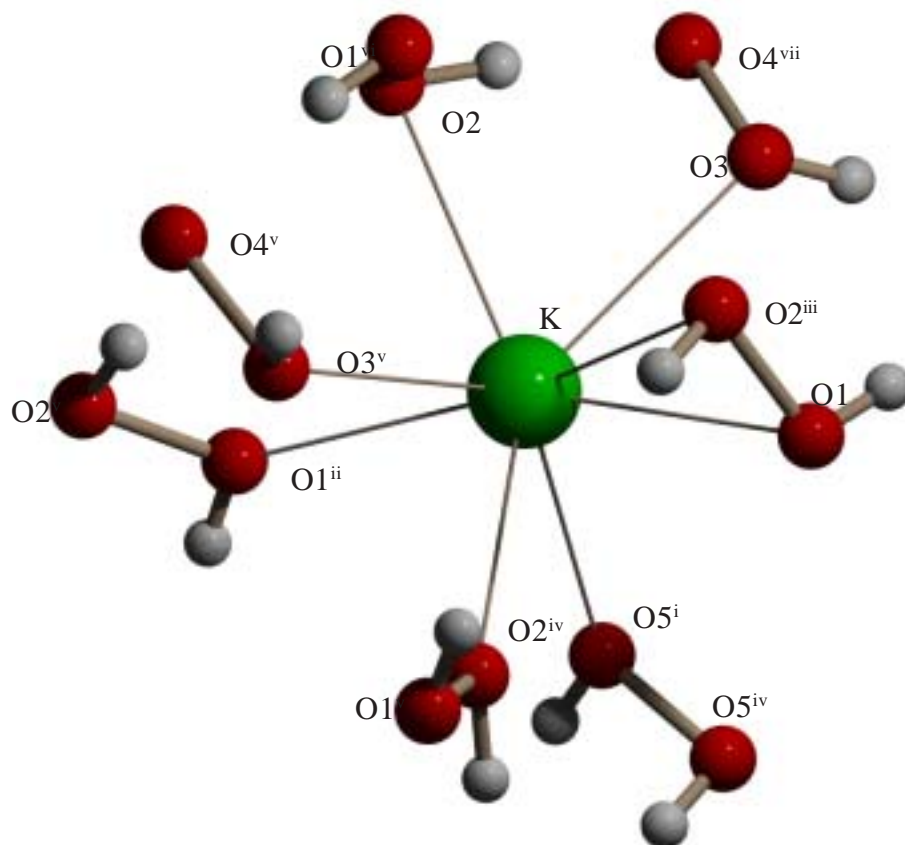


Abb. 5.2.3 Koordination von K<sup>+</sup> der Kristallstruktur von KOOH · 1,5 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>

**Tabelle 5.2-2** Atomkoordinaten und Auslenkungsparameter (10<sup>-4</sup> pm<sup>2</sup>) für KOOH · 1,5 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>

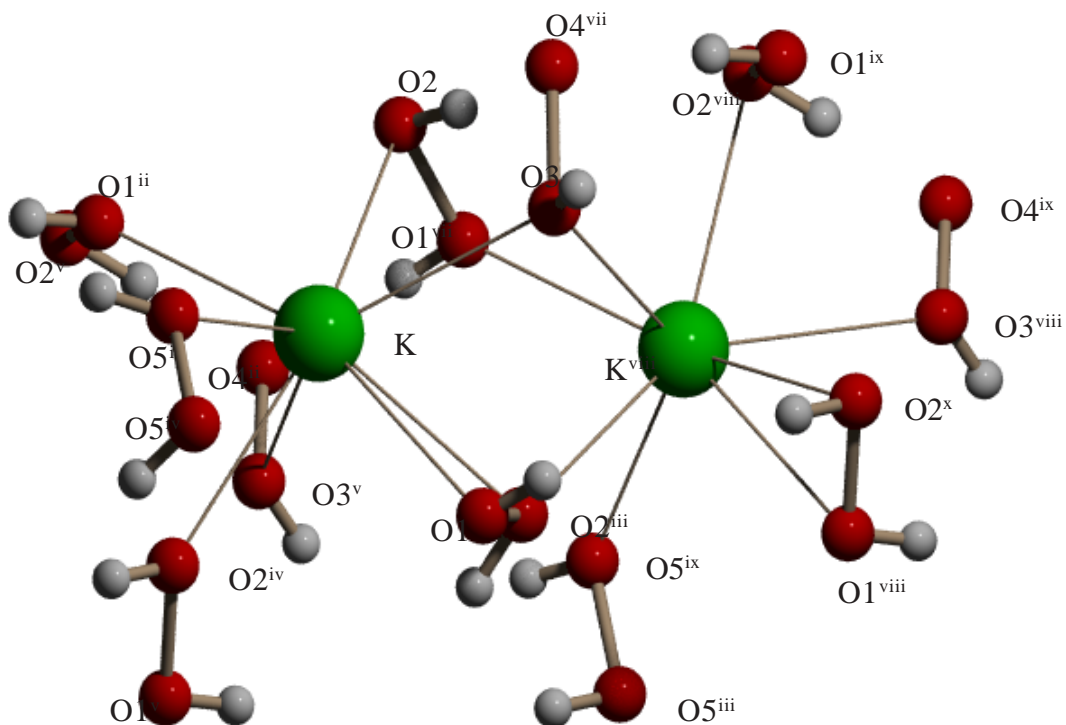
Atom	x	y	z	U <sub>eq</sub>
K	0,17782(2)	0,05001(3)	0,57918(3)	0,0156(2)
O1	0,17676(6)	0,2277(1)	0,8677(1)	0,0192(2)
O2	0,22707(5)	0,2209(1)	0,2888(1)	0,0169(2)
O3	0,10945(7)	0,4170(1)	0,5541(1)	0,0184(2)
O4	0,41093(7)	0,0462(1)	0,8899(1)	0,0156(2)
O5	0,00925(7)	0,1431(1)	0,3320(1)	0,0253(2)
H1	0,356(1)	0,177(3)	0,870(2)	0,037(5)
H2	0,317(1)	0,192(3)	0,327(2)	0,038(5)
H3	0,450(2)	0,045(2)	0,592(2)	0,029(5)
H5	0,022(2)	0,240(3)	0,858(3)	0,051(6)

**Tabelle 5.2-3** Anisotrope Auslenkungsparameter (10<sup>-4</sup> pm<sup>2</sup>) für KOOH · 1,5 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>

Atom	U11	U22	U33	U13	U23	U12
K	0,0202(2)	0,0103(2)	0,0164(1)	0,0001(1)	0,0010(1)	-0,0009(1)
O1	0,0175(5)	0,0120(5)	0,0280(7)	0,0045(4)	0,0074(3)	0,016(3)
O2	0,0130(5)	0,0162(5)	0,0213(5)	-0,0053(3)	-0,0023(3)	0,0009(3)
O3	0,0182(5)	0,0225(5)	0,0147(5)	0,0019(3)	0,0005(4)	0,0055(3)
O4	0,0180(4)	0,0153(4)	0,0134(5)	-0,0012(3)	-0,0003(4)	0,0006(3)
O5	0,0245(5)	0,0194(5)	0,0320(6)	0,0036(4)	0,0021(4)	-0,0057(4)

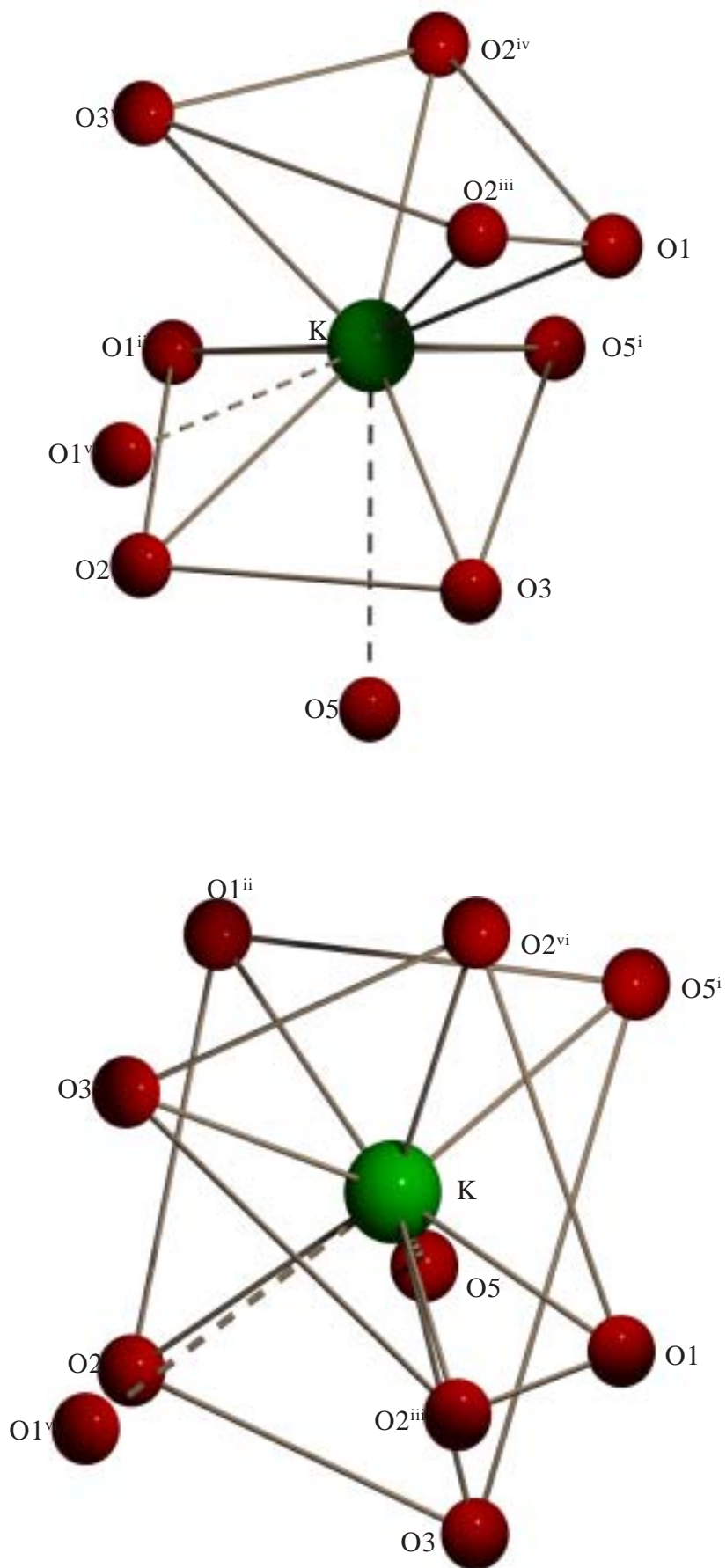
Die O-K-O-Winkel liegen im Bereich von 272,1(1)-293,2(1) pm und sind vergleichbar mit jenen in analogen [K<sub>n</sub>O<sub>n</sub>]-Verbindungen [18-20, 101]. O1 und O3 werden jeweils von zwei K<sup>+</sup>-Ionen koordiniert, während O2 von drei K<sup>+</sup>-Ionen und O5 von einem K<sup>+</sup>-Ion umgeben ist. Die [K<sub>8</sub>O<sub>8</sub>]-Polyeder werden durch zwei Sauerstoffatome (O2, O3) der Wasserstoffperoxid-Moleküle kantenverknüpft (Abb. 5.2.4).

Wenn man auch die zwei längeren K-O-Abstände mit 311,6(1) pm bzw. 333,0(1) pm berücksichtigt (Tab. 5.2-5), ergibt sich eine Koordinationszahl von 8+2 für Kalium. Das Koordinationspolyeder der [K<sub>10</sub>O<sub>10</sub>]-Bausteine kann als ein zweifach überkapptes, stark verzerrtes quadratisches Antiprisma beschrieben werden (Abb. 5.2.5).



**Abb. 5.2.4** Verknüpfung zweier [K<sub>8</sub>O<sub>8</sub>]-Polyeder in der Kristallstruktur von KOOH · 1,5 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>

Die Struktur des Hydrogenperoxid-Anions wird in Abbildung 5.2.6 vorgestellt. Der Blick auf die HOO<sup>-</sup>-Ionen zeigt, daß sie ähnlich wie bei der strukturell untersuchten Natriumhydrogenperoxid-Verbindungen (Kap. 5.1) angeordnet sind. Der H3-O3-O4-Winkel beträgt 98,9(6)° und der O3-O4-Abstand ist mit 149,8(1) pm ca. 2,3 pm länger als der in festem Wasserstoffperoxid [80-81] (Tab. 5.2-4). Wie bei NaOOH · 0,5 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> · 2 H<sub>2</sub>O ist das Proton der HOO<sup>-</sup>-Gruppe an dem am K<sup>+</sup> koordinierten Sauerstoffatom (O3) gebunden. Das HOO<sup>-</sup>-Anion hat Kontakt zu zwei Kalium und wird von drei H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>-Molekülen (O1, O2 und O5) und einem HOO<sup>-</sup>-Ion (O3, O4) umgeben. Das Sauerstoffatom O3 ist vierfach koordiniert und das Sauerstoffatom O4 fünffach koordiniert (Abb. 5.2.6).



**Abb. 5.2.5** Koordinationsphäre von K<sup>+</sup> in der Kristallstruktur von KOOH · 1,5 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>

**Tabelle 5.2-4** Bindungslängen [pm] und -winkel [°] von KOOH · 1,5 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>

K - O5 <sup>i</sup>	272,1(1)	K - O1	286,3(1)
K - O1 <sup>ii</sup>	277,0(1)	K - O2	292,6(1)
K - O2 <sup>iii</sup>	279,1(1)	K - O3 <sup>v</sup>	293,2(1)
K - O2 <sup>iv</sup>	279,6(1)	K - O1 <sup>vi</sup>	311,6(1)
K - O3	285,6(1)	K - O5	333,0(1)
<O3 - K - O1	68,5(3)	<O1 <sup>ii</sup> - K - O2 <sup>iv</sup>	85,3(3)
<O5 <sup>i</sup> - K - O1 <sup>ii</sup>	78,6(3)	<O5 <sup>i</sup> - K - O1	88,8(3)
<O2 - K - O3 <sup>v</sup>	82,7(2)	<O5 <sup>i</sup> - K - O2 <sup>iii</sup>	118,7(3)
<O2 <sup>iv</sup> - K - O2 <sup>iii</sup>	83,9(2)	<O3 - K - O2 <sup>iv</sup>	143,0(3)

*HOO<sup>-</sup>-Ion*

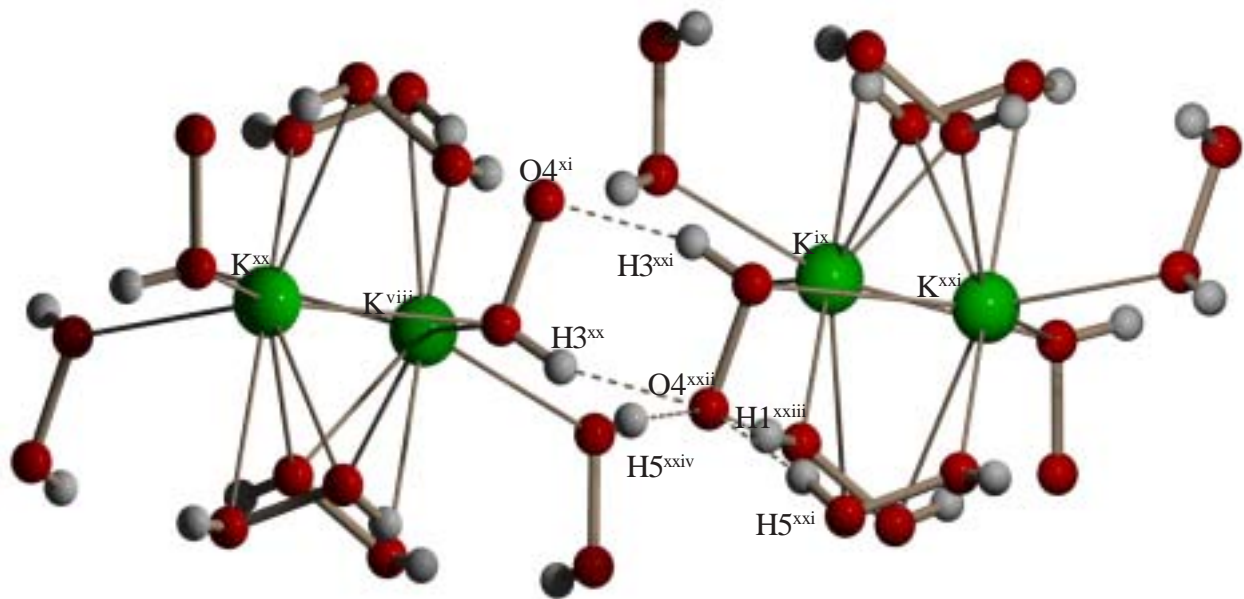
H3 - O3	79,1(1)	<H3 - O3 - O4 <sup>vi</sup>	98,9(6)
O3 - O4 <sup>vi</sup>	149,8(1)		

*H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> - Moleküle*

H1 - O1	81,8(1)	<H1 - O1 - O2	102,5(9)
H2 - O2	92,3(1)	<H2 - O2 - O1	99,3(4)
O1 - O2	147,6(1)		
H5 - O5	85,1(1)	<H5 - O5 - O5 <sup>vii</sup>	85,3(3)
O5 - O5 <sup>vii</sup>	146,7(2)		

Symmetrieoperationen für äquivalente Atome:

i) -x, -y, -z+1; ii) x, -y, -z+1/2; iii) -x+1/2, -y+1/2, z+1/2; iv) x, -y, z+1/2; v) -x+1/2, y-1/2, z; vi) -x+1/2, -y-1/2, z+1/2; vii) -x+1/2, -y+1/2, -z+1/2; viii) -x+1/2, y+1/2, z; ix) x+1/2, -y+1/2, -z+1; x) x, -y+1, z+1/2; xi) x, -y+1, z-1/2; xii) x+1/2, y+1/2, -z+1/2; xiii) -x+1/2, -y+1/2, z-1/2; xiv) x+1/2, y+1/2, -z+3/2; xv) -x+1, -y+1, -z+2; xvi) -x+1, y, -z+3/2; xvii) x+1/2, y+1/2, z+1/2; xviii) x+1/2, -y+1/2, z; xix) x, -y, z-1/2; xx) x, y+1, z; xxi) -x+1, -y+1, -z+1; xxii) x+1/2, -y+3/2, -z+1; xxiii) -x+1, -y+1, -z+3/2; xxiv) x+1/2, y+3/2, -z+3/2.



**Abb. 5.2.6** Umgebung des OOH<sup>-</sup>-Ions in der Kristallstruktur von KOOH · 1,5 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>

In KOOH · 1,5 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> findet man zwei kristallographisch unterscheidbare Wasserstoffperoxid-Moleküle (O1, O2 und O5), die den Koordinationsbedarf der K<sup>+</sup>-Ionen befriedigen und die Anionen über Wasserstoffbrücken miteinander verknüpfen (Abb. 5.2.7, Abb. 5.2.8 und Tab. 5.2-5). Die O-O-Bindungslängen in den Wasserstoffperoxid-Molekülen betragen 146,7(2) pm bzw. 147,6(1) pm und die H-O-O-Winkel von 99,3(4)° bzw. 102,5(9)° (Tab. 5.2-4).

Das erste Wasserstoffperoxid-Molekül (O1, O2) hat Kontakt zu vier K<sup>+</sup>-Ionen und wird von zwei Hydrogenperoxid-Ionen (O3, O4) umgeben (Abb. 5.2.7). Das Sauerstoffatom O1 des H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>-Moleküls ist quadratisch koordiniert und hat Kontakt zu zwei K<sup>+</sup>-Ionen sowie zu einem Sauerstoffatom (O2) und bildet eine H-Brücke mit dem Sauerstoffatom (O4) des HOO<sup>-</sup>-Ions. Das andere Sauerstoffatom (O2) ist „fünffach koordiniert“ und zwar von drei K<sup>+</sup>-Ionen, einer Bindung zu Sauerstoffatom (O1) sowie über eine H-Brücke zu einem weiteren Sauerstoffatom (O4) (Abb. 5.2.8).

Das zweite Wasserstoffperoxid-Molekül (2 x O5) wird von vier K<sup>+</sup>-Ionen und zwei Hydrogenperoxid-Ionen (2 x O4) umgeben und bildet eine H-Brücken zum Sauerstoffatom (O4) des HOO<sup>-</sup>-Ions aus.



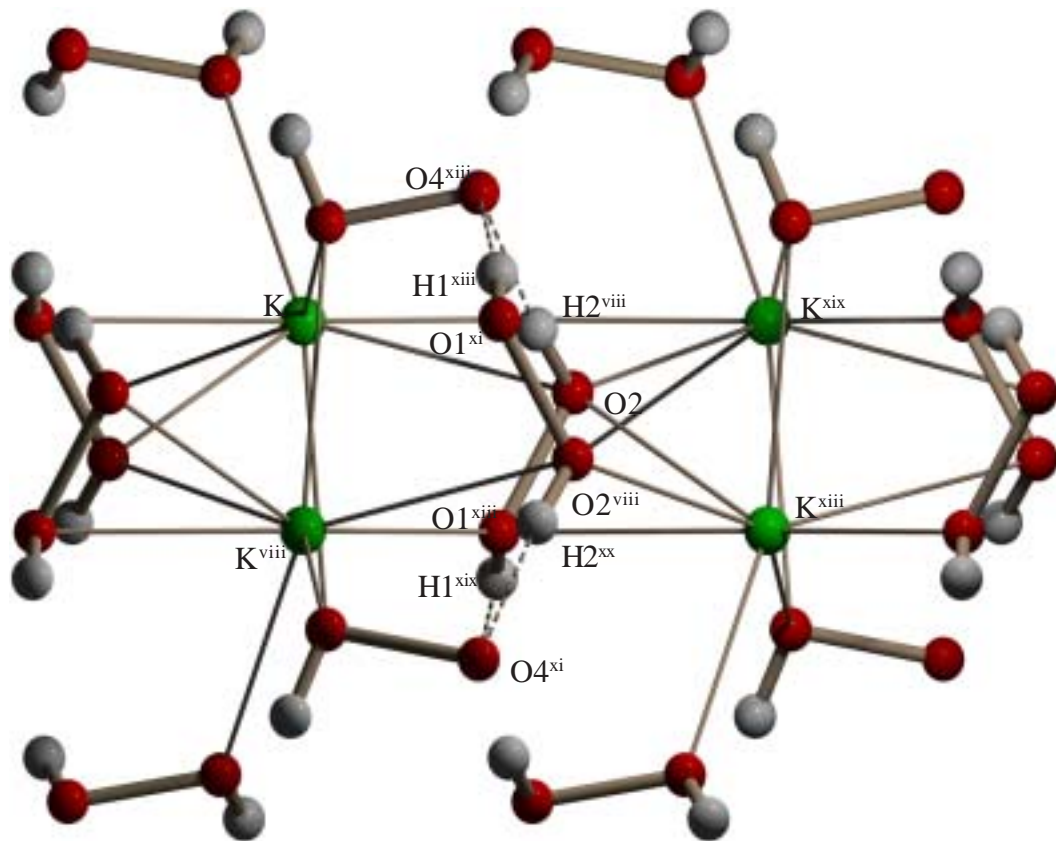


Abb. 5.2.7 Umgebung des H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>-Moleküls (O1, O2) in der Kristallstruktur von KOOH · 1,5 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>

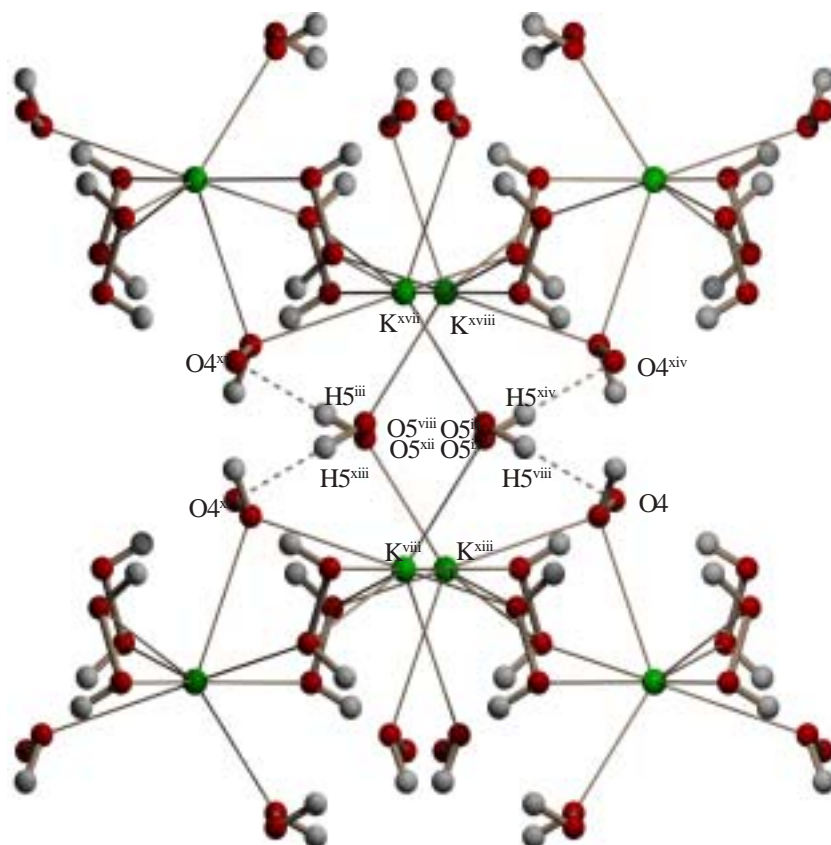
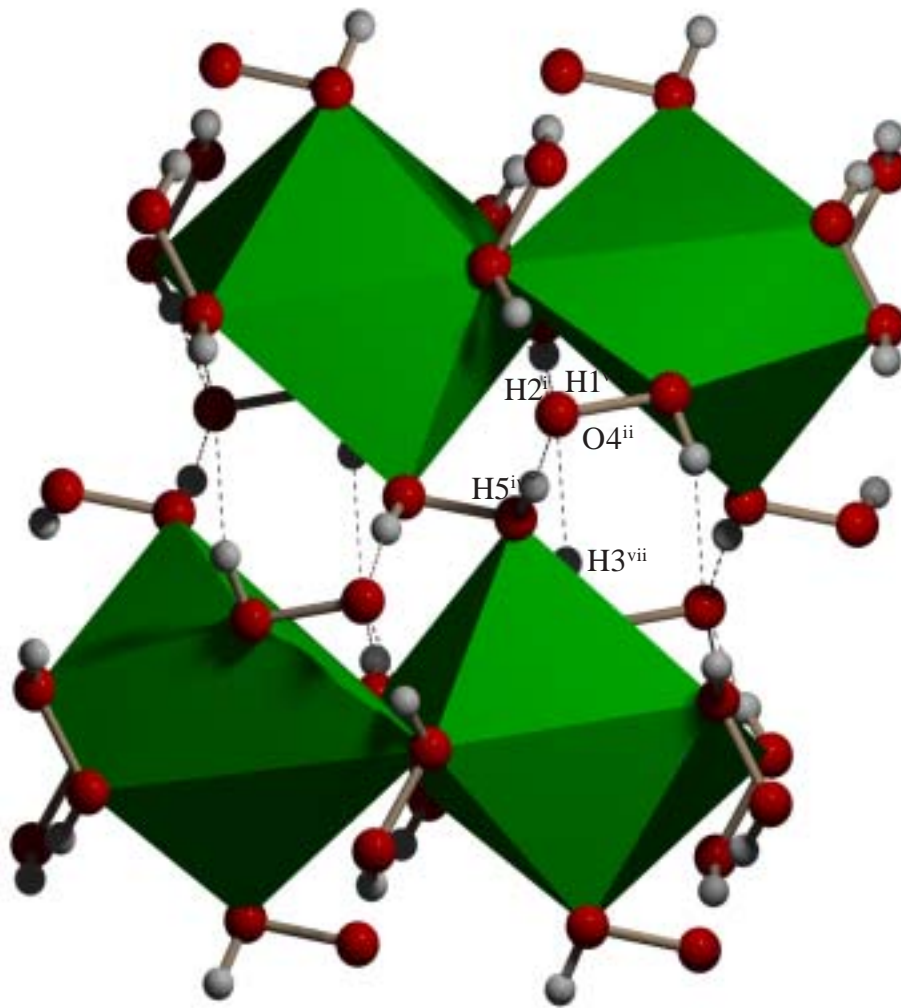


Abb. 5.2.8 Umgebung des H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>-Moleküls (2 x O5) in der Kristallstruktur von KOOH · 1,5 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>



**Abb. 5.2.9** Wasserstoffbrücken in der Kristallstruktur von KOOH · 1,5 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>

Das Vorhandensein zweier wasserstoffhaltiger Strukturbausteine (HOO- und H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>) bedingt insofern ein besonderes Wasserstoffbrückengerüst, da das Sauerstoffatom O4 des Hydrogenperoxid-Ions als Akzeptoratom zu vier Protonen auftritt (H1, H2, H3 und H5) und von diesen verzerrt quadratisch umgeben wird (Abb. 5.2.9). Die O··O-Donor-Akzeptor-Abstände liegen zwischen 262,2(2) pm und 281,5(1) pm und die O-H··O-Winkel zwischen 162,5(7)-173,2(1)°. Diese Werte stimmen gut mit jenen in Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> · 1,5 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> überein [16-17]. Die „fünffache Koordination“ dieses Sauerstoffatoms wird durch die Bindung an O4 vollständig.

**Tabelle 5.2-5** Bindungslängen [pm] und -winkel [°] den H-Brücken für KOOH · 1,5 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>

O1 - O4	262,2(2)	< O1 - H1 - O4	171,7(9)
O2 - O4	263,9(1)	< O2 - H2 - O4	172,4(8)
O3 - O4	281,5(1)	< O3 - H3 - O4	162,5(7)
O5 - O4	267,5(1)	< O5 - H5 - O4	173,2(1)

### 5.2.3 Thermoanalytische Untersuchung

Die thermische Zersetzung von KOOH · 1,5 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> ist schwierig zu untersuchen, weil sich die Verbindung bei Raumtemperatur zersetzt. Das TT-DTA-Diagramm, das mit einer Aufheizrate von 1,5°C pro Minute unter Stickstoff im Temperaturbereich von -100°C bis 75°C, zeigt bei etwa -25°C den Schmelzpunkt von wahrscheinlich noch anhaftenden Wasserstoffperoxid [97]. Die Zersetzung der Verbindung beginnt bei etwa 39°C. Als Endprodukt wurde ein weißes Pulver erhalten, das mit röntgenographischen Methoden als Kaliumoxid identifiziert wurde.

### 5.2.4 Diskussion des Schwingungsspektrum

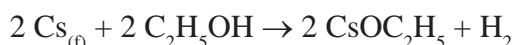
Das TT-Raman-Spektrum von KOOH · 1,5 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> zeigt, daß die Banden im niederfrequenten Bereich von 60-400 cm<sup>-1</sup> können nicht zugeordnet werden, da hier zu den Translationsgitterschwingungen gehörende Banden auftreten. Im Raman-Spektrum findet man zwei Banden bei 869,5 cm<sup>-1</sup> und 834,4 cm<sup>-1</sup>. Diese lassen sich in guter Übereinstimmung mit den Bandenlinien in flüssigem H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> der symmetrischen Valenzschwingung  $\nu(\text{O-O})$  zuordnen. Da in der vorliegenden Verbindung zwei unterscheidbare Peroxospezies vorliegen mit  $d(\text{O-O}) = 149,8$  pm für HOO<sup>-</sup>-Ion und  $d(\text{O-O}) = 146,7(2)$  pm bzw.  $147,6(1)$  pm für die H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>-Moleküle (Tab. 5.2-4), sollte entsprechend der reziproken Abhängigkeit der Frequenz vom interatomaren Abstand sich folgende Zuordnung ergeben: Die Bande bei 869,5 cm<sup>-1</sup> entspricht der  $\nu(\text{O-O})$  der H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>-Moleküle und die bei 834,4 cm<sup>-1</sup> ist den HOO<sup>-</sup>-Ionen zuzuordnen.

### 5.3 Cäsiumhydrogenperoxid-Diperoxohydrat, CsOOH · 2 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>

Ein Cäsiumhydrogenperoxid ist bisher nicht bekannt. Für eine erfolgreiche Synthese einer solche Verbindung schien die Umsetzung von ethanolischer Cäsiummethanolat-Lösung mit hochkonzentrierter Wasserstoffperoxid-Lösung geeignet.

#### 5.3.1 Darstellung und röntgenographische Charakterisierung

Zunächst wurde in einem Schlenkrohr bei ca. -70°C unter stickstoffatmosphäre 1 g (0,0075 mol) metallisches Cäsium in 8 ml absolutiertem Ethanol gelöst. Es bildet sich Cäsiummethanolat gemäß:



Danach erfolgte die Umsetzung der Cäsiummethanolat-Lösung mit hochkonzentriertem Wasserstoffperoxid (95 %) bei -20°C, wobei sich CsOOH · 2 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> gemäß folgender Reaktionsgleichung bildet:



Anschließend wurde die klare Lösung bei -20°C aufbewahrt. Aus einem anfänglich weißen feinkristallinen Niederschlag bildeten sich nach einigen Tagen größere farblose Kristalle. Polarisationsmikroskopische Untersuchungen zeigten, daß sämtliche Kristalle verzwillingt waren. Mehrere Kristalle wurden von der Mutterlauge befreit, in Silikonöl isoliert und unter Kühlung bei -30°C in Glaskapillaren überführt. Von einem für die Strukturbestimmung geeigneten Kristall wurde bei 170 K mit Hilfe eines IPDS-Diffraktometers ein vollständiger Intensitätendatensatz gemessen. Mit Hilfe des Programms RECIPE [46] konnten die Datensätze der verzwillingten Individuen getrennt werden. CsOOH · 2 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> kristallisiert demnach im orthorhombischen Kristallsystem in der Raumgruppe Pnma (Nr. 62) mit acht Formeleinheiten pro Elementarzelle (Tab. 5.3-1 und Abb. 5.3.1). Mit Hilfe der Patherson-Synthese konnten die Cs-Lagen ermittelt werden, während die O-Lagen im Rahmen der Strukturverfeinerung mit Fouriersynthesen gefunden und unter Einbeziehung anisotroper Temperaturfaktoren verfeinert wurden. Die H-Lagen wurden durch anschließende Differenzfouriersynthesen bestimmt (Tab. 5.3-2 und Tab. 5.3-3).

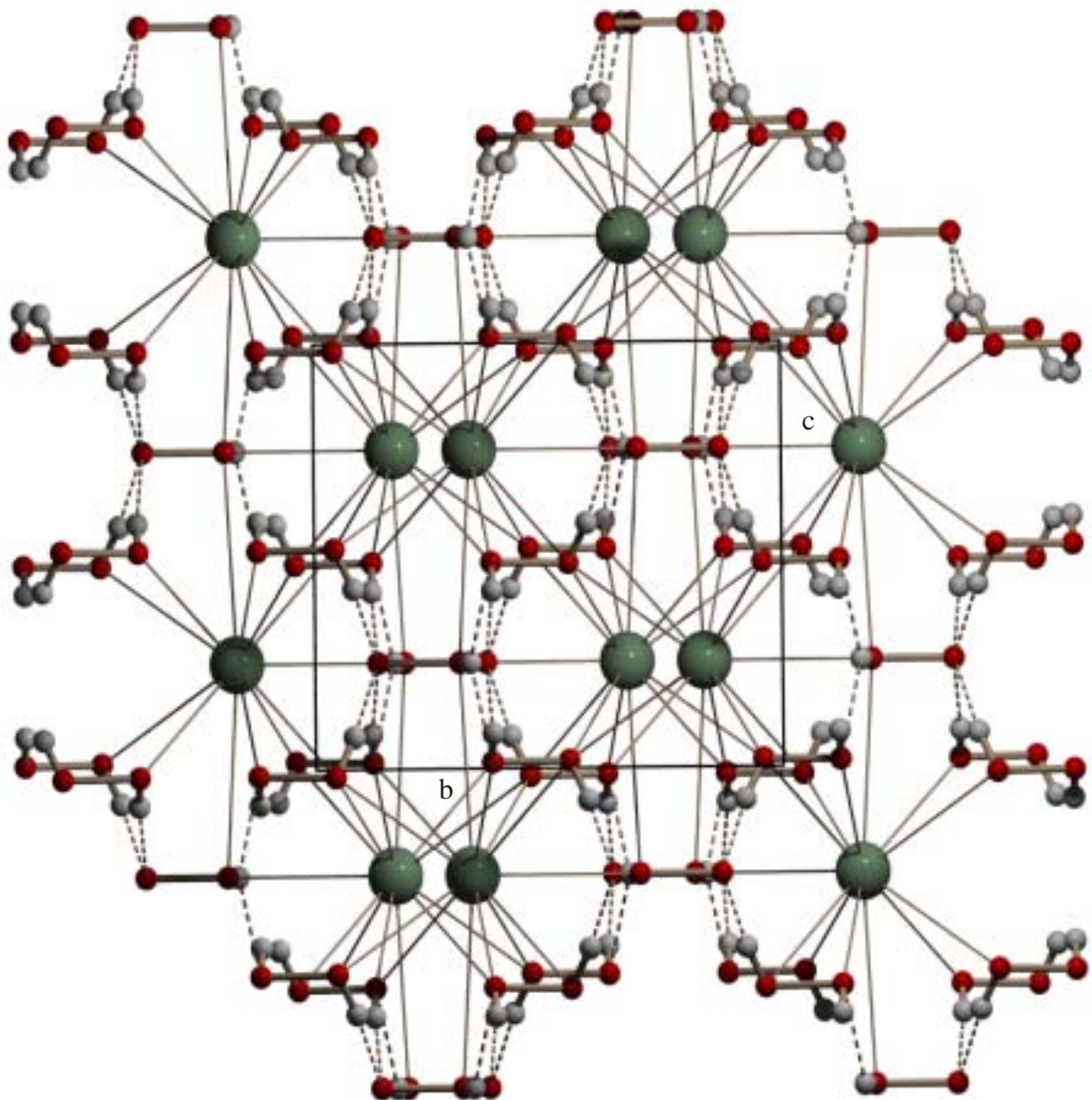
**Tabelle 5.3-1** Kristalldaten und Angaben zur Strukturverfeinerung in CsOOH · 2 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>

Kristallsystem	orthorhombisch
Raumgruppe	Pnma (Nr. 62)
a [pm]	868,8(1)
b [pm]	726,9(1)
c [pm]	849,8(1)
Zellvolumen [10 <sup>6</sup> pm <sup>3</sup> ]	536,7(1)
Anzahl der Formeleinheiten, Z	8
Dichte (ber.) [g/cm <sup>3</sup> ]	2,896
Kristallfarbe	farblos
Meßgerät	IPDS (STOE & CIE, Darmstadt)
Scan-Modus	6-Intervall: 2° (100 Bilder)
Meßtemperatur [K]	170
μ (MoK <sub>α</sub> ) [mm <sup>-1</sup> ]	6,841
F (000)	432
Kristalgröße [mm <sup>3</sup> ]	0,15 x 0,15 x 0,30
θ-Bereich zur Datensammlung [°]	1,0 - 25,0
Indexbereich h <sub>min</sub> , h <sub>max</sub> , k <sub>min</sub> , k <sub>max</sub> , l <sub>min</sub> , l <sub>max</sub>	-10, 10; -8, 8; -10, 10
Anzahl der gemessenen Reflexe	4122
Absorptionskorrektur	numerisch
min./max. Transmissionskoeffizient	0,089 / 0,832
Extinktionskoeffizient	0,062(3)
Unabhängige Reflexe	669
R <sub>int</sub>	0,0434
Verwendete Programmsysteme	X-Red [44], X-Shape [45] SHELXS-97 [49] / SHELXL-97 [50]
Strukturverfeinerung	„Full-matrix“-Least-Squares an F <sup>2</sup>
Daten / Parameter	452 / 48
Goodness-of-fit	1,192
R-Werte [I > 2σ(I)]	R1 = 0,0192, wR2 = 0,0433
R-Werte (alle Daten)	R1 = 0,0204, wR2 = 0,0438
Größte/kleinste Restelektronendichte [e/10 <sup>6</sup> pm <sup>3</sup> ]	0,489 / -0,526 (nahe Cs)

### 5.3.2 Diskussion der Kristallstruktur von CsOOH · 2 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>

Die Kristallstruktur von CsOOH · 2 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> enthält Hydrogenperoxid- und Cäsium-Ionen sowie Wasserstoffperoxid-Moleküle (Abb. 5.3.1).

Das Cs<sup>+</sup>-Ion ist dreizehnfach von Sauerstoffatomen koordiniert, die drei HOO<sup>-</sup>-Ionen (O3, O3<sup>i</sup>, O3<sup>iv</sup>) und acht Wasserstoffperoxid-Molekülen (6 x O1, 4 x O2) zuzuordnen sind (Abb. 5.3.2 und Tab. 5.3-4). Zwei Wasserstoffperoxidmoleküle (2 x O1, O2) koordinieren jeweils mit den beiden

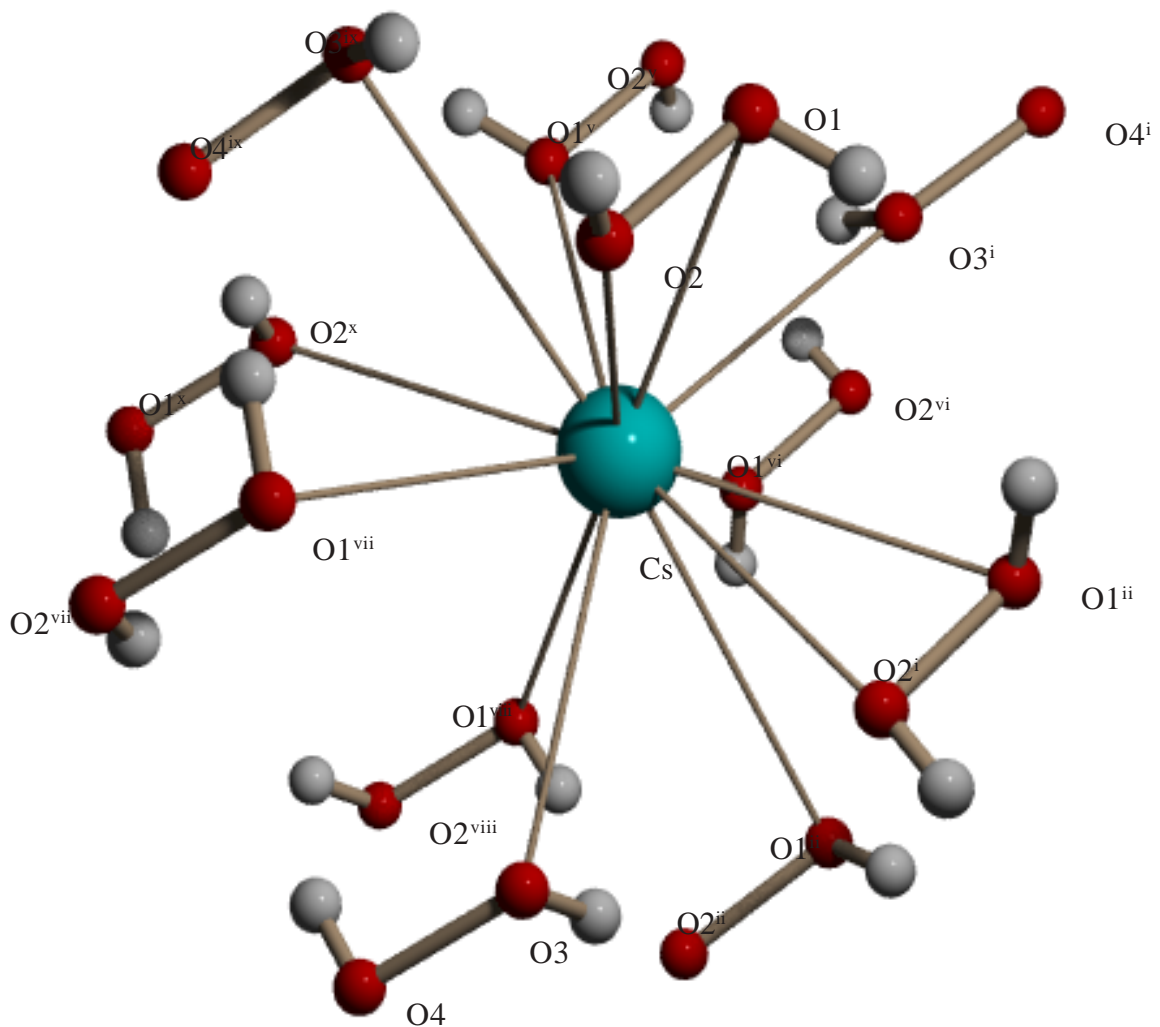


**Abb. 5.3.1** Darstellung der Kristallstruktur von CsOOH · 2 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> entlang [100]  
kleine weisse Kugeln: H-Atome; kleine rote Kugeln: O-Atome;  
türkise Kugeln: Cs-Atome.

Sauerstoffatomen zweizählig („side on“) während sechs H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>-Moleküle (O1<sup>v</sup>, O1<sup>vi</sup>, O1<sup>vii</sup>, O1<sup>viii</sup>, O2<sup>iii</sup>, O2<sup>x</sup>) nur einzählig angreifen. Die O-Cs-O-Winkel liegen zwischen 53,9(1)° bis 152,5(1)°. Die Cs-O-Bindungslängen liegen im Bereich von 311,6(4)-364,1(1) pm und sind vergleichbar mit denen in anderen [CsO<sub>n</sub>]-Verbindungen (n = 11, 12, 13) [15,17].

In CsOOH · 2 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> liegen als auffallende Strukturmerkmale ecken- und flächenverknüpfte [CsO<sub>13</sub>]-Polyeder (Abb. 5.3.3 und Abb. 5.3.4) vor. Einerseits werden zwei [CsO<sub>13</sub>]-Polyeder über ein sauerstoffatom (O3) des Hydrogenperoxid-Ions entlang [100] eckenverknüpft (Cs-Cs-Abstand 456,4(6) pm). Entlang [111] kommt es zur Bildung von [CsO<sub>13</sub>]-Polyedersträngen (Abb. 5.3.5).

Die Umgebung des HOO<sup>-</sup>-Ions wird in Abbildung 5.3.6 dargestellt. Analog zu den Natrium- und Kaliumhydrogenperoxid-Verbindungen ist das Proton der HOO<sup>-</sup>-Gruppe an das am Cs<sup>+</sup>-Ion koordinierte Sauerstoffatom (O3) gebunden. Der H3-O3-O4-Winkel des Hydrogenperoxid-Ions beträgt 100,1(5)°. Der O3-O4-Abstand ist mit 148,8(5) pm ca. 1,3 pm länger als er in festem Wasserstoffperoxid [80-81]



**Abb. 5.3.2** Umgebung des Cs in der Kristallstruktur von CsOOH · 2 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>

**Tabelle 5.3-2** Atomkoordinaten und Auslenkungsparameter (10<sup>-4</sup> pm<sup>2</sup>) für CsOOH · 2 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>

Atom	x	y	z	U <sub>eq</sub>
Cs	0,46746(4)	0,75	0,83253(4)	0,0220(2)
O1	0,2339(4)	0,0179(4)	0,0421(3)	0,0249(6)
O2	0,1841(4)	0,0150(5)	0,8775(4)	0,0290(7)
O3	0,4570(5)	0,25	0,8090(5)	0,0317(1)
O4	0,4554(5)	0,25	0,6340(4)	0,0232(9)
H1	0,314(6)	0,075(8)	0,582(5)	0,030(14)
H2	0,615(7)	0,082(8)	0,621(6)	0,029(14)
H3	0,838(13)	0,25	0,668(10)	0,079(13)

**Tabelle 5.3-3** Anisotrope Auslenkungsparameter (10<sup>-4</sup> pm<sup>2</sup>) für CsOOH · 2 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>

Atom	U11	U22	U33	U13	U23	U12
Cs	0,0188(2)	0,0282(2)	0,0189(2)	0	0,0013(1)	0
O1	0,024(2)	0,030(2)	0,021(1)	0,004(1)	-0,004(1)	-0,004(1)
O2	0,027(2)	0,040(2)	0,020(1)	-0,005(1)	-0,004(1)	0,011(2)
O3	0,019(2)	0,060(2)	0,017(2)	0	0,002(1)	0
O4	0,023(2)	0,036(3)	0,011(2)	0	0,002(1)	0



**Tabelle 5.3-4** Bindungslängen [pm] und -winkel [°] von CsOOH · 2 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>

Cs - O3 <sup>i</sup>	311,6(4)	Cs - O1 <sup>vii</sup>	332,8(3)
Cs - O2 <sup>ii</sup>	314,9(4)	Cs - O1	332,8(3)
Cs - O2	314,9(4)	Cs - O1 <sup>viii</sup>	346,4(3)
Cs - O2 <sup>iii</sup>	323,1(3)	Cs - O1 <sup>ix</sup>	346,4(3)
Cs - O2 <sup>iv</sup>	323,1(3)	Cs - O3	364,1(1)
Cs - O1 <sup>v</sup>	327,3(3)	Cs - O3i <sup>v</sup>	364,1(1)
Cs - O1 <sup>vi</sup>	327,3(3)		
<O2 <sup>iv</sup> - Cs - O2	53,9(1)	<O2 <sup>iii</sup> - Cs - O2 <sup>iv</sup>	91,5(1)
<O3 <sup>i</sup> - Cs - O1 <sup>vi</sup>	60,9(1)	<O3 <sup>i</sup> - Cs - O2 <sup>ii</sup>	92,6(1)
<O1 <sup>v</sup> - Cs - O1 <sup>vi</sup>	62,1(1)	<O2 <sup>ii</sup> - Cs - O2 <sup>iii</sup>	99,1(1)
<O3 <sup>i</sup> - Cs - O1 <sup>viii</sup>	66,8(1)	<O2 <sup>i</sup> - Cs - O1 <sup>v</sup>	105,4(1)
<O3 <sup>i</sup> - Cs - O2	75,4(1)	<O3 <sup>i</sup> - Cs - O2 <sup>iii</sup>	114,7(1)
<O2 <sup>ii</sup> - Cs - O1 <sup>vi</sup>	79,4(1)	<O3 <sup>i</sup> - Cs - O2	152,5(1)

*HOO<sup>-</sup>-Ion*

H3 - O3	105,5(3)	< H3 - O3 - O4	100,1(2)
O3 - O4	148,8(5)		

*H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> - Moleküle*

H1 - O1	86,7(5)	< H1 - O1 - O2	102,9(5)
H2 - O2	77,6(4)	< H2 - O2 - O1	101,6(4)
O1 - O2	146,5(4)		

Symmetrieoperationen für äquivalente Atome:

i) -x+1, -y+1, -z+1; ii) x, -y+3/2, z; iii) -x+1/2, -y+2, z-1/2; iv) x-1/2, y, -z+3/2; v) -x+1, -y+2, -z+2; vi) -x+1, y-1/2, -z+2; vii) x+1/2, y, -z+3/2; viii) -x+1/2, y-1/2, z-1/2; ix) x, y+1, z; x) x+1/2, -y+3/2, -z+3/2; xi) -x+1/2, y, -z+1/2; xii) -x+1/2, -y+1, z-1/2; xiii) x-1/2, -y+3/2, -z+3/2; xiv) x-1/2, y+1, -z+3/2; xv) -x, -y+2, -z+2; xvi) -x, y-1/2, -z+2; xvii) x, y-1, z; xviii) -x+1, -y, -z+2; xix) x, -y+1/2, z; xx) -x+1, y-3/2, -z+2; xxi) -x+1/2, y-3/2, z-1/2; xxii) x+1/2, -y+1/2, -z+3/2; xxiii) x+1/2, y-1, -z+3/2; xxiv) -x+1/2, -y+1, z-1/2.

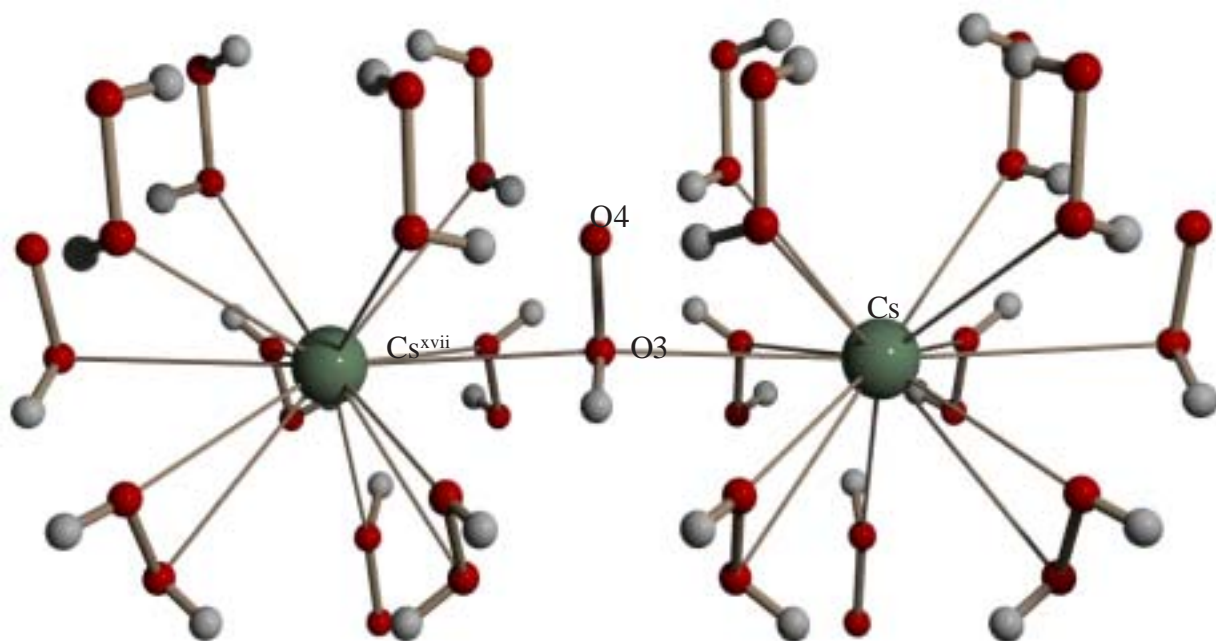


Abb. 5.3.3 Eckenverknüpfung zweier [CsO<sub>13</sub>]-Polyeder in der Kristallstruktur von CsOOH · 2H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>

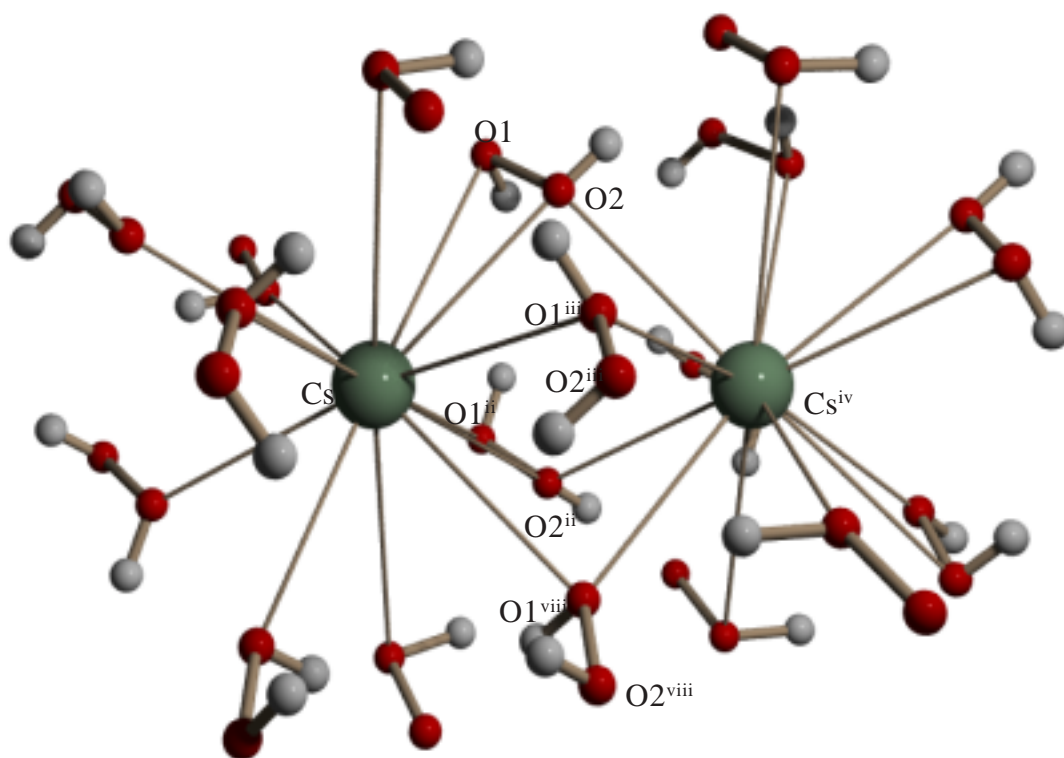
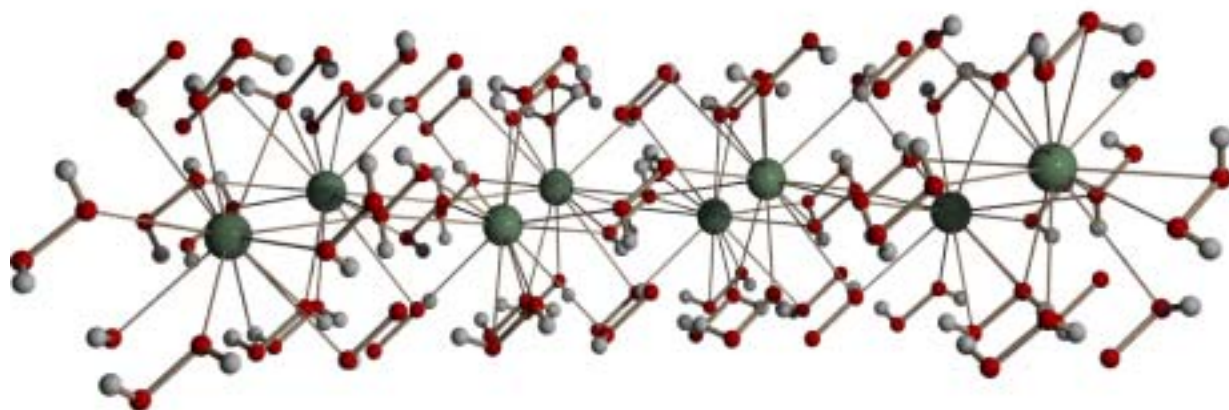


Abb. 5.3.4 Flächenverknüpfung zweier [CsO<sub>13</sub>]-Polyeder in der Struktur von CsOOH · 2H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>



**Abb. 5.3.5** Darstellung von [CsO<sub>13</sub>]-Polyedersträngen in der Kristallstruktur von CsOOH · 2H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>

Das HOO<sup>-</sup>-Ion koordiniert an drei Cs<sup>+</sup>-Ionen und ist von fünf H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>-Molekülen (O1, O2) umgeben. Die Sauerstoffatome O3 und o4 des HOO<sup>-</sup>-Ions sind jeweils fünffach koordiniert.

In CsOOH · 2 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> findet man ein Wasserstoffperoxid-Molekül (O1, O2), das zur Absättigung der Sauerstoffkoordination der Cs-Ionen dient und die Anionen über Wasserstoffbrücken verknüpft (Abb. 5.3.7). Der O1-O2-Abstand in diesem Wasserstoffperoxid-Molekül beträgt 146,5(4) pm und die H-O-O-Winkel liegen zwischen 101,6(4)° (< H2-O2-O1) bzw. 102,9(5)° (< H1-O1-O2) und sind vergleichbar mit denen in festem H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> [80-81]. Das Wasserstoffperoxid-Molekül (O1, O2) ist von vier Cs<sup>+</sup>-Ionen und von zwei Hydrogenperoxid-Ionen (O3, O4) koordiniert, wobei mit dem Sauerstoffatom O4 des benachbarten HOO<sup>-</sup>-Ion H-Brücken ausgebildet werden. Das Sauerstoffatom O1 des H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>-Moleküls ist fünffach koordiniert und hat Kontakt zu drei Cs<sup>+</sup>-Ionen. Das Sauerstoffatom O2 ist vierfach koordiniert und hat Kontakt zu zwei Cs<sup>+</sup>-Ionen.

Die wasserstoffhaltigen Strukturbausteine (HOO<sup>-</sup> und H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>) bedingen ein H-Brückennetz, in dem das Sauerstoffatom O4 des Hydrogenperoxid-Anions als Akzeptoratom zu vier Protonen auftritt (H1<sup>viii</sup>, H1<sup>xxiv</sup>, H2<sup>x</sup>, H2<sup>xxiii</sup>) und von diesen verzerrt quadratisch umgeben wird (vgl Kap. 5.2) (Tab. 5.3-5). Die O··O-Donor-Akzeptor-Abstände zwischen 262,5(3)-298,0(6) pm und die O-H··O-Winkel von 151,3(5)°-174,6(2)° stimmen gut mit denen in anderen Peroxoverbindungen überein [16-17].

**Tabelle 5.3-5** Bindungslängen [pm] und -winkel [°] den H-Brücken für CsOOH · 2 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>

O1 ··· O4	268,7(4)	< O1 - H1 ··· O4	164,7(6)
O2 ··· O4	262,5(3)	< O2 - H2 ··· O4	174,6(2)
O3 ··· O2	298,0(6)	< O3 - H3 ··· O2	151,3(5)

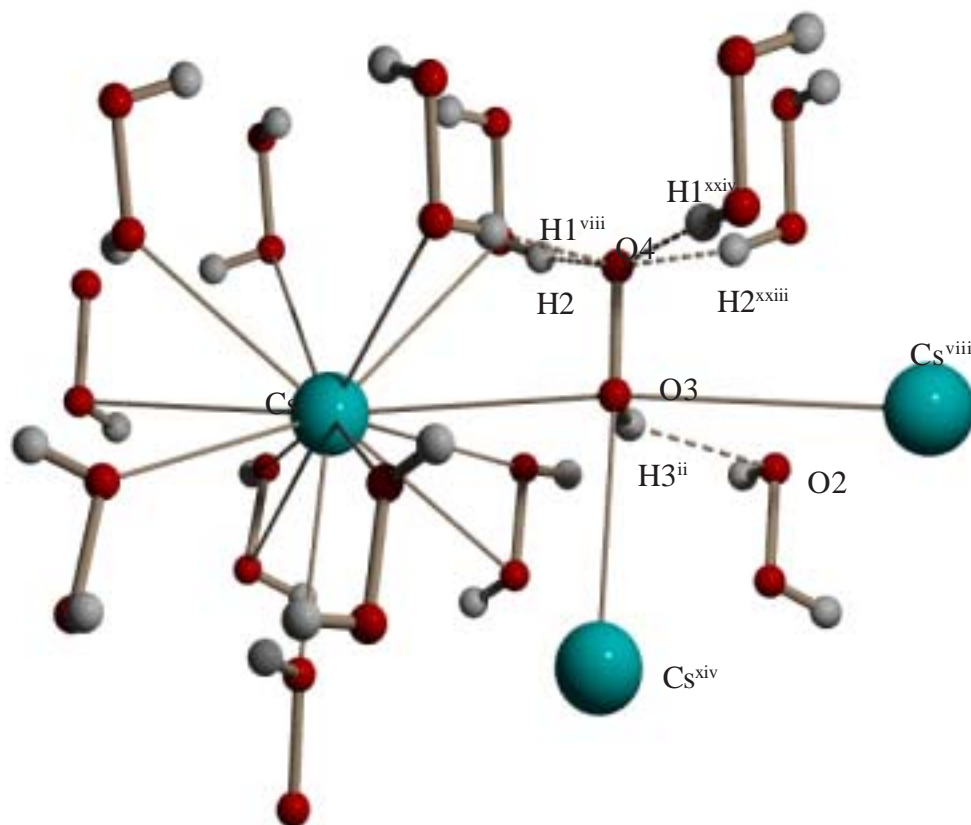


Abb. 5.3.6 Umgebung des OOH-Ions in der Kristallstruktur von CsOOH · 2 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>

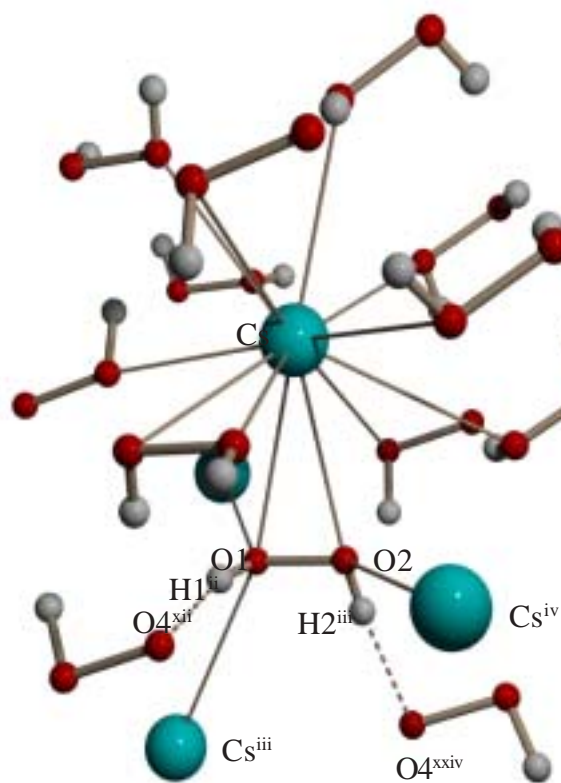


Abb. 5.3.7 Umgebung des H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>-Moleküls in der Kristallstruktur von CsOOH · 2 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>

### 5.3.3 Diskussion des Schwingungsspektrum

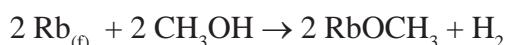
Das TT-Raman-Spektrum von CsOOH · 2 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>. Im Raman-Spektrum findet man zwei Banden bei 870 cm<sup>-1</sup> und 846 cm<sup>-1</sup>. Diese lassen sich in guter Übereinstimmung mit den Bandenlinien von flüssigem H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> der symmetrischen Valenzschwingung  $\nu(\text{O-O})$  zuordnen. Da in der Kristallstruktur zwei unterschiedliche Peroxospezies vorliegen mit  $d(\text{O-O}) = 148,8$  pm für HOO<sup>-</sup>-Ion und  $d(\text{O-O}) = 146,5(4)$  pm für die H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>-Moleküle (Tab. 5.3-4), sollte entsprechend der reziproken Abhängigkeit der Frequenz vom interatomaren Abstand sich folgende Zuordnung ergeben: Die Bande bei 870 cm<sup>-1</sup> entspricht der Streckenschwingung  $\nu(\text{O-O})$  der H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>-Moleküle und die bei 846 cm<sup>-1</sup> ist den HOO<sup>-</sup>-Ionen zugeordnet.

## 6 Rb<sub>2</sub>O<sub>2</sub> · 6H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>

Die Alkalimetallperoxide M<sub>2</sub>O<sub>2</sub> · n H<sub>2</sub>O mit M = Li, Na bilden sich bei der Umsetzung von Alkalimetallhydroxidlösungen in Wasserstoffperoxid (35 %). Na<sub>2</sub>O<sub>2</sub> · 8 H<sub>2</sub>O ist seit langem bekannt und strukturell charakterisiert [100]. Es gibt aber bisher keine Hinweis auf die Existenz von Alkalimetallperoxiden der schweren Alkalimetalle Rb, Cs.

### 6.1 Darstellung und röntgenographische Charakterisierung

Rubidiumperoxid-hexaperoxohydrat konnte wie folgt dargestellt werden: In einem Schlenkrohr wurde bei ca. -70°C unter Stickstoffatmosphäre 1 g (0,012 mol) festes Rubidium (Rubidiumampulle) in 7 ml absolutem Methanol gelöst. Es entstand Rubidiummethanolat nach folgender Reaktionsgleichung:



Die Rubidiummethanolat-Lösung wurde bei -17°C mit hochkonzentriertem Wasserstoffperoxid (82 %) versetzt, wobei sich Rb<sub>2</sub>O<sub>2</sub> · 6H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> nach folgender Gleichung bilden kann:



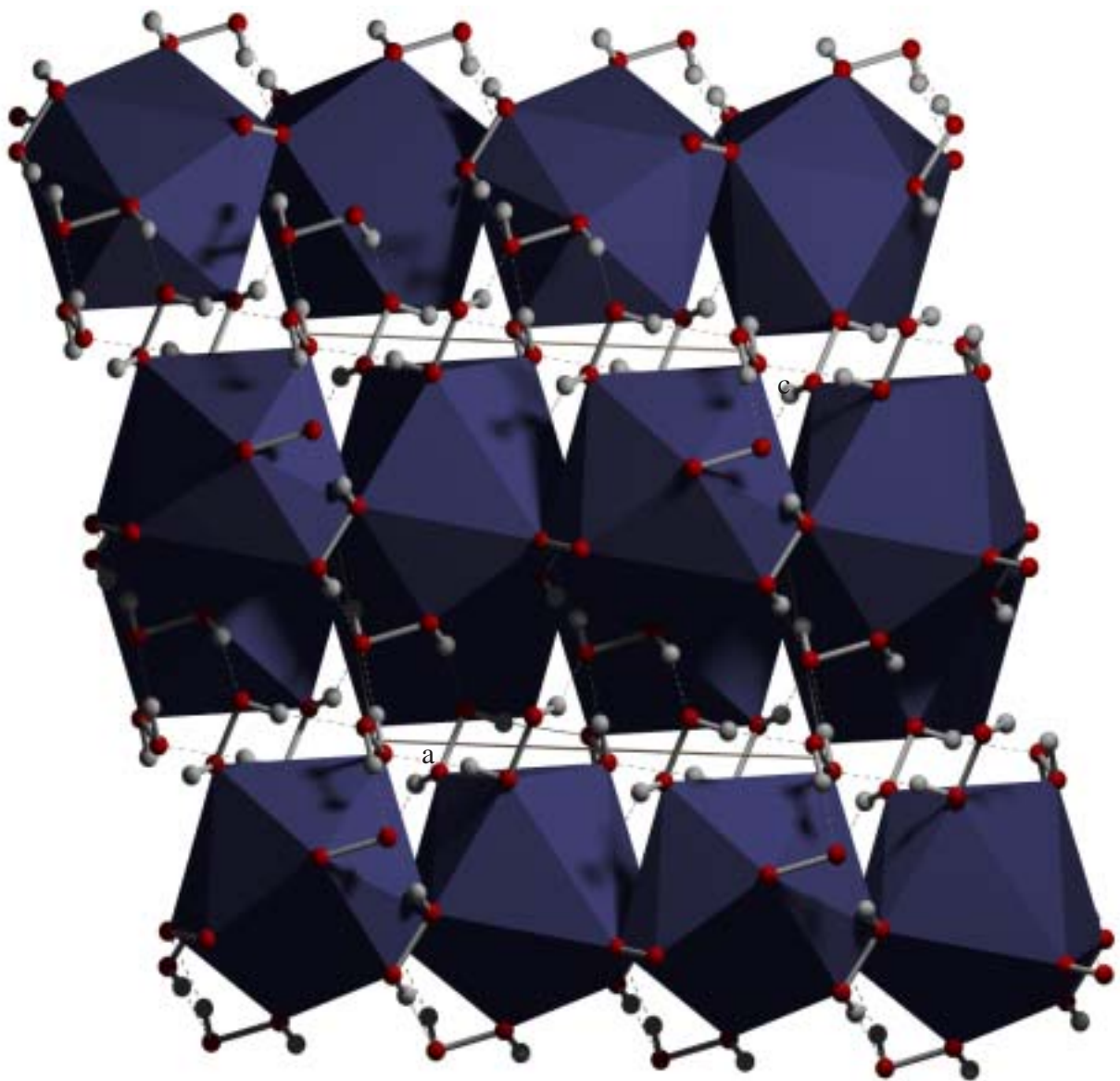
Die zunächst klare Lösung wurde bei -17°C aufbewahrt. In dieser Lösung bildeten sich innerhalb von zwei Wochen farblose nadelförmige Kristalle der Titelverbindung. Mehrere Kristalle wurden von der Mutterlauge befreit, in Silikonöl isoliert und unter Kühlung bei -30°C in Glaskapillaren überführt. Ein für die Strukturbestimmung geeigneter Kristall wurde bei 170 K auf einem IPDS-Diffraktometer gemessen. Rb<sub>2</sub>O<sub>2</sub> · 6H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> kristallisiert im monoklinen Kristallsystem mit der Raumgruppe P2<sub>1</sub>/c (Nr. 14) mit vier Formeleinheiten pro Elementarzelle (Tabelle 6-1 und Abb. 6.1). Mit Hilfe der direkten Methoden konnten die Rb-Lagen ermittelt werden. Die O-Lagen wurden im Rahmen der Strukturverfeinerung mit Fouriersynthesen ermittelt und unter Einbeziehung anisotroper Temperaturfaktoren verfeinert. Die H-Lagen wurden durch abschließende Differenzfouriersynthese bestimmt (Tabelle 6-2 und 6-3).

**Tabelle 6-1** Kristalldaten und Angaben zur Strukturverfeinerung in Rb<sub>2</sub>O<sub>2</sub> · 6 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>

Kristallsystem	monoklin
Raumgruppe	P2 <sub>1</sub> /c (Nr. 14)
a [pm]	816,2(1)
b [pm]	759,6(1)
c [pm]	940,6(1)
â [°]	103,2(2)
Zellvolumen [10 <sup>6</sup> pm <sup>3</sup> ]	567,8(2)
Anzahl der Formeleinheiten, Z	4
Dichte (ber.) [g/cm <sup>3</sup> ]	2,381
Kristallfarbe	farblos
Meßgerät	IPDS (STOE & CIE, Darmstadt)
Scan-Modus	6-Intervall: 2° (100 Bilder)
Meßtemperatur [K]	170
μ (MoK <sub>α</sub> ) [mm <sup>-1</sup> ]	8,687
F (000)	396
Kristalgröße [mm <sup>3</sup> ]	0,15 x 0,15 x 0,15
θ-Bereich zur Datensammlung [°]	2,56 - 26,0
Indexbereich h <sub>min</sub> , h <sub>max</sub> , k <sub>min</sub> , k <sub>max</sub> , l <sub>min</sub> , l <sub>max</sub>	-9, 9; -9, 9; -11, 11
Anzahl der gemessenen Reflexe	4233
Absorptionskorrektur	numerisch
min./max. Transmissionskoeffizient	0,102 / 0,832
Extinktionskoeffizient	0,006(3)
Unabhängige Reflexe	1075
R <sub>int</sub>	0,0555
Verwendete Programmsysteme	X-Red [44], X-Shape [45] SHELXS-97 [49] / SHELXL-97 [50]
Strukturverfeinerung	„Full-matrix“-Least-Squares an F <sup>2</sup>
Daten / Parameter	1075 / 96
Goodness-of-fit	1,080
R-Werte [I>2σ(I)]	R1 = 0,0338, wR2 = 0,0894
R-Werte (alle Daten)	R1 = 0,0398, wR2 = 0,0924
Größe/kleinste Restelektronendichte [e/10 <sup>6</sup> pm <sup>3</sup> ]	1,150 / 0,190 (nahe Rb)

## 6.2 Diskussion der Kristallstruktur

Rubidiumperoxid-hexaperoxyhydrat kristallisiert in der Raumgruppe  $P2_1/c$ . Die Struktur besteht aus  $[\text{RbO}_{11}]$ -Polyedern und Wasserstoffperoxid-Molekülen (Abb. 6.1). Auffallende Strukturmerkmale in dieser Verbindung sind die  $[\text{RbO}_{11}]$ -Polyeder, die quasi 2-dimensional unendliche Schichten ausbilden (Abb. 6.2 bis Abb. 6.5). Dabei werden die  $[\text{RbO}_{11}]$ -Polyeder über eins der Sauerstoffatome (O1) des  $\text{H}_2\text{O}_2$ -Moleküls und über ein Sauerstoffatom (O7) des Peroxid-Ions entlang  $[100]$  kantenverknüpft (Abb. 6.2). Der Abstand Rb-Rb beträgt  $483,2(6)$  pm.



**Abb. 6.1** Darstellung der Kristallstruktur von  $\text{Rb}_2\text{O}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}_2$  entlang  $[010]$   
kleine weisse Kugeln: H-Atome; kleine rote Kugeln: O-Atome;  
blaue Polyeder:  $[\text{KO}_{11}]$ -Baueinheiten.



**Tabelle 6-2** Atomkoordinaten und Auslenkungsparameter (10<sup>-4</sup> pm<sup>2</sup>) für Rb<sub>2</sub>O<sub>2</sub> · 6 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>

Atom	x	y	z	U <sub>eq</sub>
Rb	0,66218(4)	0,17676(5)	0,28151(4)	0,0168(2)
O1	0,2387(4)	0,2463(4)	0,0103(3)	0,0161(6)
O2	0,9260(4)	0,0441(5)	0,1330(4)	0,0267(7)
O3	0,5785(4)	0,0131(4)	0,5559(4)	0,0209(7)
O4	0,9678(4)	0,0880(4)	0,5145(3)	0,0171(6)
O5	0,0838(4)	0,0279(4)	0,2170(4)	0,0238(7)
O6	0,2961(4)	0,2512(5)	0,1724(4)	0,0238(7)
O7	0,5089(6)	0,0761(5)	0,0402(5)	0,0420(9)
H1	0,322(7)	0,171(7)	0,008(8)	0,050(1)
H2	0,897(9)	0,060(9)	0,076(9)	0,068(24)
H3	0,627(7)	0,059(7)	0,533(6)	0,021(15)
H4	0,062(9)	0,163(7)	0,513(8)	0,043(19)
H5	0,943(7)	0,056(7)	0,703(7)	0,031(15)
H6	0,242(9)	0,172(8)	0,199(7)	0,034(17)
H7	0,106(6)	0,324(1)	0,349(1)	0,082(2)

**Tabelle 6-3** Anisotrope Auslenkungsparameter ( 10<sup>-4</sup> pm<sup>2</sup> ) für Rb<sub>2</sub>O<sub>2</sub> · 6 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>

Atom	U11	U22	U33	U13	U23	U12
Rb	0,0163(3)	0,0186(3)	0,0157(3)	0,0003(2)	0,0041(2)	0,0013(1)
O1	0,018(2)	0,014(1)	0,015(2)	0,003(1)	0,002(1)	0,0028(1)
O2	0,032(2)	0,022(2)	0,027(2)	-0,004(1)	0,009(1)	-0,002(2)
O3	0,018(2)	0,021(1)	0,022(2)	-0,005(1)	0,002(1)	0,006(1)
O4	0,018(2)	0,011(1)	0,023(2)	0,002(1)	0,006(1)	-0,003(1)
O5	0,022(2)	0,028(2)	0,023(2)	0,003(1)	0,010(1)	0,003(1)
O6	0,021(2)	0,029(2)	0,018(2)	0,005(1)	-0,002(1)	-0,004(1)
O7	0,068(3)	0,030(2)	0,035(2)	0,003(2)	0,025(2)	-0,014(2)

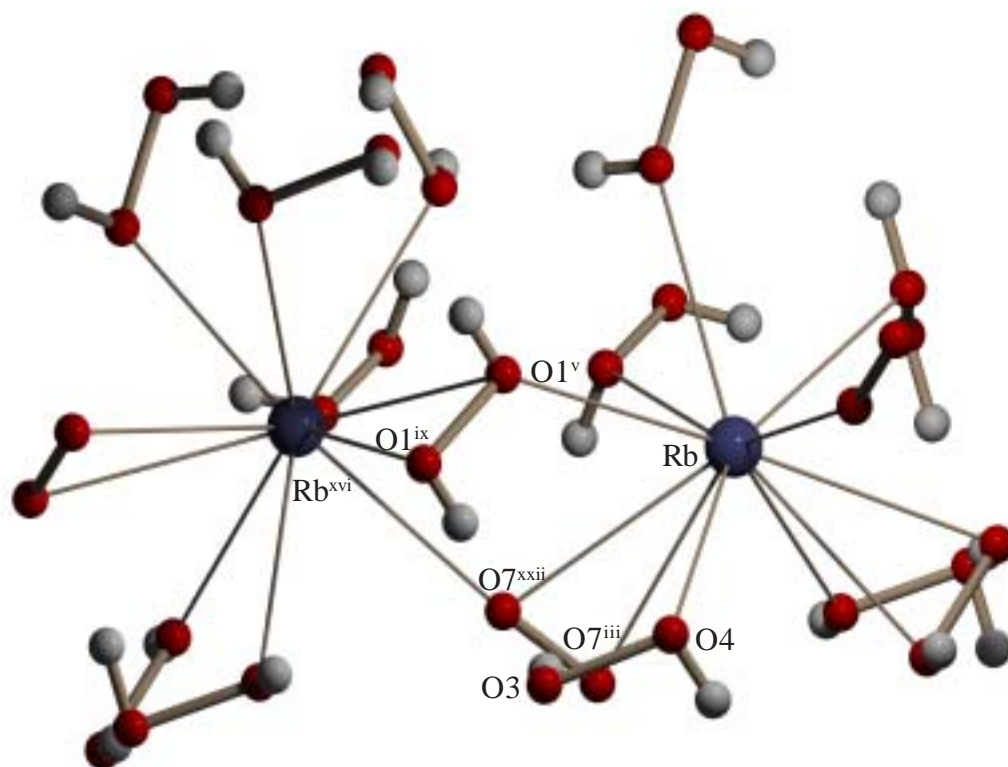


Abb. 6.2 Kantenverknüpfung zweier  $[\text{RbO}_{11}]$ -Polyeder in der Kristallstruktur von  $\text{Rb}_2\text{O}_2 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}_2$

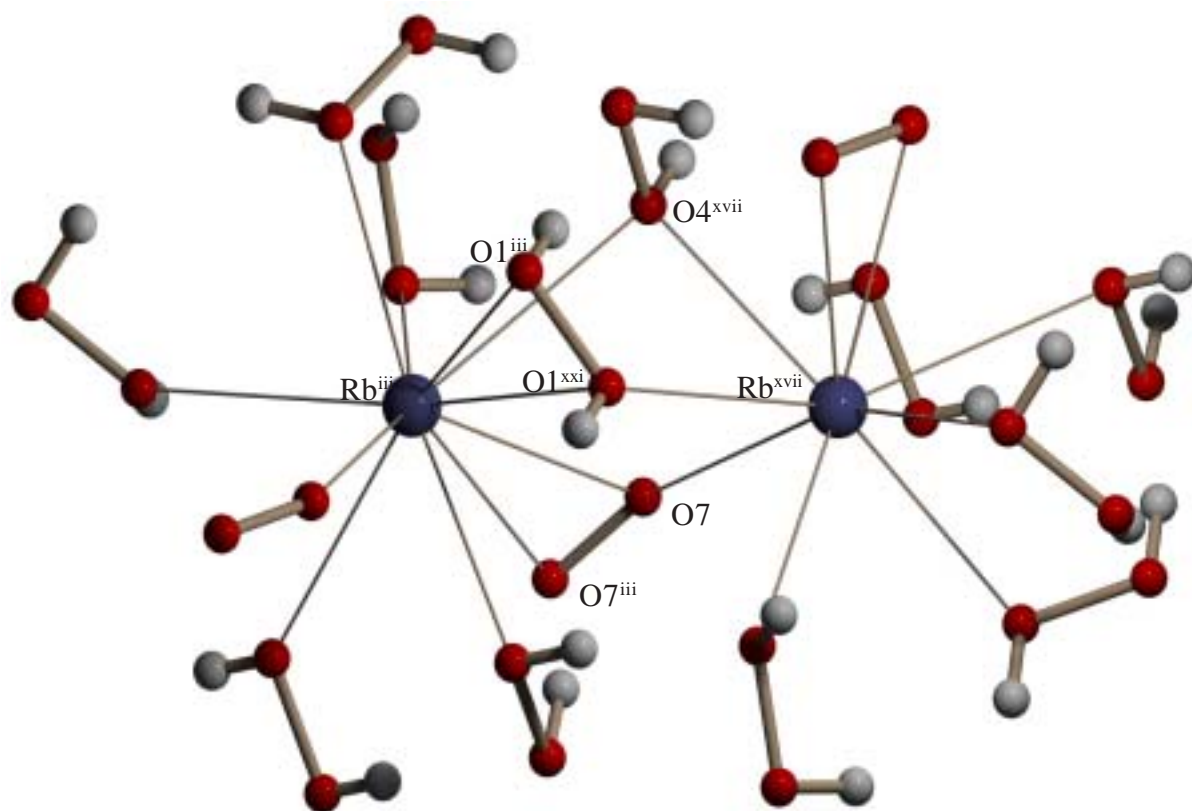


Abb. 6.3 Flächenverknüpfung zweier  $[\text{RbO}_{11}]$ -Polyeder in der Kristallstruktur von  $\text{Rb}_2\text{O}_2 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}_2$

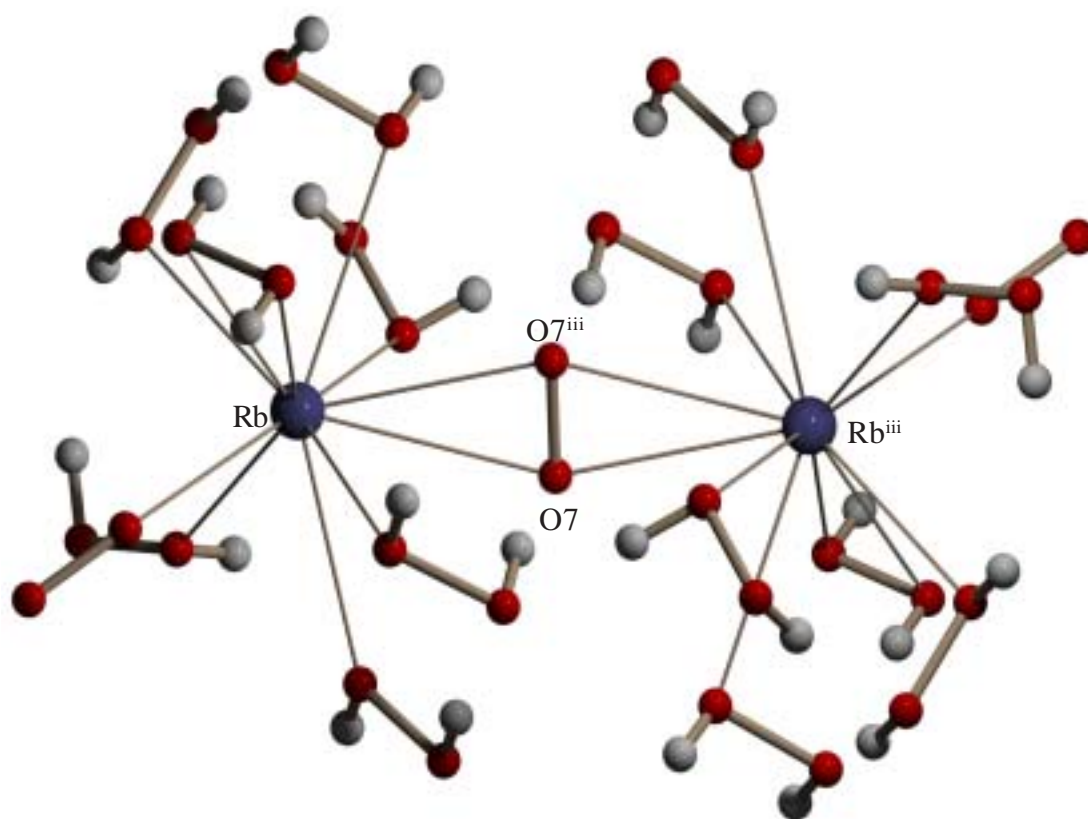


Abb. 6.4 Kantenverknüpfung zweier  $[\text{RbO}_{11}]$ -Polyeder über ein Peroxid-Ion in  $\text{Rb}_2\text{O}_2 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}_2$

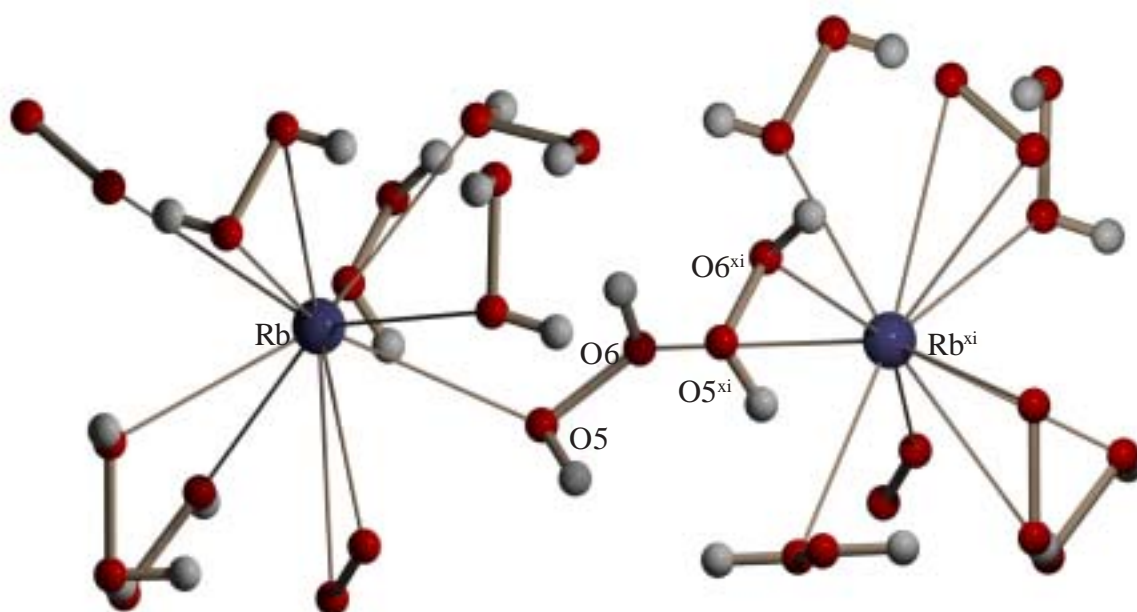
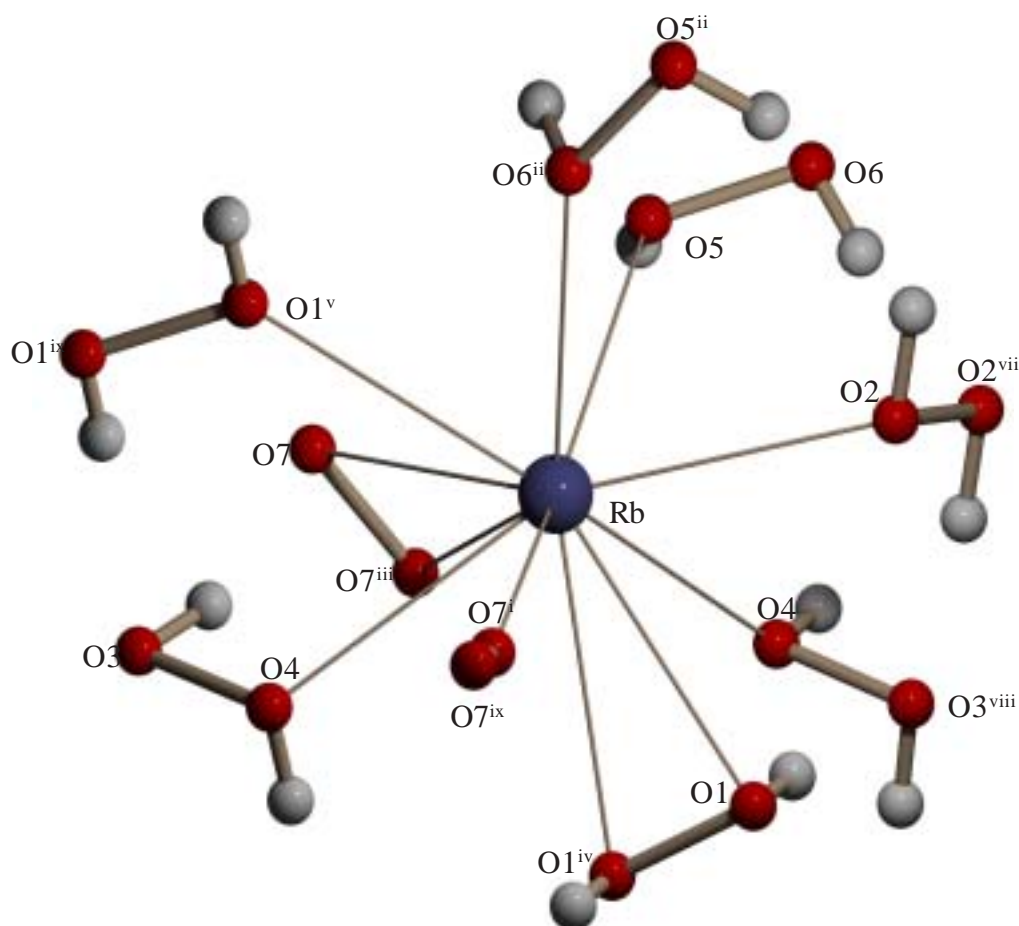


Abb. 6.5 Schichtenverknüpfung zweier  $[\text{RbO}_{11}]$ -Polyeder über ein  $\text{H}_2\text{O}_2$ -Molekül in  $\text{Rb}_2\text{O}_2 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}_2$

Zudem liegt eine Flächenverknüpfung über zwei Sauerstoffatome (O1, O4) zweier Wasserstoffperoxid-Moleküle (O1<sup>iii</sup>, O1<sup>xxi</sup> und O3, O4) und ein Sauerstoffatom (O7) des Peroxid-Ions entlang [010] (Abb. 6.3) vor. Der Rb-Rb-Abstand beträgt 459,0(5) pm. Darüber hinaus beobachtet man eine Kantenverknüpfung zweier [RbO<sub>11</sub>]-Polyeder über das Peroxid-Ion (O7) entlang [111] (Abb. 6.4); der Rb-Rb-Abstand beträgt hier 598,9(7) pm.

Die Verknüpfung der Schichten untereinander erfolgt über ein Wasserstoffperoxid-Molekül (O5, O6) und durch Wasserstoffbrücken (Abb. 6.1 und Abb. 6.5). In diesem Fall liegt der Rb-Rb-Abstand bei 683,2(4) pm. Die Rb<sup>+</sup>-Ionen werden von elf Sauerstoffatomen koordiniert (Abb. 6.6), wobei acht Sauerstoffatome von den Wasserstoffperoxid-Molekülen (3 x O1, O2, O4, 2 x O5 und O6) und drei von Peroxid-Ionen (O7, O7<sup>i</sup> und O7<sup>iii</sup>) stammen. Sechs Wasserstoffperoxid-Moleküle koordinieren einzählig und eins (O1) zweizählig („side on“), an das Rb<sup>+</sup>-Ion. Somit ergibt sich für Rb eine Koordinationszahl von 11. Die Rb-O-Abstände liegen im Bereich von 297,6(2)-326,9(1) pm und sind vergleichbar mit denen in anderen [RbO<sub>n</sub>]-Verbindungen (Tab. 6-4) [103].



**Abb. 6.6** Koordination von Rb in der Kristallstruktur von Rb<sub>2</sub>O<sub>2</sub> · 6 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>

**Tabelle 6-4** Bindungslängen [pm] und -winkel [°] von Rb<sub>2</sub>O<sub>2</sub> · 6 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>

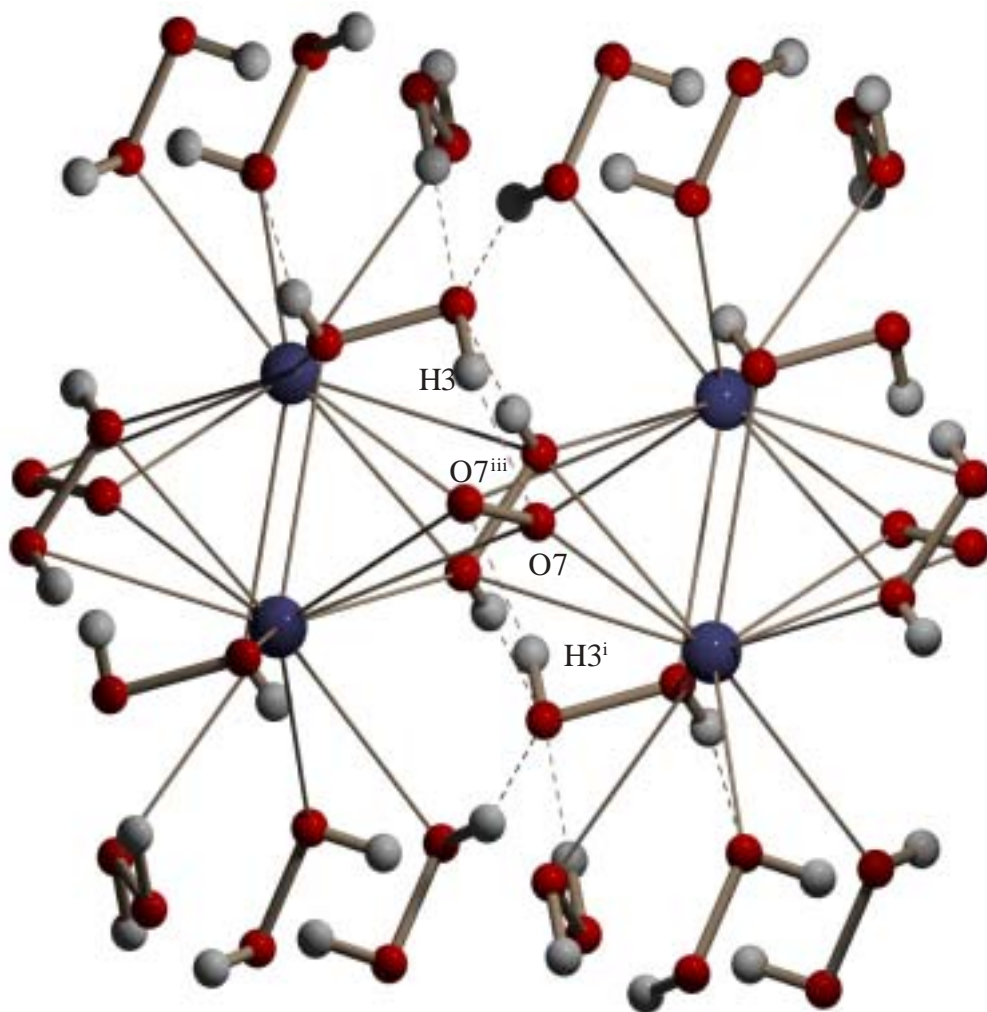
Rb - O7 <sup>i</sup>	297,6(2)	Rb - O1	307,8(5)
Rb - O4	298,4(2)	Rb - O7	309,5(2)
Rb - O5	299,6(2)	Rb - O1 <sup>iv</sup>	310,6(1)
Rb - O2	299,8(2)	Rb - O1 <sup>v</sup>	314,0(1)
Rb - O6 <sup>ii</sup>	305,3(1)	Rb - O4 <sup>vi</sup>	326,9(1)
Rb - O7 <sup>iii</sup>	305,7(1)		
<O4 - Rb - O7 <sup>i</sup>	63,8(1)	<O4 - Rb - O2	153,5(1)
<O5 - Rb - O7 <sup>i</sup>	156,1(1)	<O4 - Rb - O6 <sup>ii</sup>	113,2(1)
<O5 - Rb - O4	132,3(1)	<O7 <sup>i</sup> - Rb - O6 <sup>ii</sup>	84,6(1)
<O5 - Rb - O2	72,5(1)	<O5 - Rb - O6 <sup>ii</sup>	71,9(1)
<O2 - Rb - O7 <sup>i</sup>	96,7(1)	<O2 - Rb - O6 <sup>ii</sup>	73,2(1)
<i>H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> - Moleküle</i>			
H1 - O1	73,3(5)	<H1 - O1 - O1 <sup>iv</sup>	102,9(5)
O1 - O1 <sup>iv</sup>	147,4(6)		
H2 - O2	95,9(6)	<H2 - O2 - O2 <sup>vii</sup>	102,5(988)
O2 - O2 <sup>vii</sup>	148,5(5)		
H3 - O3	88,9(4)	<H3 - O3 - O4	88,8(1)
H4 - O4	82,3(6)	<H4 - O4 - O3	103,9(1)
O3 - O4	148,9(9)		
H5 - O5	95,0(7)	<H5 - O5 - O6	93,9(4)
H6 - O6	86,0(1)	<H6 - O6 - O5	101,6(1)
O5 - O6	145,5(8)		
<i>O-O-Ion</i>			
O7 - O7 <sup>iii</sup>	140,7(7)		

Symmetrieoperationen für äquivalente Atome:

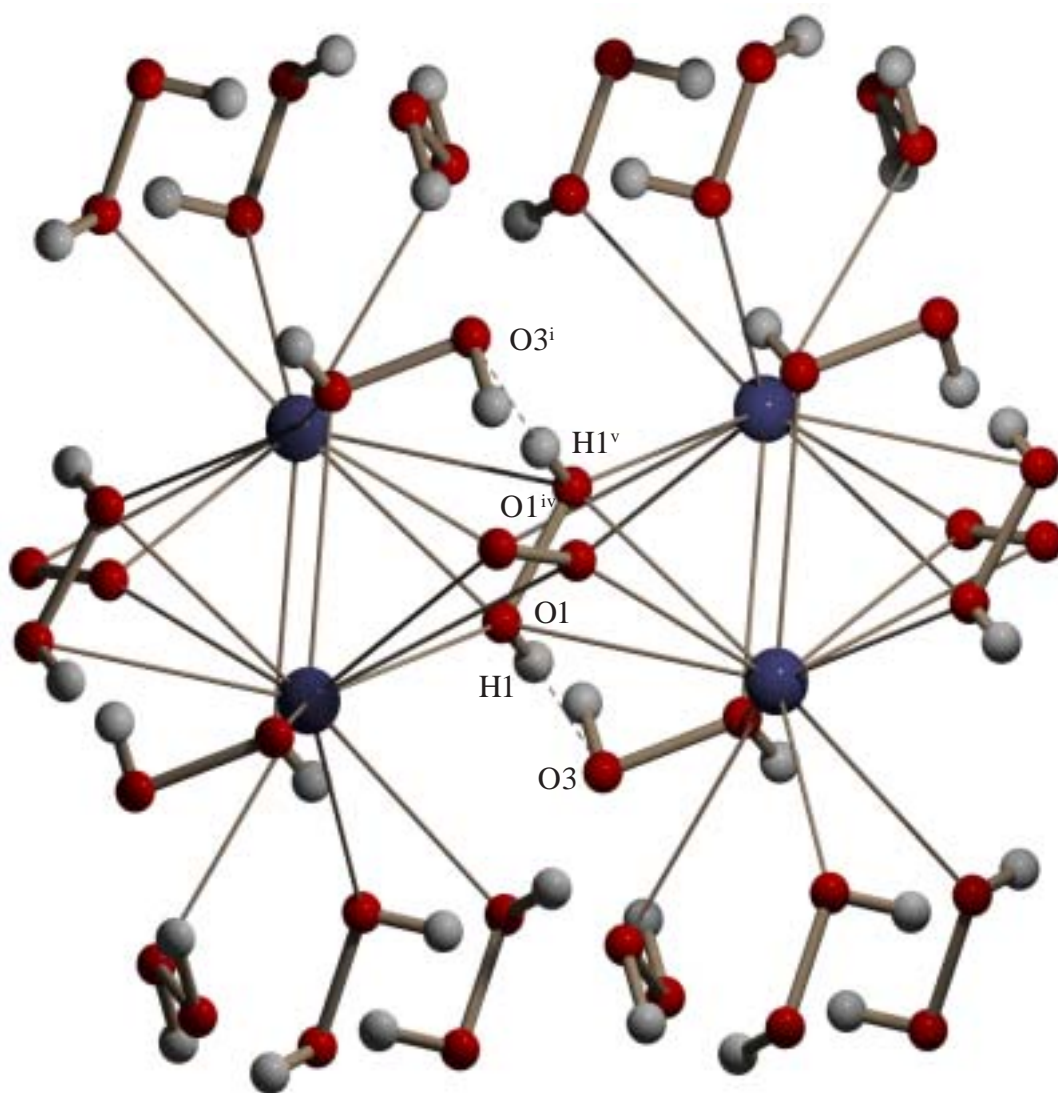
i) x, -y+1/2, z+1/2; ii) -x+2, y+1/2, -z+1/2; iii) -x+1, -y, -z; iv) -x+1, -y, -z+1; v) x, -y+1/2, -z+1/2; vi) -x+1, -y+1/2, -z+1/2; vii) -x+2, -y, -z+1; viii) -x+1, -y-1/2, -z+1/2; ix) -x+1, y+1/2, -z+1/2; x) -x+1, -y+1, -z; xi) -x+2, y-1/2, -z+1/2; xii) x+1/2, -y-1/2; z+1/2; xiii) x+1/2, y, z; xiv) -x+2, -y, -z; xv) x+1, y-1, z; xvi) -x+1, y-1/2, -z+1/2; xvii) x, -y+1/2, z-1/2; xviii) x+1, y, z; xix) x+1, -y-1/2, z-1/2; xx) x, -y-1/2, z-1/2; xxi) x, y, z-1; xxii) x, -y, z; xxiii) -x+1, y+1/2, -z-1/2.

Das Peroxo-Ion (O7) koordiniert einzähnig bzw. zweizähnig („side on“) an das Rb<sup>+</sup>-Ion. Der O7-O7<sup>iii</sup>-Abstand im Peroxo-Ion beträgt 140,7(7) pm und ist vergleichbar mit jenem in analogen Peroxiden [100]. Die Peroxogruppe ist von vier Rubidiumionen umgeben. Die Sauerstoffatome (O7) der Peroxogruppe sind vierfach koordiniert und bilden Wasserstoffbrücken mit dem Proton (H3) des H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>-Moleküls (O3, O4) (Tab. 6-4 und Abb. 6.7).

Die vier in der Struktur vorhandenen H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>-Moleküle dienen teilweise zur Absättigung der Koordination der Rb<sup>+</sup>-Ionen und verbinden die [RbO<sub>11</sub>]-Polyeder über Wasserstoffbrücken miteinander. Das erste Wasserstoffperoxidmolekül, H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>(1) (O1, O1<sup>iv</sup>), ist von vier Rb<sup>+</sup>-Ionen und von zwei Wasserstoffperoxid-Molekülen (O3, O4) koordiniert und bildet H-Brücken zu zwei andere Wasserstoffperoxid-Molekülen (O3, O4) aus. Der O1-O1<sup>iv</sup>-Abstand beträgt 147,4(6) pm und der H-O-O-Winkel beträgt 97,5(1)° (Tab. 6-4 und Abb. 6.8). Das zweite Wasserstoffperoxid-Molekül, H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>(2) (O2, O2<sup>vii</sup>), ist auch von vier weiteren Wasserstoffperoxidmolekülen (O3, O4 und O5, O6) koordiniert und bildet dabei vier Wasserstoffbrücken aus. Jedes Sauerstoffatom dieses H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>-Moleküls (O2, O2<sup>vii</sup>) hat Kontakt zu einem Rubidium-Ion. Der O2-O2<sup>vii</sup>-Abstand beträgt 148,5(5) pm und der H-O-O-Winkel 102,5(9)° (Abb. 6.9 und Tab. 6-4):



**Abb. 6.7** Umgebung des Peroxid-Ions in der Kristallstruktur von Rb<sub>2</sub>O<sub>2</sub> · 6 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>



**Abb. 6.8** Umgebung des H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>(1)-Moleküls (O1, O1<sup>iv</sup>) in der Kristallstruktur von Rb<sub>2</sub>O<sub>2</sub> · 6 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>

Das dritte Wasserstoffperoxid-Molekül, H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>(3) (O3, O4), ist von drei weiteren Wasserstoffperoxid-Molekülen (O1, O1<sup>iv</sup> und O5, O6) und von einem Peroxo-Ion (O7) koordiniert. Das Sauerstoffatom (O4) wird von zwei Rb<sup>+</sup>-Ionen umgeben und bildet vier Wasserstoffbrücken mit benachbarten H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>-Molekülen (O5, O6 und O2, O2<sup>vii</sup>) und dem Peroxid-Ion (O7) aus (Abb. 6.10). Der O-O-Abstand beträgt 148,9(9) pm und die H-O-O-Winkel liegen zwischen 88,8(1)° (< H3-O3-O4) und 103,9(9)° (< H4-O4-O3) (Tab. 6-4).

Das vierte Wasserstoffperoxid-Molekül, H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>(4) (O5, O6), wird von drei weiteren Wasserstoffperoxidmolekülen (O2, O<sup>vii</sup> und O3, O4) koordiniert und bildet zu diesen Wasserstoffbrücken aus (Abb. 6.11). Die beiden Sauerstoffatome dieses Molekül (O5, O6) haben Kontakt mit je einem Rb<sup>+</sup>-Ion. Der O5-O6-Abstand beträgt 145,5(8) pm und die H-O-O-Winkel liegen zwischen 93,9(4)° (< H5-O5-O6) und 101,6(1)° (< H6-O6-O5) (Tab. 6-4).



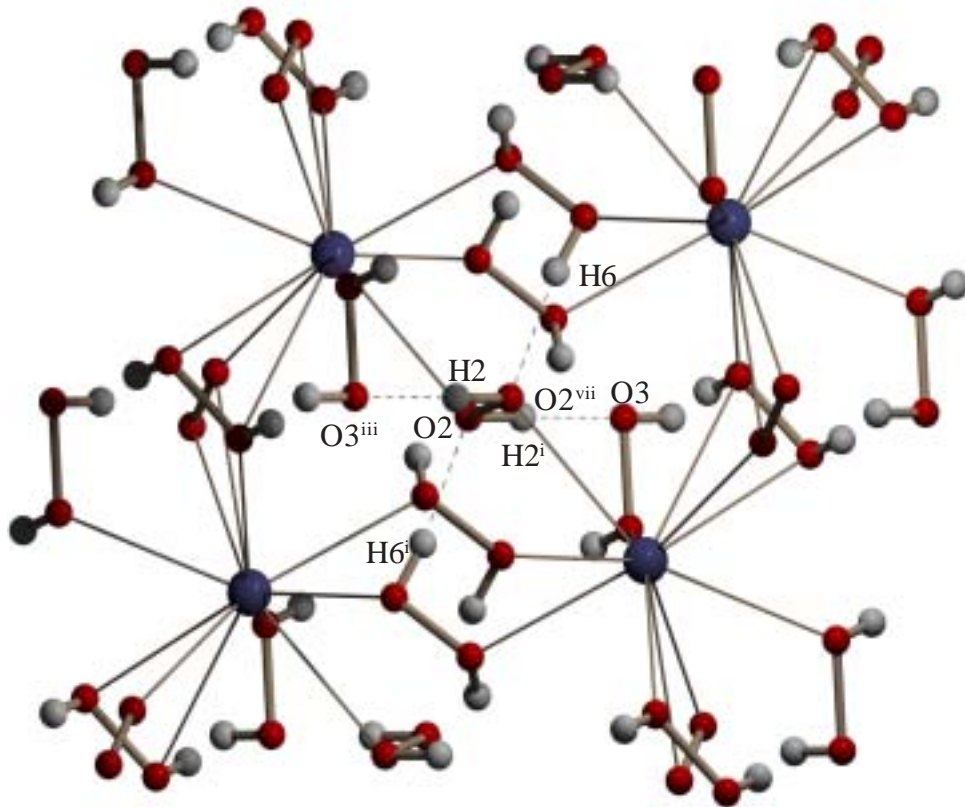


Abb. 6.9 Umgebung des  $\text{H}_2\text{O}_2(2)$ -Moleküls (O2, O2<sup>vii</sup>) in der Kristallstruktur von  $\text{Rb}_2\text{O}_2 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}_2$

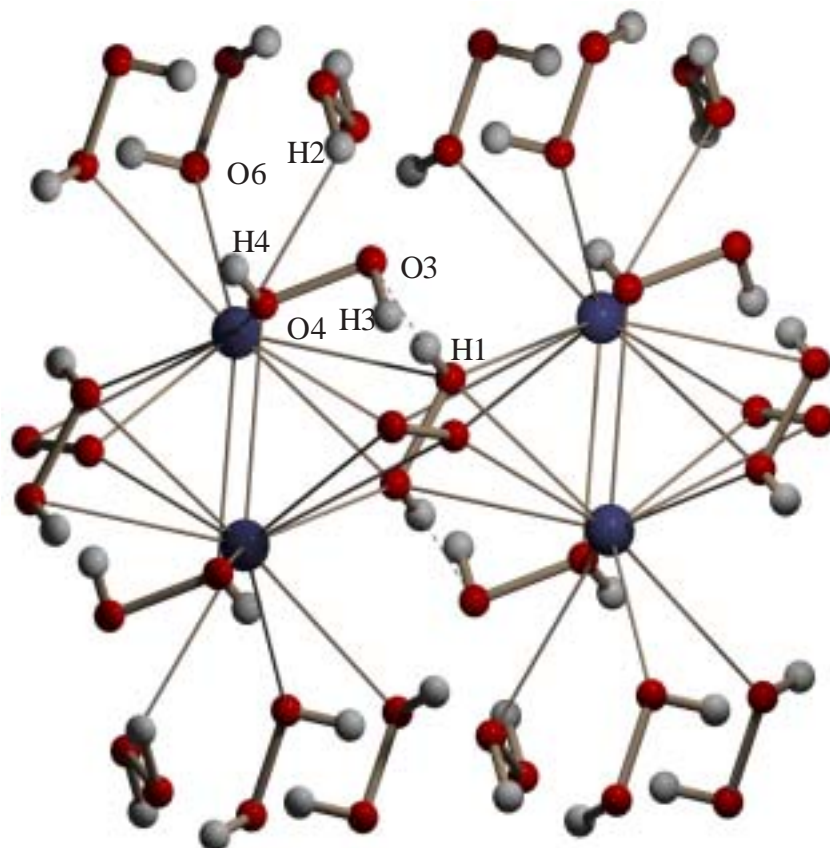
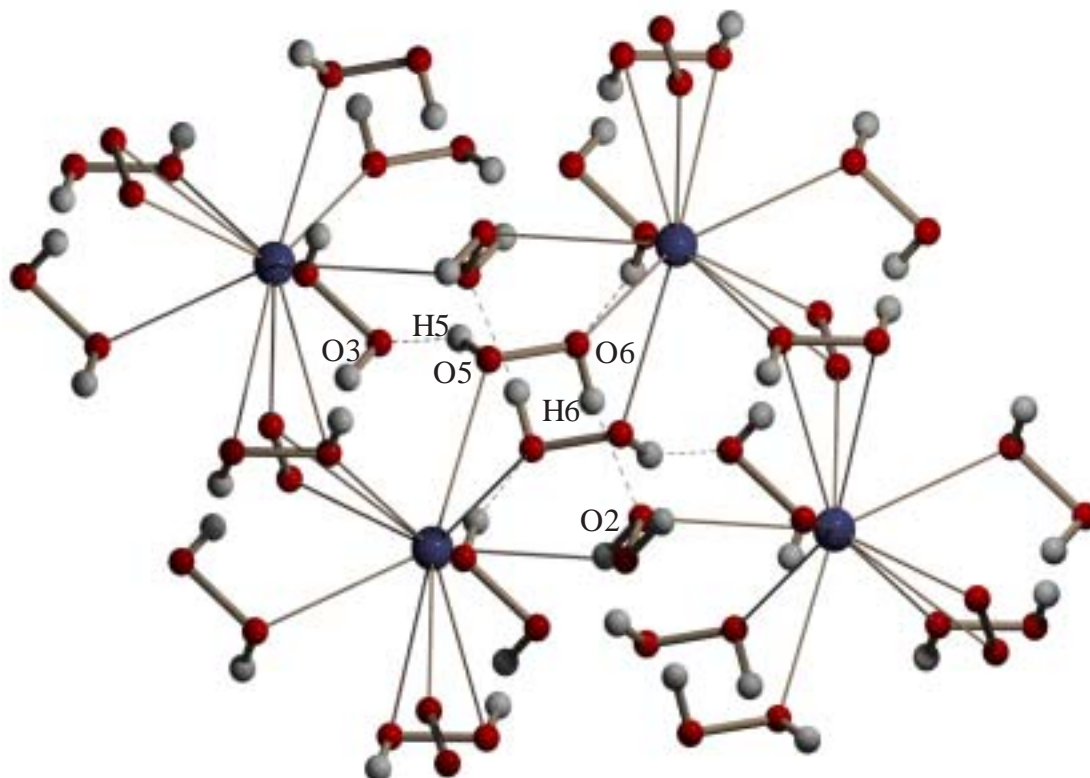


Abb. 6.10 Umgebung des  $\text{H}_2\text{O}_2(3)$ -Moleküls (O3, O4) in der Kristallstruktur von  $\text{Rb}_2\text{O}_2 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}_2$

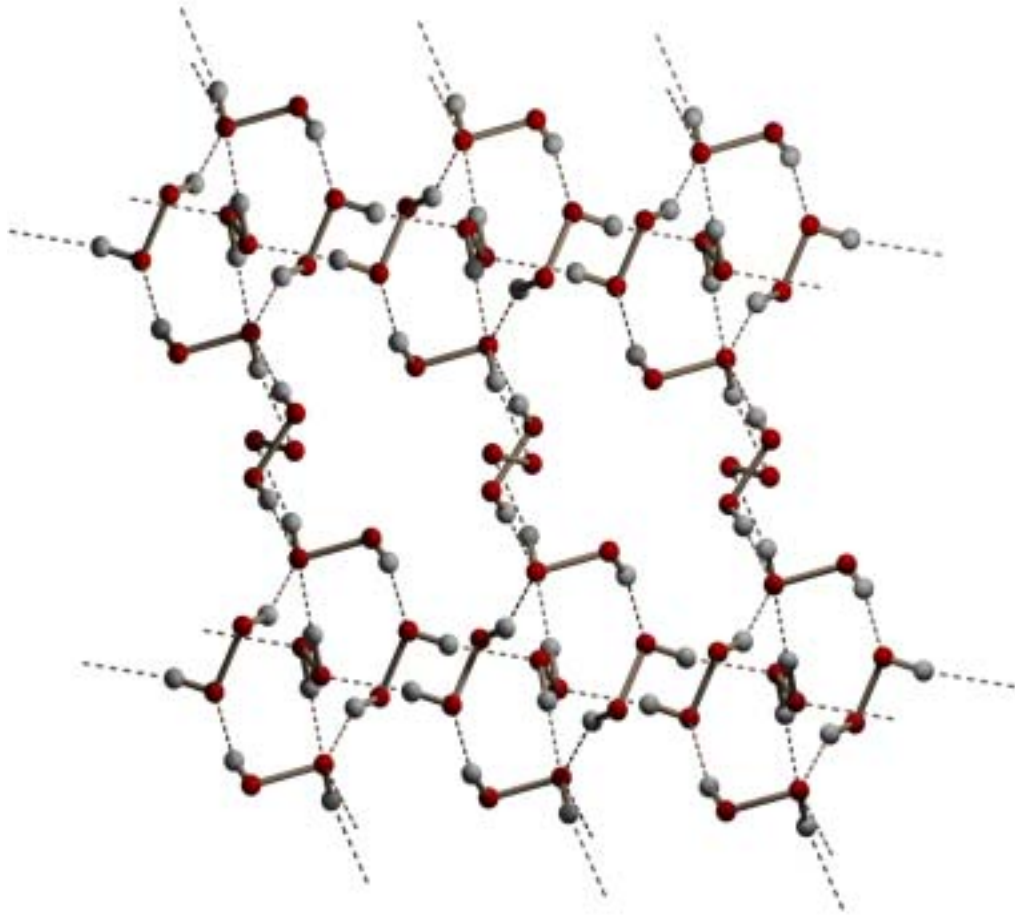


**Abb. 6.11** Umgebung des H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>(4)-Moleküls (O5, O6) in der Kristallstruktur von Rb<sub>2</sub>O<sub>2</sub> · 6 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>

Die H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>-Moleküle bedingen ein komplexes Netz von Wasserstoffbrücken, in dem quasi eindimensionale unendliche [O-H $\cdots$ O]-Ketten vorliegen (Abb. 6.12). Die Sauerstoffatome (O1, O4, O5 und O7) dienen dabei als Akzeptoren für das Wasserstoffbrückengerüst. Die O $\cdots$ O-Donor-Akzeptor-Abstände zwischen 256,3(6)-284,5(7) pm und die O-H $\cdots$ O-Winkel von 156,8(1)-175,4(9)° stimmen gut mit jenen in Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> · 1,5 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> überein [16-17].

**Tabelle 6-5** Bindungslängen [pm] und -winkel [°] den H-Brücken für Rb<sub>2</sub>O<sub>2</sub> · 6 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>

O1 $\cdots$ O7	272,7(1)	< O1 - H1 $\cdots$ O7	160,1(8)
O2 $\cdots$ O1	281,9(9)	< O2 - H2 $\cdots$ O1	156,8(1)
O3 $\cdots$ O1	267,4(5)	< O3 - H3 $\cdots$ O1	175,4(9)
O4 $\cdots$ O1	256,3(6)	< O4 - H4 $\cdots$ O1	168,8(6)
O5 $\cdots$ O4	270,2(1)	< O5 - H5 $\cdots$ O4	169,7(9)
O6 $\cdots$ O5	284,5(7)	< O6 - H6 $\cdots$ O5	166,6(9)



**Abb. 6.12** Das Wasserstoffbrücken-System in der Kristallstruktur von  $\text{Rb}_2\text{O}_2 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}_2$

### 6.3 Thermoanalytische Untersuchung

Das TT-DTA-Diagramm von festem Rb<sub>2</sub>O<sub>2</sub> · 6 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, das mit einer Aufheizrate von 1,5° pro Minute unter Stickstoffatmosphäre im Temperaturbereich von -50°C bis 75°C aufgenommen worden ist, zeigt bei ca. -22°C den Schmelzvorgang von anhaftenden Wasserstoffperoxid [97]. Bei etwa 52°C beobachtet man einen exothermen Effekt, der die Zersetzung der Verbindung entspricht.

Als Endprodukt wurde ein weißes Pulver erhalten, das mit röntgenographischen Methoden als Rubidiumoxid identifiziert wurde.

### 6.4 Diskussion des Schwingungsspektrums

Das TT-Raman-Spektrum von Rb<sub>2</sub>O<sub>2</sub> · 6 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> weist eine Vielzahl von Banden auf (Abb. 6.13). Die Banden im niederfrequenten Bereich von 70-375 cm<sup>-1</sup> können nicht zugeordnet werden, da hier zu den Translationsgitterschwingungen gehörende Banden auftreten.

Die intensiven und charakteristischen Raman-Banden im Bereich von 840-880 cm<sup>-1</sup> entsprechen die Streckschwingungen  $\nu(\text{O-O})$  der H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>-Moleküle bzw. des Peroxid-Ions. In der Kristallstruktur kommen zwei verschiedene Peroxospezies mit quasi drei verschiedene  $d(\text{O-O})$ -Abständen vor:

$d(\text{O-O}) = 140,7 \text{ pm}$  für das (O<sub>2</sub><sup>2-</sup>)-Ion,

$d(\text{O-O}) = 145,5 \text{ pm}$  für das H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>-Molekül (O5, O6),

$d(\text{O-O}) = 148,5 \text{ pm}$  für das H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>-Molekül (O2, O2<sup>vii</sup>),

$d(\text{O-O}) = 148,9 \text{ pm}$  für das H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>-Molekül (O3, O4) (Tab. 6-4).

Die Bande im Bereich von 879,9 cm<sup>-1</sup> kann zu  $\nu(\text{O-O})$  des O<sub>2</sub><sup>2-</sup>-Ions mit  $d(\text{O-O}) = 140,7 \text{ pm}$  zugeordnet werden, die wegen die Wasserstoffbrücken in dieser Streckschwingung liegt. Die Bande im Bereich von 860,5 cm<sup>-1</sup> gehört zu  $\nu(\text{O-O})$  des H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>-Moleküls mit  $d(\text{O-O}) = 145,5 \text{ pm}$  und die Bande im Bereich von 842,4 cm<sup>-1</sup> gehört zu  $\nu(\text{O-O})$  der H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>-Moleküle mit  $d(\text{O-O}) = 148,5 \text{ pm}$  bzw. 148,9 pm. Diese sind gegenüber Streckschwingung  $\nu(\text{O-O})$  des festen Wasserstoffperoxids (882 cm<sup>-1</sup>) nach kürzeren Wellenzahl verschoben. Als Ursache dieser Verschiebung kann die Koordination an das „schwere“ Rubidium-Atom herangezogen werden.

## 7 Natriumhydroxid-diperoxohydrat-dihydrat, NaOH · 2 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> · 2 H<sub>2</sub>O

### 7.1 Literaturübersicht und Diskussion

Im Gegensatz zu Alkallimetallhydroxid-Hydraten gibt es keinen strukturellen Beleg von der Existenz eines Natriumhydroxidperoxohydrat. Im System Na<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> bzw. NaOH/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> findet man nach [30] unterhalb von -17°C die Verbindung NaOOH · 0,5 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> · 2 H<sub>2</sub>O und im Bereich von -50°C bis -23°C kann als metastabile Verbindung NaOH · 2 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> · 2 H<sub>2</sub>O entstehen (Kap. 5.1). Dem bei 0°C aus wäßriger Lösung kristallisierenden Hydrat wird die Zusammensetzung Na<sub>2</sub>O<sub>2</sub> · 8 H<sub>2</sub>O zugeordnet [100]. Schematisch kann man diese Gleichgewichte folgendermaßen beschreiben:



### 7.2 Darstellung und röntgenographische Charakterisierung

Zur Darstellung von NaOH · 2 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> · 2 H<sub>2</sub>O wurde in einem Schlenkrohr bei -50°C unter Stickstoffatmosphäre 3 g (0,039 mol) festes Natriumperoxid (99 %) in 10 ml hochkonzentriertem Wasserstoffperoxid (75 %) gelöst. Nach einiger Zeit entstand unter einer leichten Gasentwicklung eine fast klare Lösung.



Diese Lösung wurde bei -25°C unter Stickstoffatmosphäre aufbewahrt. Nach einigen Tagen wuchsen farblose, plättchenförmige Kristalle der Titelverbindung. Die Kristalle wurden von Mutterlauge befreit, in Silikonöl isoliert, unter Kühlung bei -45°C in Glaskapillaren überführt und bei 170 K auf einem IPDS-Diffraktometer gemessen. Zellbestimmung ergaben eine C-zentrierte monokline Elementarzelle. Da die Auslöschungsbedingungen nicht eindeutig waren, wurden mehrere Kristalle gemessen, wobei schließlich die Raumgruppen C2, C2/m und C2/c in Frage kamen. Der Kristallhabitus ließ auf eine zweizählige Drehachse und eine Spiegelebene schließen, so daß die Strukturlösung in der Raumgruppe C2/c erfolgte (Tab. 7-1). Mit Hilfe direkter Methoden konnte die Na-Lage ermittelt werden. Die O-Lagen ergaben sich bei der Verfeinerung aus Fouriersynthesen. Die H-Lagen wurden durch anschließende Differenzfouriersynthesen bestimmt (Tab. 7-2 und Tab. 7-3). Die Na- und O-Lagen wurden mit anisotropen, die H-Lagen mit isotropen Temperaturfaktoren verfeinert.

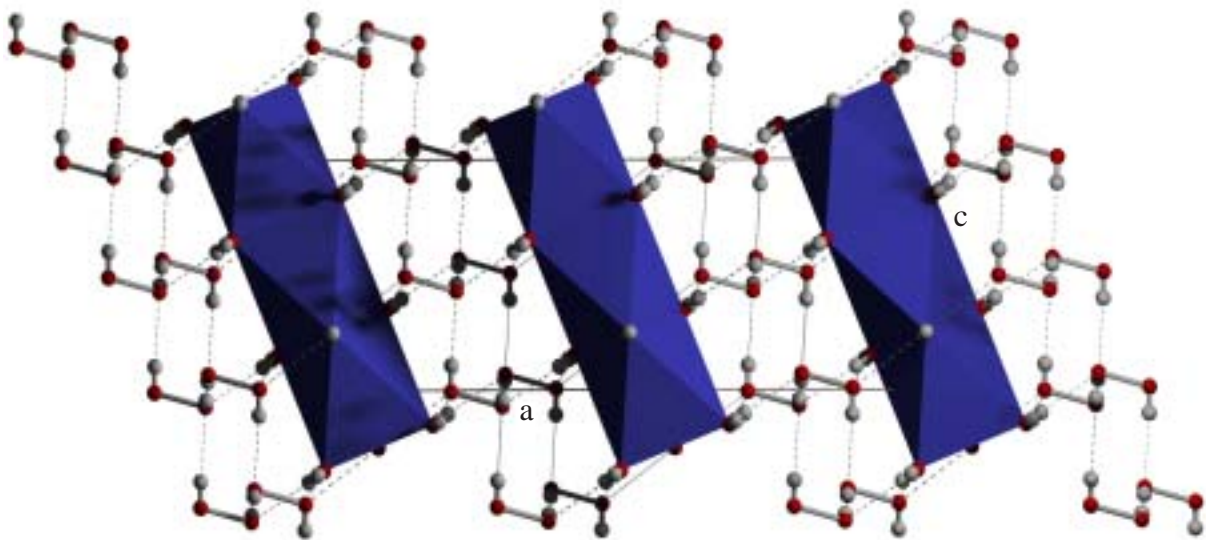
**Tabelle 7-1** Kristalldaten und Angaben zur Strukturverfeinerung in NaOH · 2 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> · 2 H<sub>2</sub>O

Kristallsystem	monoklin
Raumgruppe	C2/c (Nr. 15)
a [pm]	1589,5(3)
b [pm]	695,9(1)
c [pm]	628,6(1)
â [°]	112,9(1)
Zellvolumen [10 <sup>6</sup> pm <sup>3</sup> ]	640,5(2)
Anzahl der Formeleinheiten, Z	4
Dichte (ber.) [g/cm <sup>3</sup> ]	1,494
Kristallfarbe	farblos
Meßgerät	IPDS (STOE & CIE, Darmstadt)
Scan-Modus	6-Intervall: 2° (100 Bilder)
Meßtemperatur [K]	170
μ (MoK <sub>α</sub> ) [mm <sup>-1</sup> ]	0,218
F (000)	304
Kristalgröße [mm <sup>3</sup> ]	0,15 x 0,25 x 0,15
θ-Bereich zur Datensammlung [°]	2,78 - 28,0
Indexbereich h <sub>min</sub> , h <sub>max</sub> , k <sub>min</sub> , k <sub>max</sub> , l <sub>min</sub> , l <sub>max</sub>	-20, 20; -9, 9; -7, 7
Anzahl der gemessenen Reflexe	3675
Absorptionskorrektur	numerisch
Extinktionskoeffizient	0,052(2)
Unabhängige Reflexe	744
R <sub>int</sub>	0,0616
Verwendete Programmsysteme	X-Red [44], X-Shape [45] SHELXS-97 [49] / SHELXL-97 [50]
Strukturverfeinerung	„Full-matrix“-Least-Squares an F <sup>2</sup>
Daten / Parameter	744 / 56
Goodness-of-fit	1,117
R-Werte [I > 2σ(I)]	R1 = 0,0619, wR2 = 0,1209
R-Werte (alle Daten)	R1 = 0,0684, wR2 = 0,1349
Größe/kleinste Restelextronendichte [e/10 <sup>6</sup> pm <sup>3</sup> ]	0,425 / -0,348

### 7.3 Diskussion der Kristallstruktur

Die Struktur von NaOH · 2 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> · 2 H<sub>2</sub>O setzt sich aus [Na(OH)<sub>2/2</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>4/2</sub>]-Baugruppen und Wasserstoffperoxid-Molekülen zusammen. Die Verbindung kristallisiert in einer Schichtstruktur, aus der in Abbildung 7.1 ein Ausschnitt gezeigt ist. Zwischen den Schichten befinden sich Wasserstoffperoxidmolekülen. Sie fungieren als Akzeptoren in den Wasserstoffbrücken mit den OH-Ionen und H<sub>2</sub>O-Molekülen., die als Donatoren auftreten. In Abbildung 7.2 ist die Umgebung eines Na<sup>+</sup>-Ions herausgezeichnet. Natrium ist nahezu oktaederisch von vier Wassermolekülen (O1, O1<sup>i</sup>, O1<sup>ii</sup>, O1<sup>iii</sup>) und von zwei Hydroxid-Ionen (O2, O2<sup>iii</sup>) umgeben (Tab. 7-4). Die Na-O-Abstände liegen im Bereich von 236,6(2) pm bis 242,1(2) pm und sind damit vergleichbar mit jenen in analogen Verbindungen mit [NaO<sub>6</sub>]-Oktaedern [100]. Diese werden durch ein OH<sup>-</sup>-Ion (O2) und zwei Wassermoleküle (O1) flächenverknüpft (Abb. 7.3 und Abb. 7.4). Dabei bilden sich zick-zackförmige-Ketten von flächenverknüpften [NaO<sub>6</sub>]-Oktaedern entlang [001] aus (Abb. 7.1 und Abb. 7.4).

Das OH<sup>-</sup>-Ion ist tetraedrisch von zwei Na<sup>+</sup>-Ionen und zwei Sauerstoffatomen (O3, O4) koordiniert, die zu zwei Wasserstoffperoxid-Molekülen gehören (Abb. 7.5). Die Donatorfunktion von OH<sup>-</sup>-Ionen in Wasserstoffbrücken wurde von JACOBS und METZNER in KOH · H<sub>2</sub>O und RbOH · H<sub>2</sub>O [103-105] und später von SEIDEL in a-NaOH · 4 H<sub>2</sub>O und Sr(OH)<sub>2</sub> · 8 H<sub>2</sub>O [106-108] beschrieben. Die ungewöhnlichen großen O(OH)<sup>-</sup>···O(H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>)-Abstände von 334,1(6) pm sind eigentlich zu lang für eine klassische Wasserstoffbrücke [104], aber vergleichbar mit entsprechenden in a-NaOH · 4 H<sub>2</sub>O (Abb. 7.5) [105]. Dieser Abstand spricht für schwache Wechselwirkung. Der O-H···O-Winkel am OH<sup>-</sup>-Ion



**Abb. 7.1** Darstellung der Kristallstruktur von NaOH · 2 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> · 2 H<sub>2</sub>O entlang [010]  
 kleine weisse Kugeln: H-Atome; kleine rote Kugeln: O-Atome;  
 blaue Polyeder: [NaO<sub>6</sub>]-Baeinheiten.

**Tabelle 7-2** Atomkoordinaten und Auslenkungsparameter (10<sup>-4</sup> pm<sup>2</sup>) für NaOH · 2 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> · 2 H<sub>2</sub>O

Atom	x	y	z	U <sub>eq</sub>
Na	0	0	0	0,0179(4)
O1	0,1072(1)	0,1281(3)	0,1511(3)	0,0214(5)
O2	0	0,2628(4)	0,25	0,0310(8)
O3	0,1606(1)	0,1815(3)	0,9932(4)	0,0202(5)
O4	0,2631(1)	0,0810(3)	0,0689(3)	0,0199(5)
H11	0,121(3)	0,254(6)	0,135(7)	0,034(9)
H12	0,142(3)	0,068(7)	0,099(8)	0,039(12)
H2	0	0,645(1)	0,25	0,028(11)
H3	0,179(3)	0,499(6)	0,112(9)	0,042(13)
H4	0,240(7)	0,671(1)	0,446(9)	0,016(10)

**Tabelle 7-3** Anisotrope Auslenkungsparameter (10<sup>-4</sup> pm<sup>2</sup>) für NaOH · 2 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> · 2 H<sub>2</sub>O

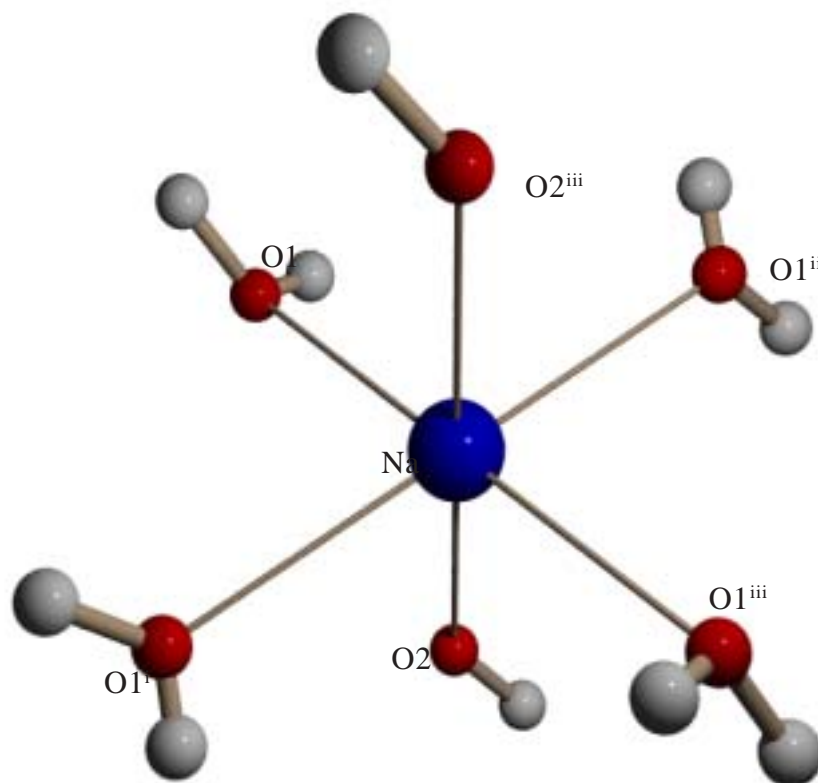
Atom	U11	U22	U33	U13	U23	U12
Na	0,0199(7)	0,0188(8)	0,0154(8)	-0,0015(5)	0,0073(5)	-0,0013(5)
O1	0,0186(9)	0,0174(9)	0,015(1)	0,0003(7)	0,0057(8)	0,0007(7)
O2	0,026(1)	0,018(1)	0,047(2)	0,0000	0,013(1)	0,0000
O3	0,0202(9)	0,0241(9)	0,017(1)	-0,0013(7)	0,0077(8)	0,0031(6)
O4	0,0208(9)	0,0202(9)	0,0216(9)	0,0005(7)	0,0114(7)	0,0199(5)



ist mit 103,2(9)° sehr klein. In KOH · H<sub>2</sub>O und RbOH · H<sub>2</sub>O [103-106] liegt eine regelmäßige Zick-Zack-Kette mit Donator- und Akzeptorwinkel von 104° vor.

Das Wasserstoffperoxidmolekül (O3, O4) ist von sechs [NaO<sub>6</sub>]-Oktaedern und drei Wasserstoffperoxidmolekülen (O3, O4) umgeben, zwischen denen sechs Wasserstoffbrücken ausgebildet werden (Abb. 7.6 und Tab. 7-5). Die Sauerstoffatome (O3, O4) des Wasserstoffperoxismoleküls sind tetraederisch umgeben. Der O3-O4-Abstand beträgt 147,7(2) pm und die H-O-O-Winkel 105,6(4)° (< H3-O3-O4) bzw. 106,4(9)° (< H4-O4-O3). Damit sind sie vergleichbar mit jenen in festem Wasserstoffperoxid (Tab. 7-5) [80-81].

In Abbildung 7.7 ist die Umgebung eines Wassermoleküls in der Struktur von NaOH · 2 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> · 2 H<sub>2</sub>O dargestellt. Das Wassermolekül (O1) ist tetraederisch von zwei Na-Atomen und von zwei Wasserstoffperoxidmolekülen (O3, O4) umgeben. Zwischen Hydroxidionen (O2) bzw. Wassermolekülen (O1) als Akzeptoren und H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>-Molekülen (O3, O4) als Donatoren einer H-Brücke treten määnderförmig eindimensionale unendliche Wasserstoffbrücken auf (Abb. 7.8).



**Abb. 7.2** Koordination des Na in der Kristallstruktur von NaOH · 2 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> · 2 H<sub>2</sub>O

**Tabelle 7-4** Bindungslängen [pm] und -winkel [°] von NaOH · 2 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> · 2 H<sub>2</sub>O

Na - O1 <sup>i</sup>	236,6(2)	Na - O2	241,1(2)
Na - O1 <sup>ii</sup>	236,6(2)	Na - O1 <sup>iii</sup>	242,1(2)
Na - O2 <sup>iii</sup>	241,1(2)	Na - O1	242,1(2)
<O2 <sup>iii</sup> - Na - O1 <sup>i</sup>	97,8(1)	<O2 <sup>iii</sup> - Na - O1 <sup>iii</sup>	81,1(1)
<O2 <sup>iii</sup> - Na - O1 <sup>ii</sup>	82,2(1)	<O1 <sup>iii</sup> - Na - O2	98,9(1)
<O1 <sup>iii</sup> - Na - O1 <sup>i</sup>	98,0(1)	<O1 <sup>ii</sup> - Na - O1	180,0(0)
<O1 <sup>iii</sup> - Na - O1 <sup>ii</sup>	81,9(1)	<O2 <sup>iii</sup> - Na - O2	180,0(0)

*OH-Ion*

O2 - H2	95,5(9)
---------	---------

*H<sub>2</sub>O - Molekül*

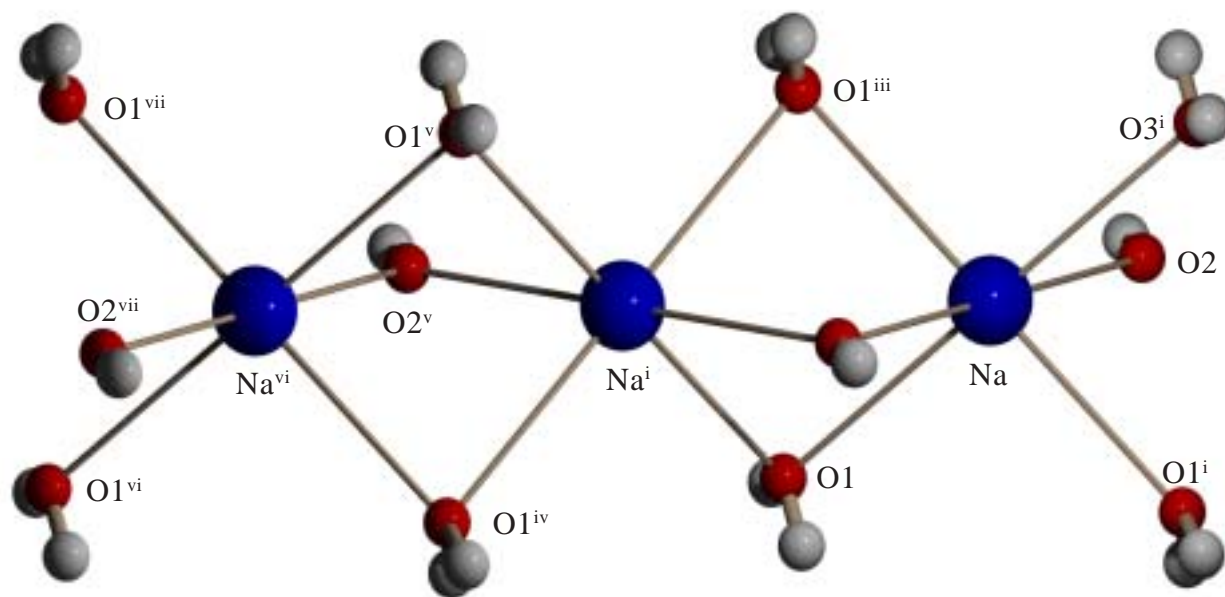
O1 - H11	90,1(8)	< H11 - O1 - H12	106,6(1)
O1 - H12	66,5(9)		

*H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> - Molekül*

H3 - O3	69,7(2)	< H3 - O3 - O4	105,6(4)
H4 - O4	68,1(1)	< H4 - O4 - O3	106,4(9)
O3 - O4	147,7(2)		

Symmetrieoperationen für äquivalente Atome:

- i) -x, y, -z+1/2; ii) x, -y, z-1/2; iii) -x, -y, -z; iv) -x, -y, -z+1; v) x, -y, -z+1/2; vi) -x, y, -z+3/2;  
vii) x, y, z+1; viii) -x+1/2, y+1/2, -z+1/2; ix) x+1/2, y+1/2, -z+1; x) x, -y+1, z+1/2; xi) -x+1, -y+1, -z+1;  
xii) x, -y, z-1/2; xiii) x+1/2, y-1/2, z+1; xiv) x+1/2, y+1/2, z+1.



**Abb. 7.3** [Na(OH)<sub>2,2</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>4,2</sub>]-Kette in der Kristallstruktur von NaOH · 2 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> · 2 H<sub>2</sub>O

Hier betrachtet man ungewöhnliche Wasserstoffbrücken zwischen O2 des Hydroxidions und O3 des Wasserstoffperoxidmoleküls mit einem O··O-Abstand von 334,1(6) pm und mit einem O-H··O-Winkel von 103,2(9)°, die auch vergleichbar sind mit denen in anderen Hydroxid-Hydraten wie z.B. KOH · H<sub>2</sub>O [103-106]. Die anderen O··O-Donor-Akzeptor-Abstände zwischen Wassermolekülen (O1) und Wasserstoffperoxidmolekülen (O3, O4) liegen im Bereich von 250,0(3) pm bis 290,9(8) pm und die O-H··O-Winkel zwischen 164,2(7)-172,2(7)° (Tab. 7-5).

**Tabelle 7-5** Bindungslängen [pm] und -winkel [°] den H-Brücken für NaOH · 2 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> · 2 H<sub>2</sub>O

O1 ··· O3	290,9(8)	< O1 - H11 ··· O3	164,2(7)
O1 ··· O4	274,6(5)	< O1 - H12 ··· O4	170,3(1)
O2 ··· O3	334,1(6)	< O2 - H2 ··· O3	103,2(9)
O3 ··· O4 <sup>viii</sup>	263,8(4)	< O3 - H3 ··· O4 <sup>viii</sup>	172,2(7)
O4 ··· O4 <sup>x</sup>	250,0(3)	< O4 - H4 ··· O4 <sup>x</sup>	165,4(9)

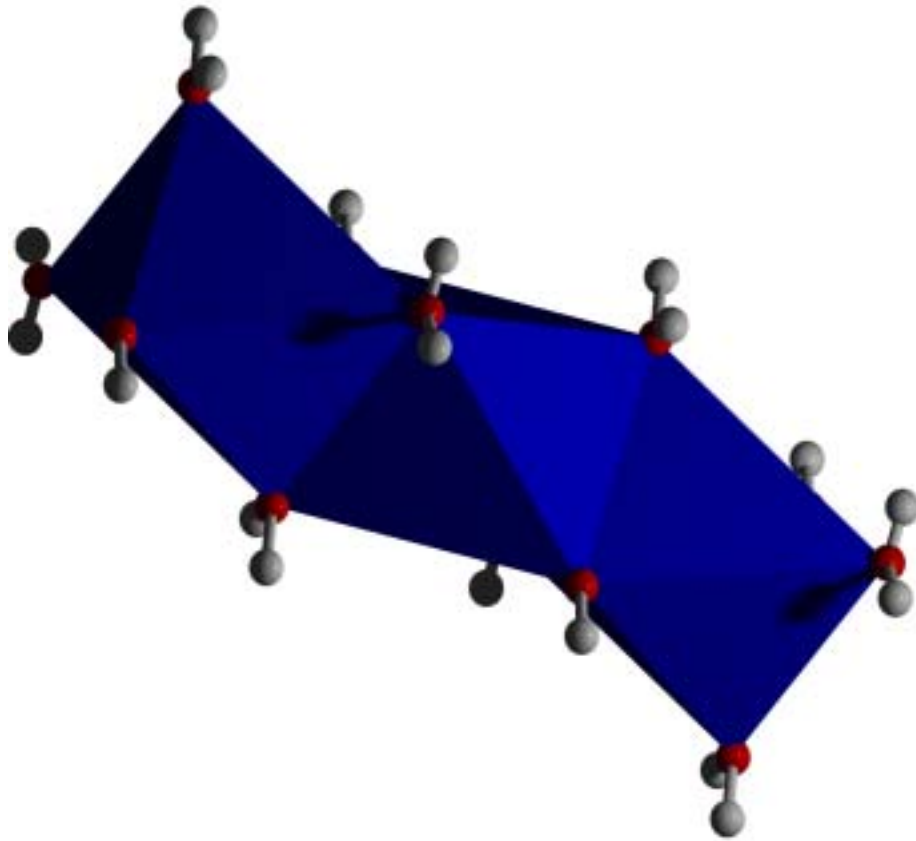


Abb. 7.4 Ansicht der [NaO<sub>6</sub>]-Oktaederstränge in der Kristallstruktur von NaOH · 2 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> · 2 H<sub>2</sub>O

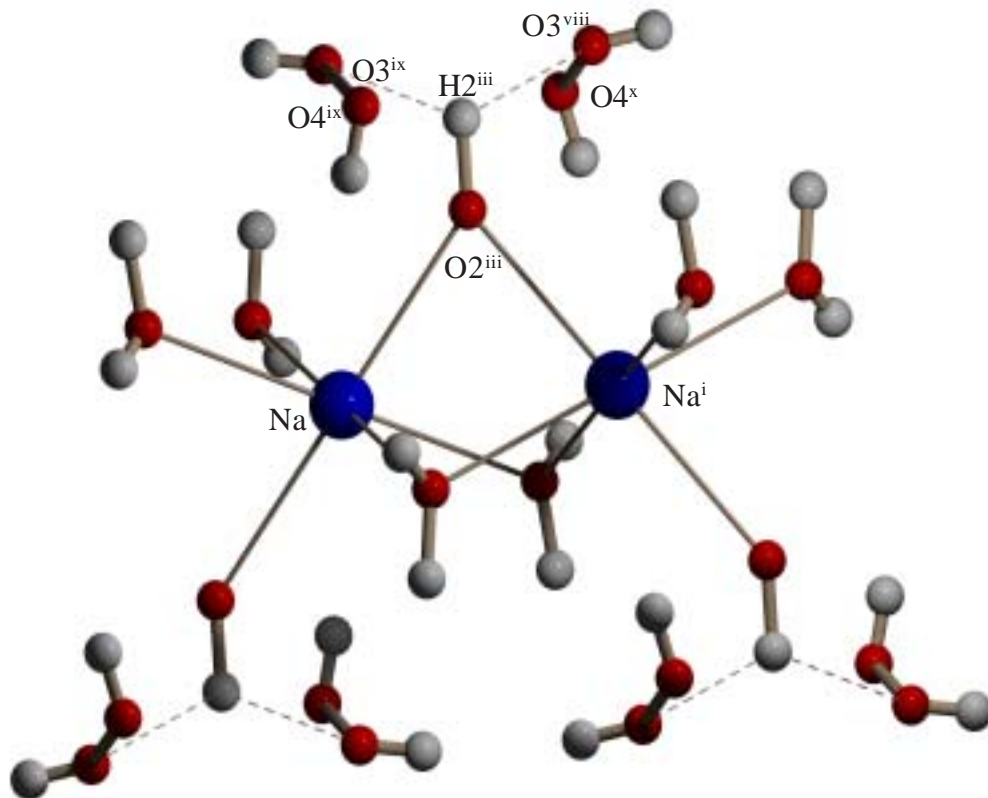
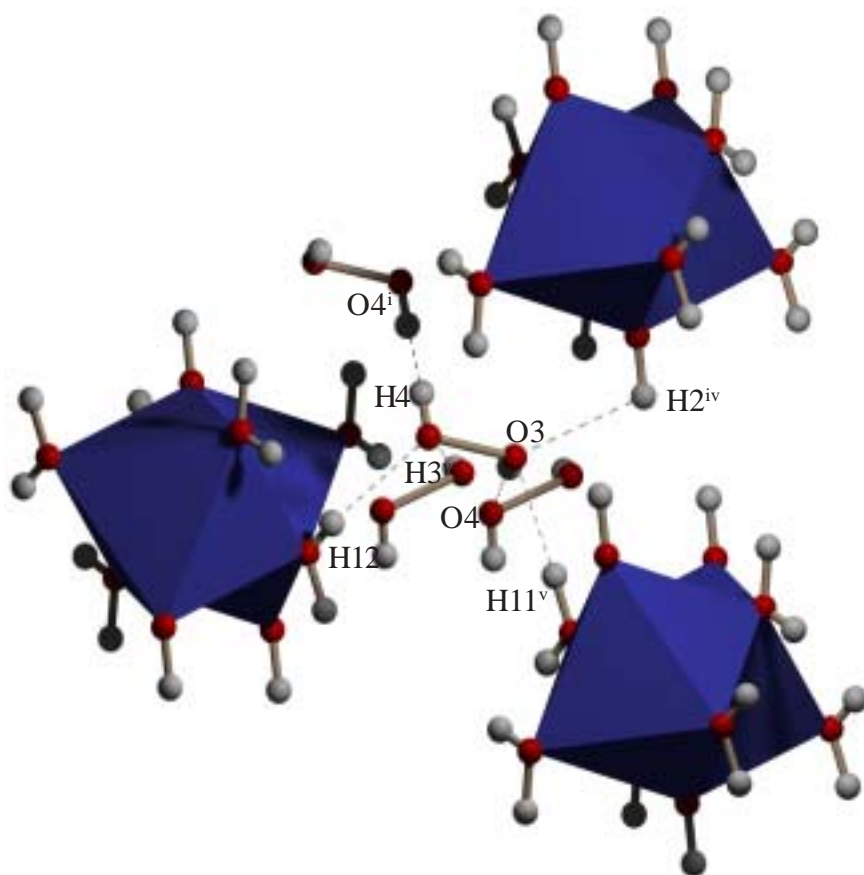
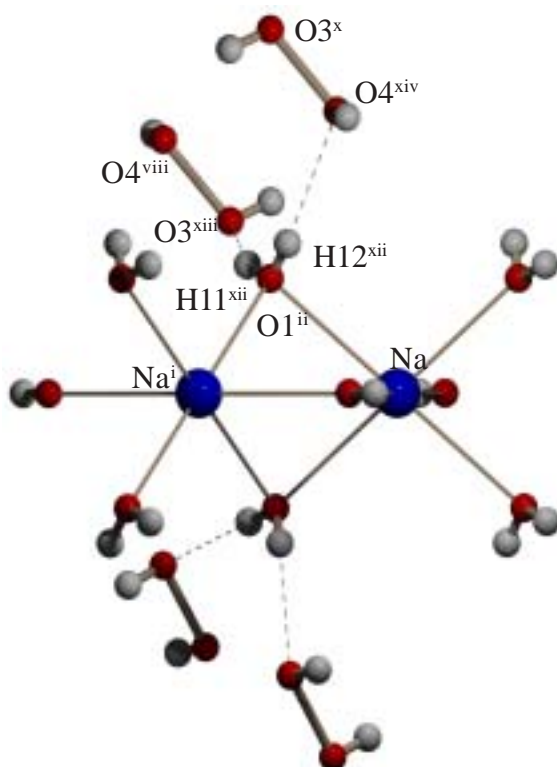


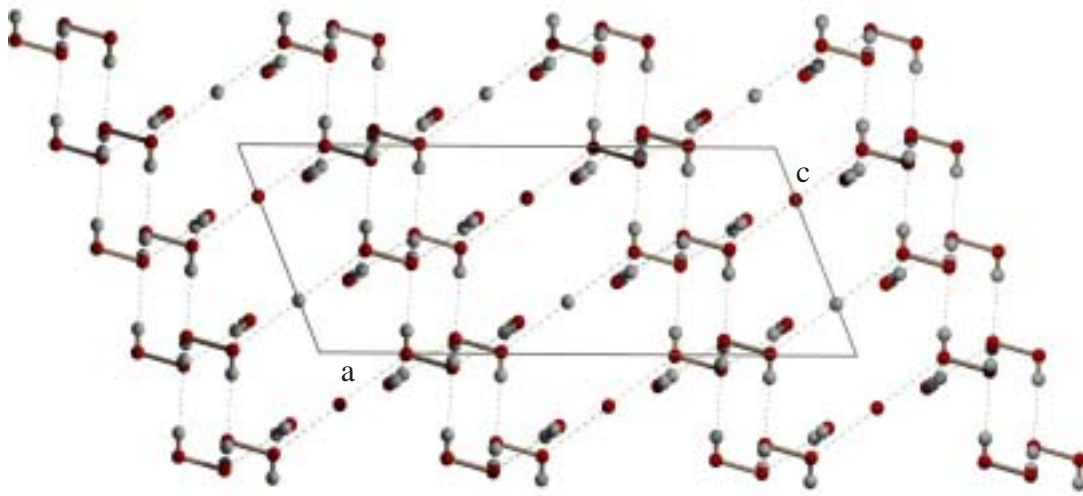
Abb. 7.5 Umgebung des OH<sup>-</sup>-Ions in der Kristallstruktur von NaOH · 2 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> · 2 H<sub>2</sub>O



**Abb. 7.6** Umgebung des H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>-Moleküls in der Kristallstruktur von NaOH · 2 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> · 2 H<sub>2</sub>O



**Abb. 7.7** Umgebung des H<sub>2</sub>O-Moleküls in der Kristallstruktur von NaOH · 2 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> · 2 H<sub>2</sub>O

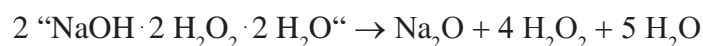


**Abb. 7.8** H-Brückensystem in der Kristallstruktur von NaOH · 2 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> · 2 H<sub>2</sub>O

## Thermoanalytische Untersuchung

TT-DTA-Diagramm vom festen NaOH · 2 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> · 2 H<sub>2</sub>O im Temperaturbereich von -20°C bis 80°C zeigt, daß die Zersetzung der Verbindung beginnt bei etwa 34°C.

Als Endprodukt wurde ein weißes Pulver erhalten, das durch röntgenographische Methoden als Natriumoxid identifiziert wurde. Abbaureaktion kann somit formuliert werden:



### 7.3 Diskussion des Schwingungsspektrum

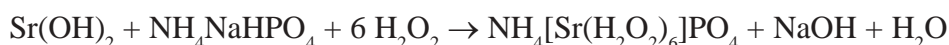
Das Tieftemperatur-Ramanspektrum von NaOH · 2 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> · 2 H<sub>2</sub>O zeigt, daß die Banden im Bereich von 80-350 cm<sup>-1</sup> können nicht zugeordnet werden. Die intensive Raman-Bande bei 887,7 cm<sup>-1</sup> gehört zur symmetrischen Streckschwingung  $\nu_1$  (O-O) des Wasserstoffperoxid-Moleküls und stimmt gut mit denen des festen Wasserstoffperoxids überein [33]. Interessant wären IR-Messungen im Bereich von 3000-3500 cm<sup>-1</sup>, um die Einflüsse des H-Brückensystems in diesen Peroxo-Verbindungen zu studieren. Jedoch müssten diese Untersuchungen, wegen der Zersetzlichkeit der Verbindung bei tiefen Temperaturen erfolgen.

## 8 Ammoniumstrontiumphosphat-hexaperoxyhydrat, NH<sub>4</sub>[Sr(H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>)<sub>6</sub>]PO<sub>4</sub>

Bei dem Versuch, ein Strontiumperoxid durch Umsetzung von Strontiumhydroxid mit konzentrierter Wasserstoffperoxid-Lösung zu erhalten, bildeten sich Einkristalle von Ammoniumstrontiumphosphat-hexaperoxyhydrat. Als Phosphatquelle kann NH<sub>4</sub>NaHPO<sub>4</sub> bzw. (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>NaPO<sub>4</sub> angenommen werden, mit dem die eingesetzte H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>-Lösung stabilisiert war.

### 8.1 Darstellung und röntgenographische Charakterisierung

Zur Darstellung der Titelverbindung wurden 3 g (0,025 mol) frisch gefälltes Sr(OH)<sub>2</sub> bei -20°C in 10 ml hochkonzentriertem Wasserstoffperoxid (88 %) gelöst. In einer Nebenreaktion bildete sich dabei z. B. mit dem Stabilisator NH<sub>4</sub>NaHPO<sub>4</sub> die strontium-Verbindung gemäß:



Die entstehende Lösung wurde bei -17°C aufbewahrt. In dieser Lösung bildeten sich nach fünf Wochen farblose prismenförmige Kristalle. Mehrere Kristalle wurden von der Mutterlauge befreit, in Silikonöl isoliert und unter Kühlung bei -17°C in Glaskapillaren überführt. Die Messung Zellbestimmung eines Kristalls bei -170 K auf einem IPDS-Diffraktometer ergaben ein trigonales Kristallsystem. Die Strukturlösung gelang in der azentrischen Raumgruppe P31 c (Nr. 159). Die Lagen der Sr- und P-Atome konnten mit Hilfe der direkten Methoden ermittelt werden. Die N- und O-Lagen wurden anschließend mit Fouriersynthesen ermittelt. Sie konnten ebenso wie die Sr- und P-Lagen mit anisotropen Temperaturfaktoren sukzessiv verfeinert werden. Die H-Lagen wurden durch anschließende Differenzfouriersynthesen bestimmt. Weitere Daten zur Strukturbestimmung vgl. Tabellen 8-1 bis 8-3.

### 8.2 Diskussion der Kristallstruktur

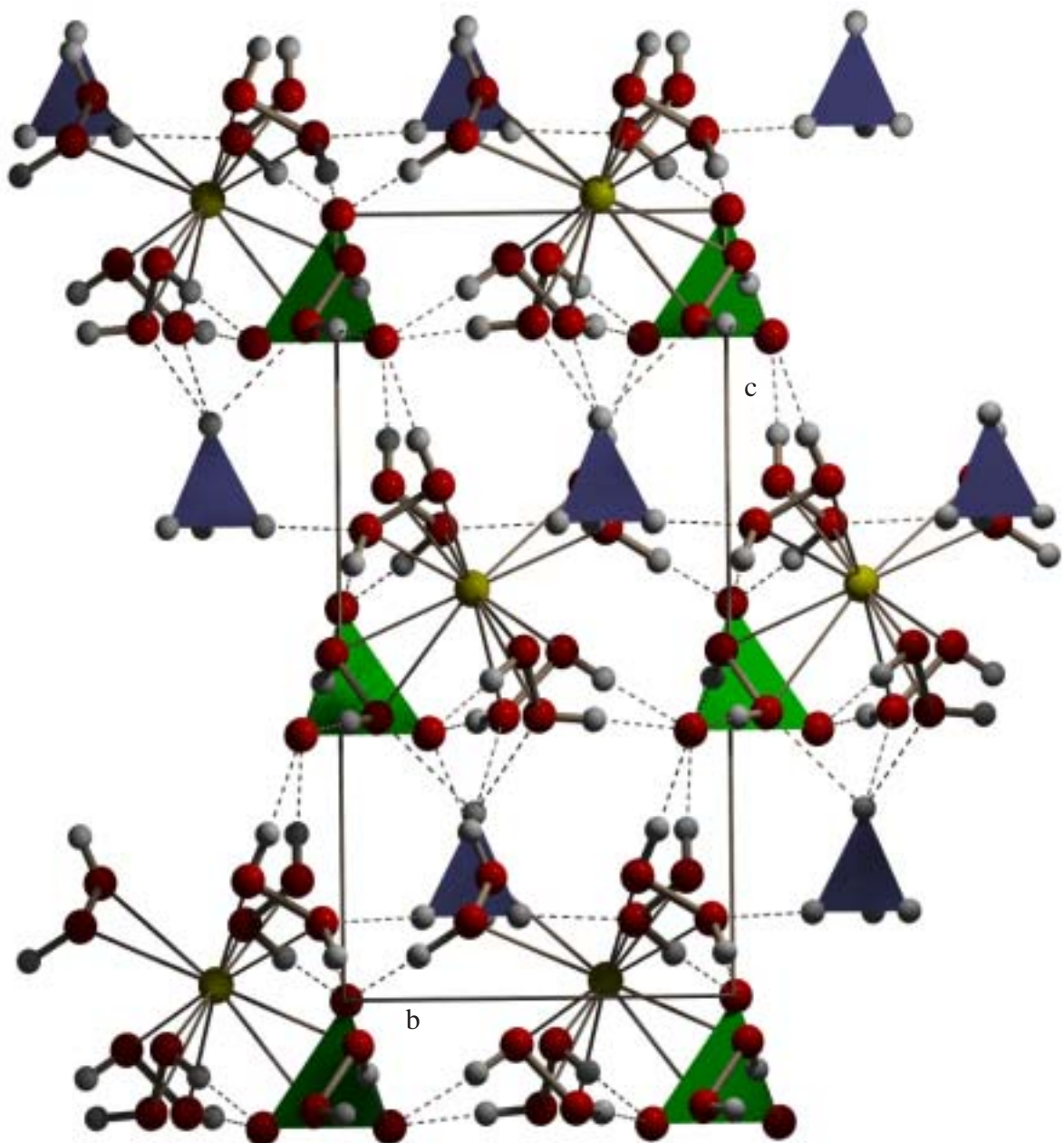
Die Struktur von Ammoniumstrontiumphosphat-hexaperoxyhydrat baut sich aus dicht gepackten Schichten von [Sr(H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>)<sub>6</sub>]<sup>2+</sup>- und NH<sub>4</sub><sup>+</sup>-Kationen sowie PO<sub>4</sub><sup>3-</sup>-Anionen. In Abbildung 8.1 ist die Kristallstruktur der NH<sub>4</sub>[Sr(H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>)<sub>6</sub>]PO<sub>4</sub> entlang [100] gezeigt. Die [Sr(H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>)<sub>6</sub>]<sup>2+</sup>- und NH<sub>4</sub><sup>+</sup>-Kationen sind entlang [001]



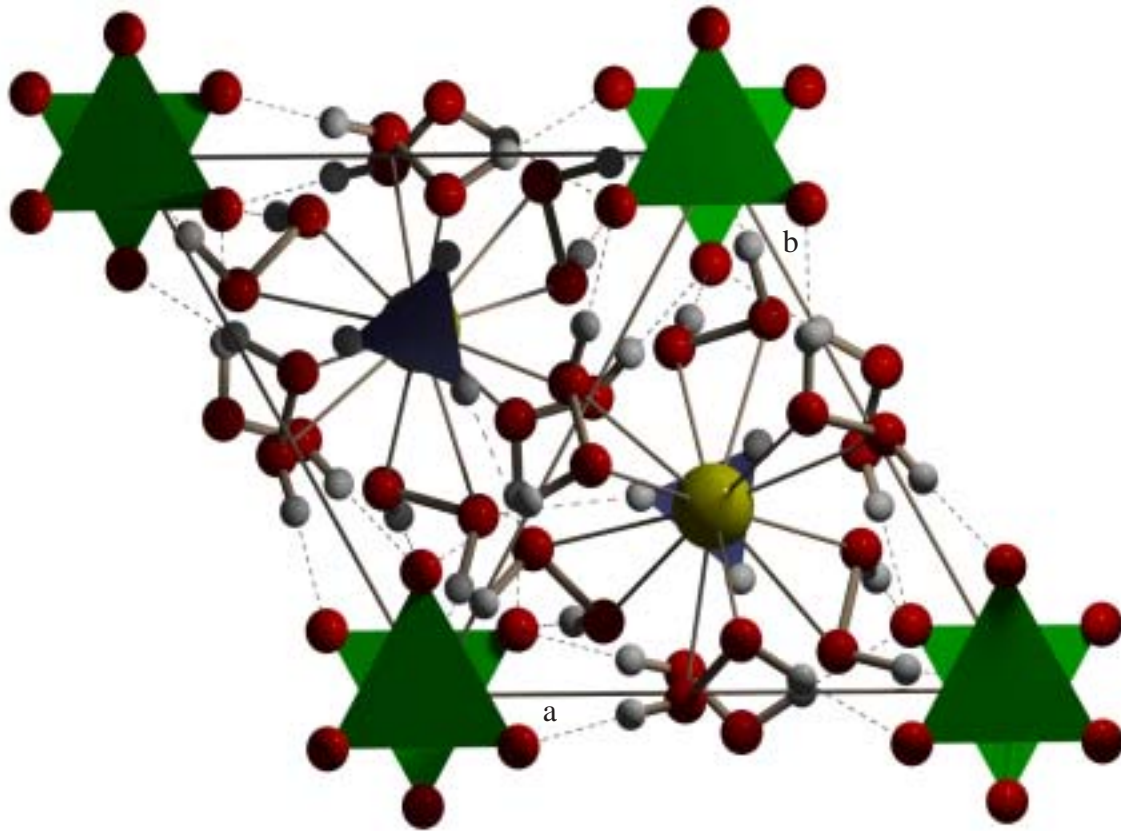
**Tabelle 8-1** Kristalldaten und Angaben zur Strukturverfeinerung für NH<sub>4</sub>[Sr(H<sub>2</sub>O)<sub>6</sub>]PO<sub>4</sub>

Kristallsystem	trigonal
Raumgruppe	P31c (Nr. 159)
a [pm]	772,9(1)
c [pm]	1268,3(2)
Zellvolumen [10 <sup>6</sup> pm <sup>3</sup> ]	656,3(2)
Anzahl der Formeleinheiten, Z	3
Dichte (ber.) [g/cm <sup>3</sup> ]	2,048
Kristallfarbe	farblos
Meßgerät	IPDS (STOE&CIE, Darmstadt)
Scan-Modus	θ-Intervall: 2° (100 Bilder)
Meßtemperatur [K]	170
μ-(MoKα) [mm <sup>-1</sup> ]	4,315
F(000)	408
Kristallgröße [mm <sup>3</sup> ]	0,25 x 0,30 x 0,25
θ-Bereich zur Datensammlung [°]	3,0 - 25,0
Indexbereich h <sub>min</sub> , h <sub>max</sub> , k <sub>min</sub> , k <sub>max</sub> , l <sub>min</sub> , l <sub>max</sub>	-8, 8, -9, 9, -14, 14
Anzahl der gemessenen Reflexe	4396
Absorptionskorrektur	numerisch
min/max Transmissionskoeffizient	0,066 / 0,847
Extinktionskoeffizient	0,056(7)
Unabhängige Reflexe	744
R <sub>int</sub>	0,0607(5)
Verwendete Programmsysteme	X-Red [44], X-Shape [45] SHELXS-97 [49], SHELXL-97 [50]
Strukturverfeinerung	2Full-matrix“-Least-Squares an F <sup>2</sup>
Daten / Parameter	775 / 81
Goodness-of-fit	0,936
Flack-X-Parameter	-0,02(2)
R-Werte [I>2s(I)]	R1 = 0,0280, wR2 = 0,0691
R-Werte (alle Daten)	R1 = 0,0296, wR2 = 0,0699
Größe / kleinste Restelektronendichte[e/10 <sup>6</sup> pm <sup>3</sup> ]	0,509 / -0,191 (nahe Sr)

gestapelt (Abb. 8.2). Das Phosphat-Ion weist die für einen PO<sub>4</sub><sup>3-</sup>-Tetraeder typischen P-O-Bindungslängen von 153,5(3)-155,8(4) pm und O-P-O-Bindungswinkel von 108,4(1)-110,5(1)° auf [109]. Die maximale Abweichung vom Tetraederwinkel beträgt 1,2(1)°. Das P-Atom liegt auf eine spezielle Lage, so daß eine dreizählige Achse durch P und O5 verläuft (Abb. 8.3).



**Abb. 8.1** Darstellung der Kristallstruktur von NH<sub>4</sub>[Sr(H<sub>2</sub>O)<sub>6</sub>]PO<sub>4</sub> entlang [100] kleine weisse Kugeln: H-Atome; kleine rote Kugeln: O-Atome; gelbe Kugeln: Sr-Atome; grüne Tetraeder; PO<sub>4</sub><sup>3-</sup>-Anionen, blaue Tetraeder; NH<sub>4</sub><sup>+</sup>-Ionen.



**Abb. 8.2** Projektion der Kristallstruktur von NH<sub>4</sub>[Sr(H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>)<sub>6</sub>]PO<sub>4</sub> entlang [001]

Das PO<sub>4</sub><sup>3-</sup>-Ion (O5, 3 x O6) ist von sechs [Sr(H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>)<sub>6</sub>]<sup>2+</sup>-Baueinheiten umgeben und bildet zahlreiche Wasserstoffbrücken zu den Sauerstoffatomen (O1, O2 und O3, O4) der H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>-Moleküle (Abb. 8.3 und Tab. 8-4).

Die Strontiumionen werden von zwölf Sauerstoffatomen (3 x O1, 3 x O2, 3 x O3 und 3 x O4) koordiniert, die von sechs Wasserstoffperoxidmolekülen (O1, O2 und O3, O4) stammen (Abb. 8.4). Diese sechs Wasserstoffperoxid-Moleküle koordinieren somit in „side on“-Stellung an das Sr<sup>2+</sup>-Ion. Die Sr-O-Bindungslängen liegen im Bereich von 262,8(3)-266,8(3) pm, die vergleichbar mit jenen in anderen Strontiumverbindungen sind [109]. Die O-Sr-O-Winkel liegen im Bereich zwischen 66,8(1)-113,6(9)° (Tab. 8-4). Das [Sr(H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>)<sub>6</sub>]<sup>2+</sup>-Koordinationspolyeder ist von sechs PO<sub>4</sub><sup>3-</sup>-Ionen und drei NH<sub>4</sub><sup>+</sup>-Ionen umgeben und bildet mit diesen Wasserstoffbrücken aus (Abb. 8.4).

**Tabelle 8-2** Atomkoordinaten und äquivalente Auslenkungsparameter (10<sup>-4</sup> pm<sup>2</sup>) für  
NH<sub>4</sub>[Sr(H<sub>2</sub>O)<sub>6</sub>]PO<sub>4</sub>

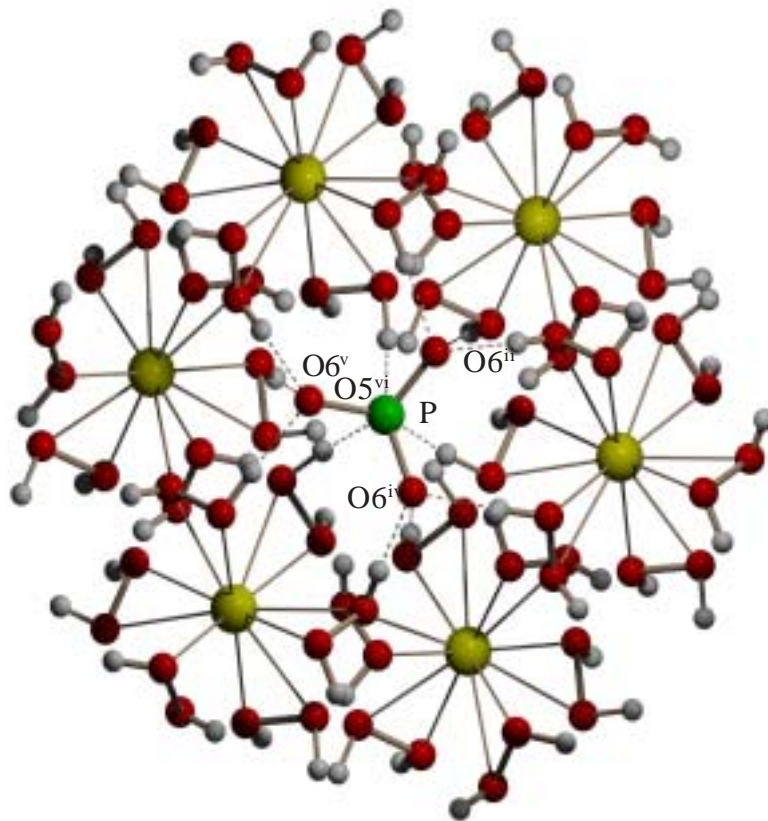
Atom	x	y	z	U <sub>eq</sub>
Sr	0,333333	0,66667	0,48749(4)	0,0131(2)
O1	0,5639(5)	0,5368(5)	0,5687(2)	0,0213(6)
O2	0,0853(5)	0,5885(4)	0,6498(2)	0,0217(7)
O3	0,2577(5)	0,3197(4)	0,4111(2)	0,0201(7)
O4	0,6279(5)	0,7502(5)	0,3559(2)	0,0216(7)
O5	0	0	0,5099(3)	0,0139(9)
O6	0,2176(4)	0,1083(4)	0,3291(2)	0,0144(6)
P	0	0	0,6327(1)	0,0105(4)
N	0,33333	0,66667	0,8647(9)	0,032(1)
H1	0,381(10)	0,050(10)	0,604(4)	0,031(14)
H2	0,011(9)	0,655(8)	0,655(4)	0,027(14)
H3	0,158(11)	0,185(12)	0,454(6)	0,081(15)
H4	0,678(11)	0,802(14)	0,296(7)	0,068(20)
H7	0,801(16)	0,447(17)	0,404(9)	0,083(21)
H71	0,3333	0,6667	0,830(15)	0,067(31)

**Tabelle 8-3** Anisotrope Auslenkungsparameter (10<sup>-4</sup> pm<sup>2</sup>) für NH<sub>4</sub>[Sr(H<sub>2</sub>O)<sub>6</sub>]PO<sub>4</sub>

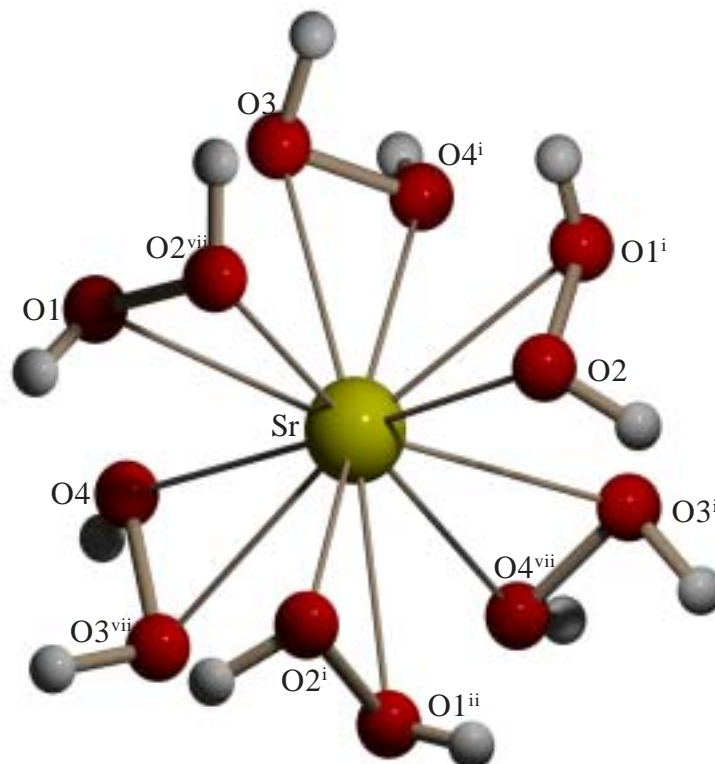
Atom	U <sub>11</sub>	U <sub>22</sub>	U <sub>33</sub>	U <sub>13</sub>	U <sub>23</sub>	U <sub>12</sub>
Sr	0,0117(2)	0,0117(2)	0,0157(3)	0	0	0,0059(1)
O1	0,012(2)	0,022(2)	0,024(1)	-0,0001(9)	-0,0014(11)	0,005(1)
O2	0,019(2)	0,019(2)	0,031(2)	-0,006(1)	-0,002(1)	0,012(1)
O3	0,021(2)	0,018(2)	0,019(1)	0,002(1)	-0,002(1)	0,008(1)
O4	0,021(2)	0,019(2)	0,0176(1)	0,001(1)	0,004(1)	0,005(1)
O5	0,015(2)	0,015(2)	0,011(2)	0	0	0,008(0)
O6	0,012(1)	0,013(1)	0,017(1)	-0,001(1)	-0,002(1)	0,005(1)
P	0,019(5)	0,019(5)	0,0119(7)	0	0	0,0049(3)
N	0,032(2)	0,032(2)	0,034(1)	0	0	0,016(2)

**Tab. 8-4** Bindungslängen [pm] und -winkel [°] der H-Brücken in NH<sub>4</sub>[Sr(H<sub>2</sub>O)<sub>6</sub>]PO<sub>4</sub>

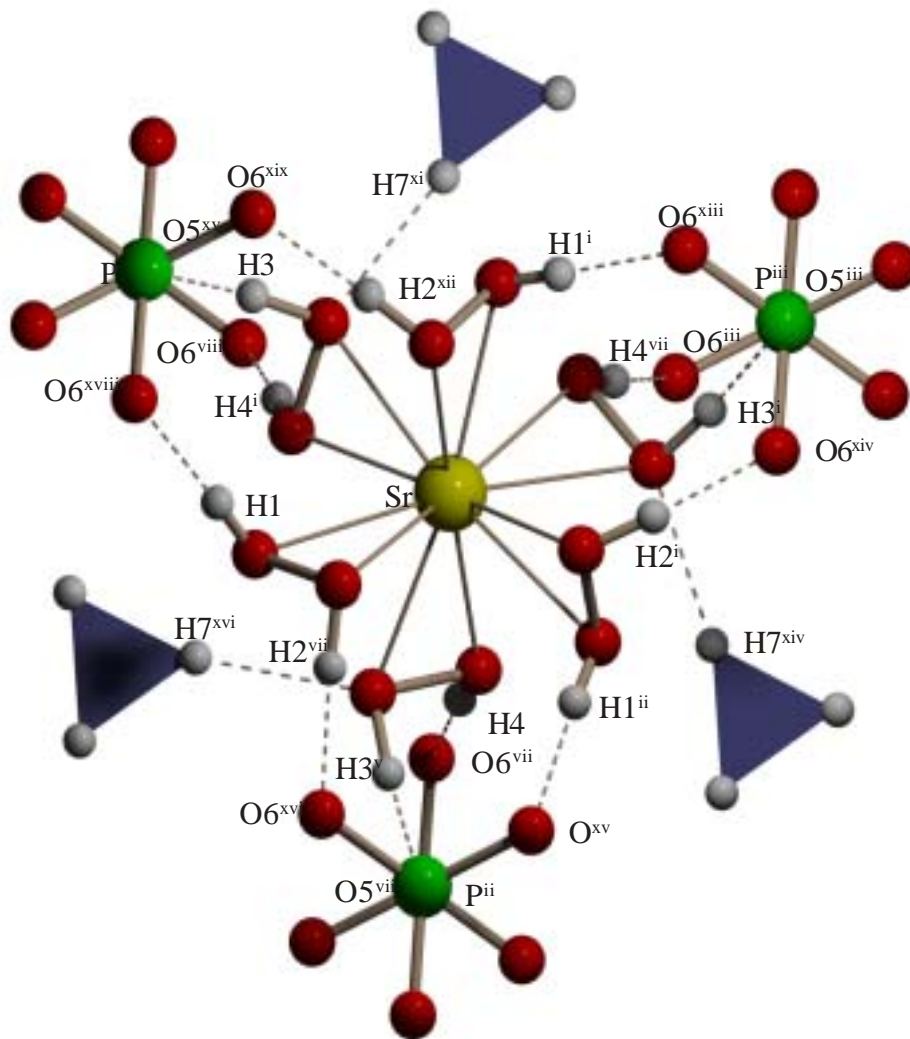
O1 ... O6	262,2(3)	<O1 - H1 ... O6	176,7(5)
O2 ... O6	261,5(2)	<O2 - H2 ... O6	176,4(2)
O3 ... O5	259,6(1)	<O3 - H3 ... O5	174,2(6)
O4 ... O6	261,2(3)	<O4 - H4 ... O6	175,8(5)
N ... O3	325,7(4)	<N - H7 ... O3	151,1(5)
N ... O2	328,4(2)	<N - H71 ... O2	150,4(8)



**Abb. 8.3** Umgebung des  $\text{PO}_4^{3-}$ -Ions in der Kristallstruktur von  $\text{NH}_4[\text{Sr}(\text{H}_2\text{O}_2)_6]\text{PO}_4$



**Abb. 8.4** Umgebung des  $\text{Sr}^{2+}$ -Ions in der Kristallstruktur von  $\text{NH}_4[\text{Sr}(\text{H}_2\text{O}_2)_6]\text{PO}_4$



**Abb. 8.5** Umgebung des  $[\text{Sr}(\text{H}_2\text{O}_2)_6]^{2+}$ -Ions in der Kristallstruktur von  $\text{NH}_4[\text{Sr}(\text{H}_2\text{O}_2)_6]\text{PO}_4$

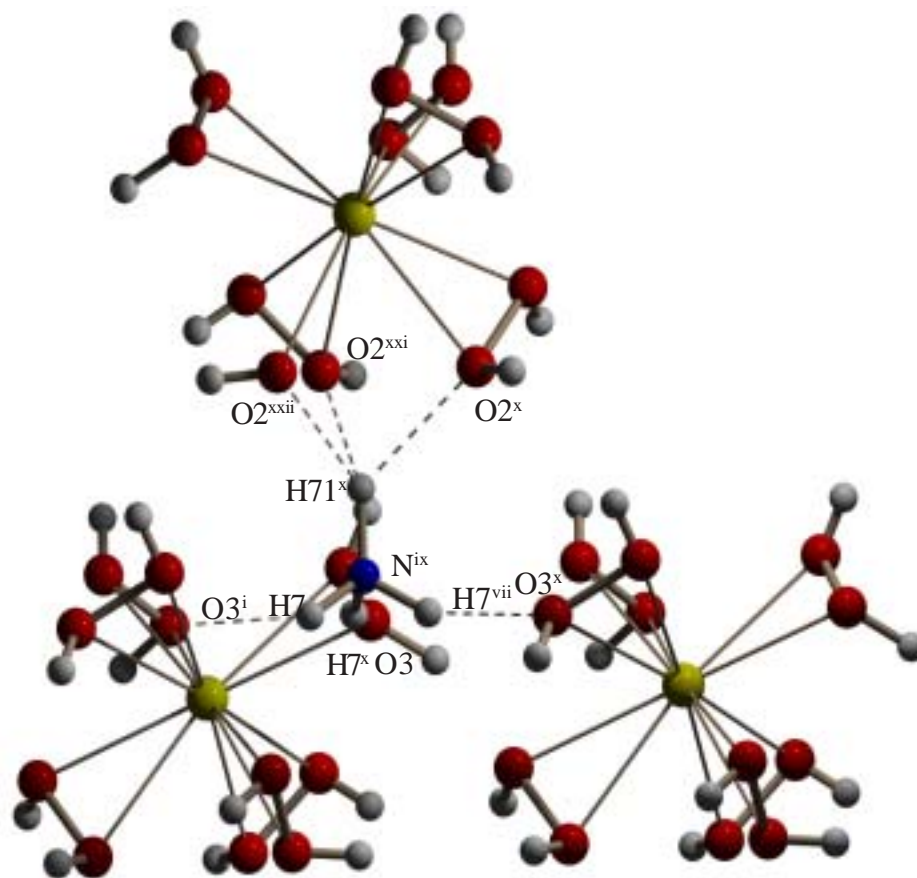
Innerhalb des  $\text{NH}_4^+$ -Ions findet man N-H-Bindungsängen von 109,1-117,3(4) pm; die H-N-H-Winkel betragen 100,3(2)-117,5(6)°. Die maximale Abweichung vom Tetraederwinkel beträgt 8,3(1)°. Die tetraedrische H-Anordnung um Stickstoffatom ist deutlich verzerrt. Das N-Atom liegt auf einer speziellen Lage, so daß eine dreizählige Achse durch N und H71 verläuft (Abb. 8.6). Das Ammonium-Ion ist von drei  $[\text{Sr}(\text{H}_2\text{O}_2)_6]^{2+}$ -Polyedern umgeben und bildet über die Protonen H7 und H71 sechs Wasserstoffbrücken mit Wasserstoffperoxid-Molekülen (O2 und O3) des  $[\text{Sr}(\text{H}_2\text{O}_2)_6]^{2+}$ -Polyeders aus (Abb. 5.6 und Tab. 8-4). Das N...O-Bindungsängen liegen dabei zwischen 325,7(4)-328,4(2) pm und haben N-H...O-Winkel zwischen 150,4(8)° bzw. 151,1(4)° (Abb. 8.1 und Tab. 8-4), die vergleichbar mit jenen in anderen Ammoniumverbindungen sind [110]. Die andere Wasserstoffbrücken befinden sich sowohl zwischen den Sauerstoffatomen der Wasserstoffperoxidmoleküle (O1, O2 und O3, O4), die als Donator wirken und den Sauerstoffatomen des Phosphat-Ions (O5, O6), die als Akzeptoren wirken

**Tabelle 8-5** Bindungslängen [pm] und -winkel [°] in NH<sub>4</sub>[Sr(H<sub>2</sub>O)<sub>6</sub>]PO<sub>4</sub>

Sr - O3 <sup>i</sup>	262,8(3)	Sr - O4 <sup>i</sup>	263,0(3)	Sr - O1	265,3(3)
Sr - O3 <sup>ii</sup>	262,8(3)	Sr - O4	263,0(3)	Sr - O2	266,8(2)
Sr - O3	262,8(3)	Sr - O1 <sup>ii</sup>	265,3(3)	Sr - O2 <sup>i</sup>	266,8(2)
Sr - O4 <sup>ii</sup>	263,0(3)	Sr - O1 <sup>i</sup>	265,3(3)	Sr - O2 <sup>ii</sup>	266,8(2)
<O3 <sup>i</sup> - Sr - O3 <sup>ii</sup>	107,2(7)	<O3 <sup>i</sup> - Sr - O4 <sup>i</sup>	74,9(1)		
<O3 <sup>i</sup> - Sr - O3	107,2(7)	<O3 <sup>ii</sup> - Sr - O1 <sup>ii</sup>	66,8(1)		
<O3 <sup>ii</sup> - Sr - O4 <sup>ii</sup>	74,9(1)	<O4 <sup>ii</sup> - Sr - O1 <sup>ii</sup>	71,1(1)		
<O3 - Sr - O4 <sup>ii</sup>	113,6(9)	<O4 <sup>ii</sup> - Sr - O1 <sup>i</sup>	99,3(1)		
<O4 <sup>ii</sup> - Sr - O4 <sup>i</sup>	84,1(1)	<O1 <sup>ii</sup> - Sr - O1 <sup>i</sup>	105,9(1)		
<i>PO<sub>4</sub><sup>3-</sup> - Ion</i>					
P - O6 <sup>iii</sup>	57,2(7)	<H7 <sup>i</sup> - N - H7	117,5(4)		
P - O6 <sup>iv</sup>	109,1(3)	<H7 <sup>iii</sup> - N - H7	100,3(5)		
P - O6 <sup>v</sup>	109,1(3)				
P - O5 <sup>vi</sup>	109,1(3)				
<i>NH<sub>4</sub><sup>+</sup> - Ion</i>					
N - H7 <sup>i</sup>	153,5(3)	<O6 <sup>iii</sup> - P - O6 <sup>iv</sup>	110,5(1)		
N - H7	153,5(3)	<O6 <sup>iii</sup> - P - O6 <sup>v</sup>	110,5(1)		
N - H7 <sup>iii</sup>	153,5(3)	<O6 <sup>iii</sup> - P - O5 <sup>vi</sup>	108,4(1)		
N - H7 <sup>v</sup>	155,7(4)	<O6 <sup>iv</sup> - P - O5 <sup>vi</sup>	108,4(1)		
<i>H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>-Moleküle</i>					
O1 - O2 <sup>ii</sup>	147,6(4)	<H1 - O1 - O2 <sup>ii</sup>	98,4(5)		
H1 - O1	86,5(3)	<H2 - O2 <sup>ii</sup> - O1	102,2(4)		
H2 - O2 <sup>ii</sup>	94,5(2)				
O3 - O4 <sup>i</sup>	147,4(4)	<H3 - O3 - O4 <sup>i</sup>	103,7(6)		
H3 - O3	107,9(2)	<H4 - O4 <sup>i</sup> - O3	97,2(7)		
H4 - O4 <sup>i</sup>	85,0(8)				

Symmetrieoperationen für äquivalente Atome: i) -x+y, -x+1, z; ii) -x+1, x-y+1, z; iii) x, y, z+1; iv) -x+y, -x, z+1; v) -y, x-y, z+1; vi) x, y-1, z; vii) -y+1, x-y+1, z; viii) -x+y+1, -x+1, z+1; ix) y, x, z; x) -y+1, x-y, z; xi) y, x, z+1/2; xii) -x+y, -x, z+1/2; xiii) x-y, -y, z+3/2; xiv) y, x, -z+3/2; xv) x-1, -x+y+1, z+1/2; xvi) -x+y+1, x-y, z+1/2; xvii) x, -x+y+1, z+1/2; xviii) y+1, x, z+3/2; xix) y, x, z-1/2; xx) y, x, z-1/2; xxi) x-y+1, -y+1, z-1/2; xxii) -x+1, -x+y, z-1/2.

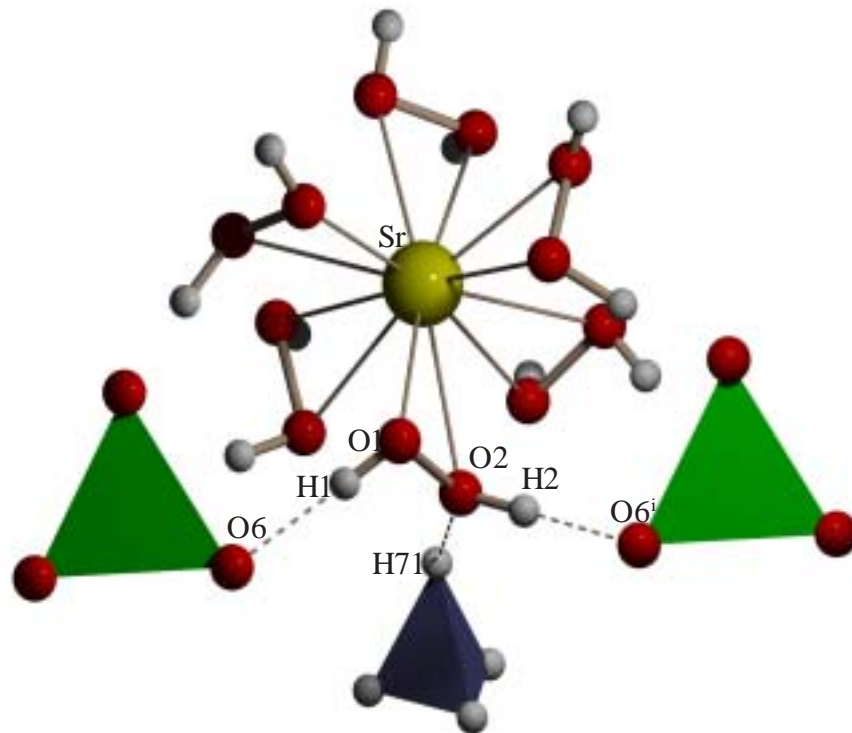




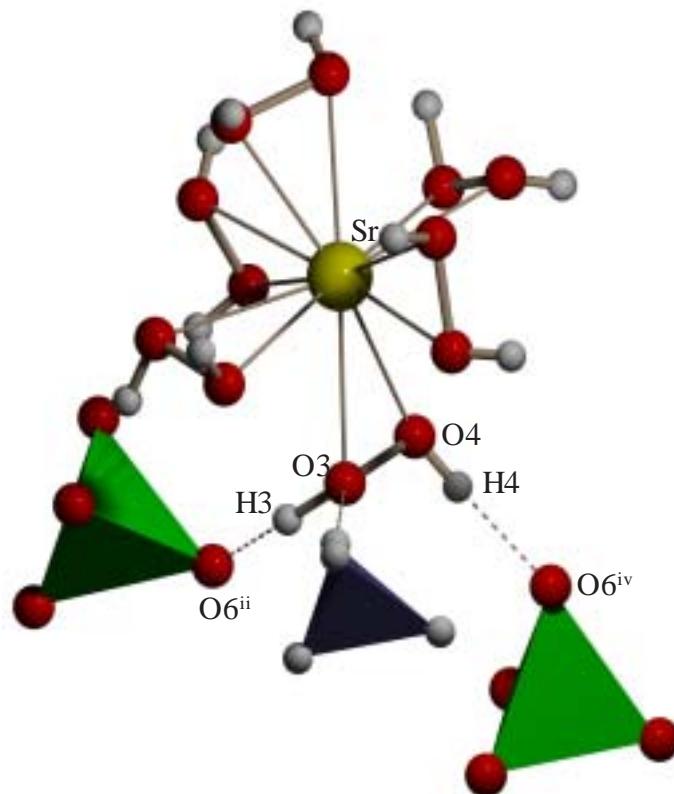
**Abb. 8.6** Umgebung des NH<sub>4</sub><sup>+</sup>-Ions in der Kristallstruktur von NH<sub>4</sub>[Sr(H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>)<sub>6</sub>]PO<sub>4</sub>

Diese Wasserstoffbrücken verbinden Kationen und Anionen zusätzlich miteinander (Abb. 8.1 und Abb. 8.2). Die O··O-Donor-Akzeptor-Abstände betragen 261,2(3)-262,2(3) pm und die O-H··O-Winkel von 174,2(6)-176,7(5)° stimmen gut mit denen in Wasserstoffperoxidhaltigen-Verbindungen [8-12] überein. In der Struktur findet man zwei kristallographisch unterschiedbare Wasserstoffperoxidmoleküle (O1, O2 und O3, O4). Sie vervollständigen die Koordinationssphäre der Sr<sup>2+</sup>-Ionen und verbinden die Schichten in der Kristallstruktur über Wasserstoffbrücken entlang [001] miteinander. Das erste Wasserstoffperoxid-Molekül (O1, O2) hat Kontakt zu einem Strontiumkation und ist von zwei Phosphat-Anionen und von einem Ammonium-Ion umgeben mit denen es N-H··O-Brücken ausbildet (Abb. 8.7 und Tab. 8-4). Das Sauerstoffatom O1 dieses H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>-Moleküls ist dreifach und das andere Sauerstoffatom O2 vierfach koordiniert. Der O-O-Abstand beträgt 147,6(4) pm und die H-O-O-Winkel betragen 98,4(5)° (< H1-O1-O2) bzw. 102,2(4)° (< H2-O2-O1).

Das zweite Wasserstoffperoxidmolekül (O3, O4) hat ebenfalls Kontakt zu einem Sr<sup>2+</sup>-Ion und ist ebenso von zwei Phosphat-Anionen und einem Ammonium-Ion umgeben (Abb. 8.8). Der O-O-Abstand beträgt 147,3(4) pm und die H-O-O-Winkel liegen im Bereich zwischen 97,2(6)° (< H4-O4-O3) bzw. 103,7(4)° (< H3-O3-O4).



**Abb. 8.7** Umgebung des  $\text{H}_2\text{O}_2(1)$ -Moleküls in der Kristallstruktur von  $\text{NH}_4[\text{Sr}(\text{H}_2\text{O}_2)_6]\text{PO}_4$



**Abb. 8.8** Umgebung des  $\text{H}_2\text{O}_2(2)$ -Moleküls in der Kristallstruktur von  $\text{NH}_4[\text{Sr}(\text{H}_2\text{O}_2)_6]\text{PO}_4$

## 9 Strukturelle Betrachtungen über Peroxoverbindungen

### 9.1 Hydrogenperoxocarbonate und Peroxocarbonate

#### 9.1.1 Bindungslängen

Im Idealfall treten im  $\text{CO}_3^{2-}$ -Anion drei identische C-O-Abstände sowie ein O-C-O-Winkel von  $120^\circ$  auf. Solche idealen Bindungsverhältnisse kommen jedoch in der Regel in Carbonat-Strukturen nicht vor. Unterschiedliche C-O-Bindungslängen und O-C-O-Winkel sind durch vielen Kristallstrukturuntersuchungen belegt. Die Werte für C-O-Bindungslängen liegen im Bereich von 125 und 131 pm [111]. Berechnet man für jedes  $\text{CO}_3^{2-}$ -Anion einen gemittelten C-O-Abstand, so erhält man einen für alle bisher strukturell untersuchten Carbonate einen annähernd konstanten Wert, welcher 1981 von ZEMANN [111] zu 128,4(4) pm bestimmt wurde. Aufgrund der seitdem in größerer Anzahl strukturell aufgeklärten Carbonate wurde dieser Wert von CIRPUS zu 128,46(3) pm für Carbonat-Ionen und zu 128,56(8) pm für  $\text{CO}_3^{2-}$ -Gruppen in Hydrogencarbonaten korrigiert [112].

Hydrogenperoxocarbonat-Ionen wurden kristallstrukturanalytisch erstmals in  $\text{KH}(\text{O}_2)\text{CO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}_2$  nachgewiesen [23-25]. Diese Anionen lassen sich formal durch Ersatz der OH-Gruppe in einem Hydrogencarbonat-Ion durch eine OOH-Gruppe ableiten (Abb. 9.1.1). Das C-Atom wird annähernd trigonal-planar von drei Sauerstoffatomen umgeben. Die C-O-Bindungslängen liegen im Bereich von 122,9(2)-138,1(2) pm für Kaliumhydrogenperoxocarbonat und im Bereich von 120,9(3)-141,2(3) pm für Rubidiumhydrogenperoxocarbonat (Tab. 3.1-1) [23-25]. Die größeren C-O3-Bindungslängen mit 138,1(2) pm und 141,2(3) pm im Vergleich zum Mittelwert des C-O-Abstands (128,4 pm) nach ZEMANN ( $d(\text{C-O})=128,6$  pm für Kalium- bzw. 129,4 pm für Rubidiumhydrogenperoxocarbonat) sind auf die Beteiligung dieses Sauerstoffatoms an der Hydrogenperoxogruppen (O3-O4) zurückzuführen. Der Abstand O3-O4 ist mit 145,7(2) bzw. 145,7(3) pm vergleichbar mit dem in anderen Peroxosäuren (Abb. 9.1.1).

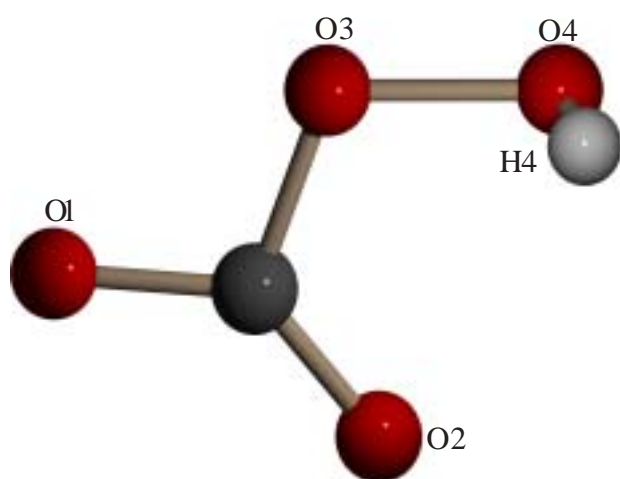


Abb. 9.1.1 Hydrogenperoxocarbonat-Ion

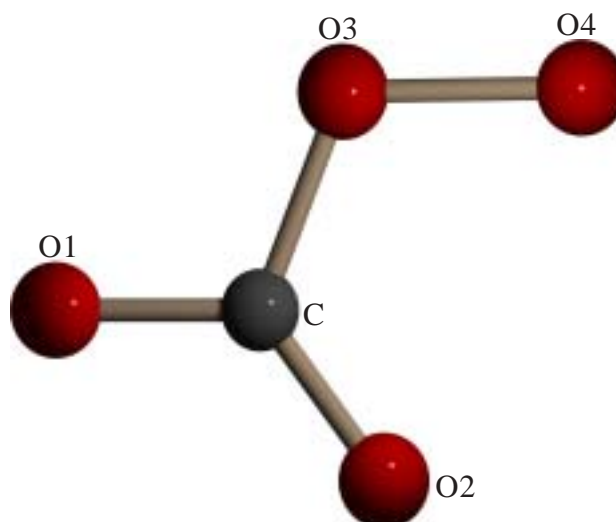


Abb. 9.1.2 Peroxocarbonat-Ion

[16-17]. In Cäsiummagnesiumperoxocarbonat-dihydrat-diperoxohydrat (s. Kap. 4) wurde erstmals durch Röntgenstrukturanalyse ein Peroxocarbonat-Ion,  $[(O_2)CO_2]^{2-}$ , nachgewiesen. Das C-Atom ist nahezu trigonal-planar von O1, O2, O3 umgeben mit C-O-Bindungslängen zwischen 124,9(5)-136,5(5) pm (Abb.9.1.2 und Tab. 9.1-1). Der größere Bindungsabstand (C-O3 mit 136,5(5) pm) im Vergleich zum Mittelwert des C-O-Abstands (128,4 pm) nach ZEMANN (für Cäsiumperoxocarbonat mit 128,5 pm) ist auf die Beteiligung des Sauerstoffatoms an der Peroxogruppe (O3-O4) zurückzuführen.

**Tabelle 9.1-1** Vergleich der Bindungslängen [pm] und -winkel [°] der  $[(O_2)CO_2]^{2-}$ -Ionen der bisher strukturell bekannten Peroxocarbonate bzw. Hydrogenperoxocarbonaten

*$KH(O_2)CO_2 \cdot H_2O_2$*

C - O1	122,9(2)	∠ O1 - C - O2	129,6(2)
C - O2	124,8(2)	∠ O1 - C - O3	120,0(2)
C - O3	138,1(2)	∠ O2 - C - O3	110,4(2)
O3 - O4	145,7(2)	∠ O4 - O3 - C	111,9(1)
O4 - H4	95,0(8)	∠ H4 - O4 - O3	87,1(5)

*$RbH(O_2)CO_2 \cdot 0,5 H_2O_2$*

C - O1	120,9(3)	∠ O1 - C - O2	131,5(2)
C - O2	125,9(3)	∠ O1 - C - O3	121,1(2)
C - O3	141,2(3)	∠ O2 - C - O3	107,4(2)
O4 - O3 <sup>vii</sup>	145,7(3)	∠ O4 - O3 - C	111,8(2)
O4 - H4	82,1(3)	∠ H4 - O4 - O3	98,0(3)

*$Cs_2[Mg[(O_2)CO_2]_2(H_2O)_2] \cdot 2 H_2O_2$*

C - O1	124,9(5)	∠ O1 - C - O2	127,6(4)
C - O2	125,9(5)	∠ O1 - C - O3	120,5(3)
C - O3	136,5(5)	∠ O2 - C - O3	111,9(3)
O3 - O4	147,5(4)	∠ O4 - O3 - C	112,7(2)

### 9.1.2 Bindungswinkel

Sind die C-O-Bindungslängen in den  $\text{CO}_3^{2-}$ -Gruppen unterschiedlich lang, tritt eine Abweichung der eingeschlossenen Bindungswinkel vom Idealwert  $120^\circ$  auf. Abweichungen des C-Atoms aus der durch die O-Atome festgelegten Ebene sind nur in seltenen Fällen größer als 2 pm (vgl. dazu [111]). Zusammenhänge zwischen auftretenden Bindungslängen und -winkeln sind kürzlich von CIRPUS untersucht worden [112].

Eine genaue Analyse solcher Zusammenhänge erfordert sicherlich die Berücksichtigung der näheren Umgebung der jeweils betrachteten  $\text{CO}_3^{2-}$ -Gruppe. Aufgrund der Komplexität der Verhältnisse erscheint es jedoch fraglich, ob mit vertretbarem Aufwand allgemeingültige Regeln aufgestellt werden können. Empirische Regeln unter Zugrundelegung eines stark vereinfachten Modells aufzustellen, erschienen aussichtsreicher.

Dabei wurde auch empirisch die Abhängigkeit der Bindungswinkel von den C-O-Bindungslängen untersucht, mit dem Ergebnis, daß eine Verkürzung des C-O1-Abstandes eine Verkleinerung des gegenüberliegenden O2-C-O3-Winkels bedingt und umgekehrt.

Betrachtet man jetzt die O-C-O-Winkel bei Hydrogenperoxocarbonaten und Peroxocarbonaten, so liegen beim  $\text{H}(\text{O}_2)\text{CO}_2^{2-}$ -Ion die O-C-O-Bindungswinkel im Bereich von  $110,4(2)^\circ$ - $129,6(2)^\circ$  für die Kalium-, von  $107,4(2)^\circ$ - $131,5(2)^\circ$  für die Rubidium- und von  $111,9(3)^\circ$ - $127,6(4)^\circ$  für die Cäsium-Verbindung [23-25] (s. Kap. 5). Das C-Atom befindet sich im Rahmen der Meßgenauigkeit in der durch O1, O2 und O3 aufgespannten Ebene. Das Sauerstoffatom O4 der Peroxogruppe ist um  $15,3(2)$  pm für Kalium-,  $18,4(4)$  pm für Rubidiumhydrogenperoxid und  $16,7(2)$  pm für Cäsiummagnesiumperoxid aus dieser Ebene ausgelenkt. Der C-O3-O4-Winkel am O3 entspricht mit  $111,8(2)^\circ$  für Kalium- bzw.  $111,9(1)^\circ$  für Rubidiumhydrogenperoxocarbonat und  $112,7(2)^\circ$  für Cäsium-magnesiumperoxocarbonat annähernd einem Tetraederwinkel (Tab. 9.1-1, Abb. 9.1.1 und Abb. 9.1.2).

Die Abweichung der C-O3-Bindungslänge (mit  $138,1(2)$  pm für Kalium- bzw.  $141,2(3)$  pm für Rubidiumhydrogenperoxocarbonat) ist aufgrund der Beteiligung des Sauerstoffatoms O3 an der Hydrogenperoxogruppe erklärbar und führt zu einer Vergrößerung des gegenüberliegenden O1-C-O2-Winkels auf  $129,6(2)^\circ$  bzw.  $131,5(2)^\circ$  für Kalium- bzw. Rubidiumhydrogenperoxocarbonat.

Der gleiche Effekt tritt auch beim Peroxocarbonat-Ion auf. Für das  $(\text{O}_2)\text{CO}_2^{2-}$ -Anion findet man ebenfalls, daß eine Verlängerung des C-O3-Abstands (wegen der Beteiligung des Sauerstoffatoms O3 an der Peroxogruppe) eine Vergrößerung des gegenüberliegenden O2-C-O3-Winkels bedingt.

## 9.2 Das Hydrogenperoxid-Ion, $\text{HOO}^-$

Nach den Ergebnissen in dieser Arbeit kann Wasserstoffperoxid durch sukzessiven Austausch seiner beiden Protonen gegen z.B. Metallkationen neben den hinlänglich bekannten Peroxiden auch Monohydrogenperoxide bilden. So lassen sich durch Umsetzung von Alkalimetallen, Alkalimetallhydroxiden,

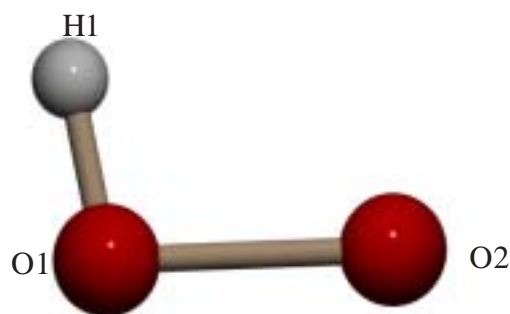


Abb. 9.2.1 Das Hydrogenperoxid-Ion

Tab. 9.2-1 Bindungslängen [pm] und -winkel [°] des  $\text{HOO}^-$ -Ions in den untersuchten Hydrogenperoxiden

<i>NaOOH · 0,5 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> · 2 H<sub>2</sub>O</i>			
O11 - O12	149,2(1)	∠ H11 - O11 - O12	99,3(10)
O11 - H11	92,6(1)		
O21 - O22	149,9(1)	∠ H21 - O21 - O22	102,1(11)
O21 - H21	79,1(1)		
<i>KOOH · 1,5 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub></i>			
O3 - O4	149,8(1)	∠ H3 - O3 - O4	98,9(6)
O3 - H3	88,2(1)		
<i>CsOOH · 2 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub></i>			
O3 - O4	148,8(5)	∠ H4 - O4 - O3	101,1(2)
O4 - H4	105,5(3)		

-methanolaten und -suboxiden mit hochkonzentrierter  $\text{H}_2\text{O}_2$ -Lösung bei  $-17$  bzw.  $-20^\circ\text{C}$  die entsprechenden Alkalimetallhydrogenperoxide darstellen (Tab.9.2-1). In der Kristallstruktur dieser Verbindungen findet man das Hydrogenperoxid-Ion. Der H-O-O-Winkel des Hydrogenperoxid-Ions liegt im Bereich von  $98,9(6)^\circ$  bis  $102,1(1)^\circ$ . Der O-O-Abstand ist mit  $148,8(5)$  bis  $149,9(1)$  pm ca.  $2,2$ - $3,1$  pm länger als der in festem  $\text{H}_2\text{O}_2$  [80-81]. Auffallend ist, daß das Proton an dasselbe Sauerstoffatom gebunden ist, welches an das Alkalimetall koordiniert.

Nach TT-Raman Untersuchungen liegt die Lage der Bande der  $\nu(\text{O-O})$  eine reziproke Abhängigkeit bezüglich des O-O-Abstandes vor.

## 10 Zusammenfassung

Das Ziel dieser Arbeit bestand darin, Peroxocarbonate, Hydrogenperoxide, Peroxide und Peroxohydrate darzustellen und ihre Kristallstruktur röntgenographisch aufzuklären. Dies gelang für folgende hier erstmals synthetisierte Verbindungen :

	Kristallsystem	a [pm]	b [pm]	c [pm]
	Raumgruppe	$\alpha$ [°]	$\beta$ [°]	$\gamma$ [°]
$\text{Cs}_2\{\text{Mg}[(\text{O}_2)\text{CO}_2]_2(\text{H}_2\text{O})_2\} \cdot 2\text{H}_2\text{O}_2$	monoklin C2/c (Nr. 15)	1499,8(2)	730,7(7) 114,8(17)	1316,2(2)
$\text{NaOOH} \cdot 0,5\text{H}_2\text{O}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	monoklin P2 <sub>1</sub> /n (Nr. 14)	653,9(12)	617,4(9) 94,4(2)	2068,1(4)
$\text{KOOH} \cdot 1,5\text{H}_2\text{O}_2$	orthorhombisch Pbcn (Nr. 60)	1294,5(19)	737,4(9)	882,3(10)
$\text{CsOOH} \cdot 2\text{H}_2\text{O}_2$	orthorhombisch Pnma (Nr. 62)	868,8(1)	726,9(1)	849,8(1)
$\text{Rb}_2\text{O}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}_2$	monoklin P2 <sub>1</sub> /c (Nr. 14)	816,2(10)	759,6(14) 103,7(15)	940,6(12)
$\text{NaOH} \cdot 2\text{H}_2\text{O}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	monoklin C2/c (Nr. 15)	1589,5(3)	695,9(1) 112,9(1)	628,6(1)
$\text{NH}_4[\text{Sr}(\text{H}_2\text{O}_2)_6]\text{PO}_4$	trigonale P31c (Nr. 159)	772,9(1)	1268,3(2)	656,3(2)

Mit der Strukturaufklärung von  $\text{Cs}_2\{\text{Mg}[(\text{O}_2)\text{CO}_2]_2(\text{H}_2\text{O})_2\} \cdot 2\text{H}_2\text{O}_2$  gelang der erstmalige röntgenographische Nachweis eines Peroxocarbonat-Ions. Die  $\text{Mg}^{2+}$ -Ionen sind oktaedrisch von Sauerstoffatomen umgeben, so daß ein  $\{\text{Mg}[(\text{O}_2)\text{CO}_2]_2(\text{H}_2\text{O})_2\}^{2-}$ -Anion gebildet wird. Die Sauerstoffatome im Peroxocarbonat-Ion umgeben nahezu trigonal-planar das Kohlenstoffatom mit C-O-Bindungslängen



von 124,9(5)-136,5(5) pm und Winkeln O-C-O von 111,9(3)-127,6(4)°. Die Aufweitung des C-O3-Abstandes ist auf die Beteiligung von O3 an der Peroxogruppe (O3-O4) zurückzuführen. Das C-Atom liegt im Rahmen der Meßgenauigkeit in der durch O1, O2 und O3 aufgespannten Ebene. Der O3-O4-Abstand ist mit 147,5 (4) pm vergleichbar mit jenem in festem H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>. Das Peroxocarbonat-Ion koordiniert zweizählig an das Mg<sup>2+</sup>-Ion. In der Struktur sind die Mg<sup>2+</sup>-Ionen nach dem Motiv einer kubisch dichtesten Packung angeordnet.

Mit der Strukturaufklärung von NaOOH · 0,5 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> · 2H<sub>2</sub>O, KOOH · 1,5 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> und CsOOH · 2H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> konnten erstmals Hydrogenperoxide nachgewiesen und damit die Existenz eines HOO<sup>-</sup>-Ions gesichert werden. Die H-O-O-Winkel der Hydrogenperoxid-Ionen liegen zwischen 98,9(6) und 102,1(11)°. Die O-O-Abstände sind mit 149,3(1) bis 149,9(2) pm länger als die in festem H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>. Auffallend ist, daß die Protonen an die selben Sauerstoffatome gebunden sind, die auch an die Na<sup>+</sup>-, K<sup>+</sup>- bzw. Cs<sup>+</sup>-Ionen koordinieren. In NaOOH · 0,5 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> · 2H<sub>2</sub>O liegen zwei kristallographisch unterscheidbare Na<sup>+</sup>-Ionen vor. Auffallende Strukturmerkmale in dieser Verbindung sind ecken- und kantenverknüpfte [NaO<sub>6</sub>]-Oktaeder. Zwei [Na(1)O<sub>6</sub>]-Oktaeder sind über ein Wassermolekül eckenverknüpft. Die [Na(1)O<sub>6</sub>]- und [Na(2)O<sub>6</sub>]-Oktaeder werden über zwei Wassermoleküle miteinander kantenverknüpft. Für die Verknüpfung zweier [Na(2)O<sub>6</sub>]-Oktaeder finden sich zwei unterschiedliche Möglichkeiten. Zum einen werden zwei [Na(2)O<sub>6</sub>]-Oktaeder über zwei gemeinsame Wassermoleküle verbunden, zum anderen findet man eine Verbrückung über zwei gemeinsame H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>-Moleküle.

In der Struktur von KOOH · 1,5 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> werden die [KO<sub>8</sub>]-Polyeder durch ein Hydrogenperoxid-Ion (O3) und ein Wasserstoffperoxid-Molekül (O2) kantenverknüpft. Das Koordinationspolyeder des Kaliums kann als ein zweifach überkapptes, stark verzerrtes quadratisches Antiprisma beschrieben werden. Im TT-Raman-Spektrum findet man zwei Banden. Die Bande bei 869,5 cm<sup>-1</sup> entspricht der ν(O-O) der H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>-Moleküle, die Bande bei 834,4cm<sup>-1</sup> kann der ν(O-O) des HOO<sup>-</sup>-Ions zugeordnet werden.

In der Struktur von CsOOH · 2H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> liegen zwei unterschiedliche Verknüpfungen von [CsO<sub>13</sub>]-Polyedern vor. Zum einen werden zwei [CsO<sub>13</sub>]-Polyeder über ein Sauerstoffatom O4 des HOO<sup>-</sup>-Ions entlang [100] eckenverknüpft, zum anderen findet eine Flächenverknüpfung über vier H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>-Moleküle entlang [100] statt.

Die Struktur von Rb<sub>2</sub>O<sub>2</sub> · 6 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> besteht aus dicht gepackten Schichten von [RbO<sub>11</sub>]-Polyedern. Auffallende Strukturmerkmale sind kanten- und flächenverknüpfte [RbO<sub>11</sub>]-Polyeder in einer Schicht. Einerseits werden kantenverknüpfende [RbO<sub>11</sub>]-Polyeder entlang [100] gefunden, andererseits eine Flächenverknüpfung der [RbO<sub>11</sub>]-Polyeder entlang [111]. Die Verknüpfung der Schichten untereinander erfolgt über H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>-Moleküle (O2, O5) und durch H-Brücken. Die TT-Raman-Spektren dieser Verbindung zeigen drei Banden, die den (O<sub>2</sub>)<sup>2-</sup>-Ionen (mit d(O-O) 140,7(7) pm) und den beiden kristallographisch unterschiedlichen H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>-Molekülen zuzuordnen sind.

$\text{NaOH} \cdot 2\text{H}_2\text{O}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  kristallisiert in einer Schichtstruktur. Die  $[\text{NaO}_6]$ -Polyeder sind über ein  $\text{OH}^-$ -Ion (O2) und zwei  $\text{H}_2\text{O}$ -Moleküle (2xO1) flächenverknüpft. Zwischen den Schichten befinden sich die  $\text{H}_2\text{O}_2$ -Moleküle. Das  $\text{OH}^-$ -Ion ist tetraedrisch von zwei Na und zwei  $\text{H}_2\text{O}_2$ -Molekülen (O3, O4) umgeben. Die ungewöhnliche  $\text{O}(\text{OH}^-) \cdots \text{O}(\text{H}_2\text{O}_2)$ -Brückenlänge ist mit einem Abstand von 334,1(6) pm zu lang für eine klassische H-Brückenbindung. Auch der O-H-O-Winkel von  $103,2(9)^\circ$  ist nicht typisch für eine „normale“ H-Brücke, aber vergleichbar mit jenem zu Hydroxid-Hydraten wie z.B.  $\alpha\text{-NaOH} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{KOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$  und  $\text{RbOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$ .

In  $\text{NH}_4[\text{Sr}(\text{H}_2\text{O}_2)_6]\text{PO}_4$  liegen  $[\text{Sr}(\text{H}_2\text{O}_2)_6]^{2+}$ -Kationen neben Ammonium- sowie Phosphat-Ionen vor. Die  $[\text{Sr}(\text{H}_2\text{O}_2)_6]^{2+}$ - und  $\text{NH}_4^+$ -Kationen sind entlang [011] gestapelt. Zwischen den komplexen  $[\text{Sr}(\text{H}_2\text{O}_2)_6]^{2+}$ - und  $\text{NH}_4^+$ -Ionen werden N-H $\cdots$ O-Brücken mit typischen Bindungslängen von 325,7(4) bzw. 328,4(2) pm ausgebildet. O-H $\cdots$ O-Brücken findet man zwischen  $[\text{Sr}(\text{H}_2\text{O}_2)_6]^{2+}$ - und  $\text{PO}_4^{3-}$ -Ionen. Die Donor-Akzeptor-Abstände liegen im Bereich von 259,6(1)-262,2(3) pm.

## 11 Literaturverzeichnis

- [1] A. Adam,  
*Habilitationsschrift*, Universität zu Köln, 1994.
- [2] V. Cirpus und A. Adam,  
*Z. Kristallogr.*, Suppl. Issue **9** (1995) 150.
- [3] Y. Q. Zheng und A. Adam,  
*Z. Kristallogr.*, **210** (1995) 447.
- [4] V. Cirpus und A. Adam,  
*Z. anorg. allg. Chem.* **621** (1995) 1197.
- [5] Y. Q. Zheng und A. Adam,  
*Z. Naturforsch.* **50b** (1995) 1185.
- [6] V. Cirpus und A. Adam,  
*25. GDCh-Hauptversammlung, Coll. Abstr.*, Münster (1995) 482.
- [7] V. Cirpus und A. Adam,  
*25. GDCh-Hauptversammlung, Coll. Abstr.*, Münster (1995) 483.
- [8] M. Wildner, C. L. Lengauer, A. Adam und E. Tillmanns,  
*4.th Europ. Powder Diffr. Conf., Epidic-4, Coll. Abstr.*, Münster (1995) 45.
- [9] M. Dahm und A. Adam,  
*Z. Kristallogr.*, Suppl. Issue **17** (2000) 142.
- [10] A. Adam, J. Wittrock und Y. Q. Zheng,  
*ADUC Chemiedototentagung, Coll. Abstr.*, **B17**, Hanover (1996).
- [11] V. Cirpus und A. Adam,  
*Z. Kristallogr.*, Suppl. Issue **11** (1996) 77.
- [12] V. Cirpus und A. Adam,  
*Z. anorg. allg. Chem.* **622** (1996) 2023.
- [13] A. Adam,  
*Z. Kristallogr.*, Suppl. Issue **12** (1997) 120.
- [14] M. Dahm und A. Adam,  
*Z. Kristallogr.*, Suppl. Issue **17** (2000) 131.
- [15] P. D. Jones und W. P. Griffith,  
*J. Chem. Soc., Dalton Trans.* (1977) 2526.
- [16] J. M. Adams und R. G. Pritchard,  
*Acta Crystallogr.*, **B33** (1977) 3650.
- [17] M. A. A. F. de C. T. Carrondo, W. P. Griffith, D. P. Jones und A. C. Skapski,  
*J. Chem. Soc., Dalton Trans.* (1977) 2323.
- [18] J. R. Partington und A. H. Fathallah,  
*J. Chem. Soc.*, London (1950) 1934. *J. Chem. Soc.*, London (1950) 1934.

- [19] S. Tantar,  
*Chem. Ber.* **32** (1899) 1544.
- [20] T. P. Firsova und A. N. Molodkina,  
*The chemistry of Peroxocompounds*, Moscow (1963) 119.
- [21] T. P. Firsova und A. Ya. Filatov,  
*Russ. J. Inorg. Chem.* **16** (1971) 1241.
- [22] T. P. Firsova und A. Ya. Filatov,  
*Izv. Akad. Nauk SSSR, Ser. Khim.* **8** (1968) 1714.
- [23] M. Mehta und A. Adam,  
*Angew. Chem.* **110** (1998) 1457.
- [24] M. Mehta und A. Adam,  
*Z. Kristallogr., Suppl. Issue* **15** (1998) 53.
- [25] M. Mehta und A. Adam,  
*Z. Kristallogr., Suppl. Issue* **15** (1998) 46.
- [26] E. Schöne,  
*Liebigs. Ann. Chem.* **193** (1878) 261.
- [27] J. Tafel,  
*Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **27** (1894) 2297.
- [28] P. Calvert,  
*Z. Phys. Chem.* **38** (1901) 513.
- [29] R. Wolffenstein und E. Peltner,  
*Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **41** (1908) 282.
- [30] J. D'Ans und W. Friederich,  
*Z. anorg. allg. Chem.* **73** (1912) 333.
- [31] D. C. Hrcir, R. D. Rogers und J. L. Atwood,  
*Z. Am. Chem. Soc.* **103** (1981) 4277.
- [32] A. B. P. Lever, G. A. Ozin und H. B. Gray,  
*Inorg. Chem.* **19** (1980) 1823
- [33] D. A. Summerville und R. D. Jones,  
*J. Chem. Educ.* **56** (1979) 157.
- [34] A. B. P. Lever und H. B. Gray,  
*Acc. Chem. Res.* **11** (1978) 348.
- [35] Organikum,  
15. Auflage, VEB Deutscher Verlag der Wissenschaften, Berlin 1976.
- [36] W. Staedel,  
*Z. Angew. Chem.* **15** (1902) 642.
- [37] H. Ahrle,  
*J. Prakt. Chem.* **79** (1909) 139.

- [38] J. D'Ans und W. Friederich,  
*Z. anorg. allg. Chem.* **73** (1912) 326.
- [39] O. Maas und W. H. Hatcher,  
*J. Am. Chem. Soc.* **42** (1920) 2548.
- [40] W. T. Foley und P. A. Giguere,  
*Can. J. Chem.* **29** (1951) 123.
- [41] P. A. Giguere,  
*Bull. Soc. Chim.* **720**, France (1954).
- [42] T. Kottke und D. Stalke,  
*J. Appl. Crystallogr.* **26** (1993) 615.
- [43] OPUS 2.0,  
Bruker Analytische Messtechnik GmbH, Karlsruhe 1991.
- [44] X-RED 1.08a, Stoe Data Reduction Programm,  
STOE & CIE GmbH, Darmstadt 1996.
- [45] X-SHAPE 1.02, Crystal Optimisation for Numerical Absorption Correction,  
STOE & CIE GmbH, Darmstadt 1997.
- [46] RECIPE,  
STOE & CIE GmbH, Darmstadt 1998.
- [47] TWIN,  
STOE & CIE GmbH, Darmstadt 1998.
- [48] G. Sheldrick,  
*Acta Crystallogr. A* **46** (1990) 467.
- [49] G. Sheldrick, SHELXL-93, Programm zur Kristallstrukturbestimmung,  
Universität Göttingen 1993.
- [50] G. Sheldrick, SHELXS-97, SHELXL-97, Programme zur Kristallstrukturbestimmung und  
-verfeinerung, Universität Göttingen 1997.
- [51] ABSENT,  
STOE & CIE GmbH, Darmstadt 1998.
- [52] G. Sheldrick, SHELXL-86, Programm zur Kristallstrukturbestimmung,  
Universität Göttingen 1986.
- [53] International Tables for X-Ray Crystallography, Vol. C,  
Kynoch Press, Birmingham 1974.
- [54] L. Farrugia, PLATON-98,  
University of Glasgow 1998.
- [55] E. Keller, SCHAKAL-92, Computer Program for the Graphic Representation of Molecular and  
Crystallographic Models, Universität Freiburg i. Br. 1992.
- [56] E. Dowty, ATOMS, Ver. 3.2, A Computer Program for Displaying Atomic Structures,  
Kingsport 1989.

- [57] V. Cirpus, STOP97, Programm zur Konvertierung von SCHAKAL-Dateien, Universität zu Köln 1998, unveröffentlicht.
- [58] POV-Ray™, Ver. 3.1d,  
Copyright by the POV-Ray-Team, 1997.
- [59] J. Wittrock und A. Adam,  
*Z. Kristallogr.*, Suppl. Issue **17** (2000) 193
- [60] L. C. de Coppet,  
*Ann. Chim. Physique* **25** (1872) 502.
- [61] A. E. Hill und F. W. Miller jr.,  
*J. Amer. Chem. Soc.* **49** (1937) 673.
- [62] A. Reisman,  
*Analyt. Chem.* **32** (1960) 1566.
- [63] L. Carbonnel,  
*Rev. Chim. Minerale* **1** (1964) 115.
- [64] W. G. Penney und G. B. B. M. Sutherland,  
*J. Chem. Phys.* **2** (1934) 492.
- [65] W. G. Penney und G. B. B. M. Sutherland,  
*Trans. Faraday Soc.* **30** (1934) 898.
- [66] E. N. Lassetre und L. B. Dean,  
*J. Chem. Phys.* **17** (1949) 317.
- [67] R. R. Zumwald und P. A. Giguere,  
*J. Chem. Phys.* **9** (1941) 458.
- [68] R. S. Mulliken,  
*J. Chem. Phys.* **3** (1935) 506.
- [69] Y. Amako und P. A. Giguere,  
*Can. J. Chem.* **40** (1962) 765.
- [70] W. S. Benedict, N. Gailar und E. K. Plyler,  
*J. Chem. Phys.* **24** (1956) 1139.
- [71] S. Shibata und L. S. Bartell,  
*J. Chem. Phys.* **42** (1965) 1147.
- [72] R. L. Redington, W. B. Olson und P. C. Cross,  
*J. Chem. Phys.* **40** (1962) 1311.
- [73] D. Papousek,  
*Collect. Trav. Chim. Tcheosl.* **23** (1958) 1767.
- [74] R. C. Taylor und P. C. Cross,  
*J. Chem. Phys.* **24** (1956) 41.
- [75] W. Luft,  
*Discuss. Faraday Soc.* Nr. **12** (1952) 266.

- [76] J. R. Randall,  
*Proc. Roy. Soc. A***159** (1937) 83.
- [77] F. Feher,  
*Ber.* **72** (1939) 1778.
- [78] P. A. Giguere und O. Bain,  
*J. Chem. Phys.* **56** (1952) 340.
- [79] P. A. Giguere und K. B. Harvey,  
*J. Molecular Spectroscopy* **3** (1959) 36.
- [80] S. C. Abrahams, R. L. Collin und W. N. Lipscomb,  
*Acta Crystallogr.* **4** (1951) 15.
- [81] W. R. Busins und H. A. Levy,  
*J. Chem. Phys.* **42** (1965) 3054.
- [82] A. Wells,  
*Structural Inorganic Chemistry*, **4.** Aufl., (1975) 422.
- [83] A. Wells,  
*Structural Inorganic Chemistry*, **5.** Aufl., (1984) 503.
- [84] P. Kleinschmitt, B. Bretsch-Frank, T. Lehmann und P. Panster,  
*in Ullman's Encycl. Indust. Chem.*, Vol **A19** (1991) 177.
- [85] Gmelin,  
*Handbuch der Anorganischen Chemie*, Kohlenstoff C3, **8.**Aufl., (1973) 155.
- [86] M. Gräger und G. Gattow,  
*Angew. Chem.* **80** (1968) 954.
- [87] M. Gräger und G. Gattow,  
*Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, **7** (1968) 868.
- [88] T. P. Firsova, N. G. Alatyreva, N. N. Stasevisch und Z. G. Sakk,  
*Zh. Neogr. Khim.* **23** (1978) 2633.
- [89] H. Riesenfeld und W. Mau,  
*Ber. Dtsch. Ges.* **44** (1911) 3589.
- [90] P. A. Giguere und D. Lemaire,  
*Can. J. Chem.* **50** (1972) 1472.
- [91] M. Dahm und A. Adam,  
*26. GDCh-Hauptversammlung, Coll. Abstr.*, Wien (1997) 454.
- [92] N. G. Fernandes. R. Tellgren und I. Olovsson,  
*Acta Crystallogr.* **C44** (1988) 1168.
- [93] N. G. Fernandes. R. Tellgren und I. Olovsson,  
*Acta Crystallogr.* **B46** (1990) 458.
- [94] A. Adam,  
*Z. Kristallogr., Suppl. Issue* **7** (1993) 1.

- [95] Y. Q. Zheng und A. Adam,  
*Z. Kristallogr., Suppl. Issue 7* (1993) 233.
- [96] Y. Q. Zheng,  
*Dissertation*, Universität zu Köln, 1993.
- [97] O. Maas und W. Herzberg,  
*J. Amer. Chem. Soc.* **42** (1920) 2570.
- [98] D. Mootz und R. Seidel,  
*Z. anorg. allg. Chem.* **582** (1990) 162.
- [99] H. Jacobs und A. Schardey,  
*Z. anorg. allg. Chem.* **565** (1988) 34.
- [100] M. Grehl, R. Fröhlich und S. Thiele,  
*Acta Crystallogr. C* **51** (1995) 1038.
- [101] P. Kasaneski,  
*J. Russ. Chem.* **34**(1902) 388.
- [102] P. Kasaneski,  
*J. Russ. Chem.* **35**(1903) 541.
- [103] H. Jacobs und S. Metzner,  
*Z. anorg. allg. Chem.* **597** (1991) 97.
- [104] H. Jacobs, T. Tacke und J. Kockerkorn,  
*Z. anorg. allg. Chem.* **516** (1984) 67.
- [105] R. Seidel,  
*Dissertation*, Universität Düsseldorf, 1988.
- [106] A. Preisinger,  
*Tschermaks. Miner. Petrogr. Mitt.* **5** (1956) 123.
- [107] H. G. Smith,  
*Acta Crystallogr.* **6** (1953) 604.
- [108] C. A. Beeuers,  
*Acta Crystallogr.* **11** (1958) 273.
- [109] A. N. Sobolev und B. N. Figgis,  
*Acta Crystallogr. C* **53** (1997) 661.
- [110] J. Zermann,  
*Fortschr. Miner.* **59** (1981) 95.
- [111] V. Cirpus,  
*Dissertation*, Universität zu Köln, 1997.



# Danksagung

Diese Arbeit hätte ohne die vielfältige Unterstützung, die ich erfahren habe, in der vorliegenden Form nicht erstellt werden können.

Zuerst gilt mein Dank Herrn Prof. Dr. Arnold Adam und Herrn Prof. Dr. Gerd Meyer, die mir die Möglichkeit gaben eine Doktorarbeit anzufertigen.

Insbesondere danke ich jedoch Herrn Prof. Dr. Arnold Adam, für das gestellte Thema, für seine fachliche Betreuung und seine stets wohlwollende Unterstützung bei der Durchführung dieser Arbeit, für sein stetes Interesse und für all das, was ich im Verlauf dieser Arbeit von ihm gelernt habe.

Herrn Prof. Dr. Gerd Meyer danke ich darüber hinaus für die Förderung dieser Arbeit, für die finanzielle Unterstützung und seine Bereitschaft zur Gutachtertätigkeit. Ohne seine Unterstützung wäre die Aufnahme der Doktorarbeit sehr viel schwierig geworden.

Weiterhin danke ich

-Herrn Priv.-Doz. Dr. Mathias Wickleder für die IPDS-Einweisung, seine stete Hilfsbereitschaft und für evt. das Korrekturlesen.

-Frau Regina Schulze für ihre Hilfsbereitschaft, ihre Fürsorge, für die familiäre Atmosphäre in unserem Arbeitskreis und ihre Unterstützung.

-Herrn Dr. Matthias Dahm, von dem ich danach noch viel über die Röntgenstrukturanalyse gelernt habe und für die gute Zusammenarbeit.

-Herrn Dr. Vytas Cirpus für die Einführung in die Kristallstrukturanalyse und Herrn Dr. Jörg Wittrock für die TT-DTA-Messungen und fruchtbare Diskussionen.

-Frau Dr. Angela Möller für die TT-Raman-Messungen, für die Hilfe bei der Interpretation spektroskopischer Messungen und für die Korrektur dieser Arbeit.

-Frau Dr. Claudia Wickleder für die gehaltvollen Diskussionen und Herrn Dr. Dirk Hinz für seine Hilfe bei den Pulvermessungen.

-Frau Ingrid Müller für die Hilfe bei IPDS-Messungen und für ihre Diskussionsbereitschaft.

-Herrn Dr. Dirk Göbbels und Herrn Dipl.-Chem. Niels Gerlitzki, Dr. Assoud Abdeljalil, die Leute aus 407 und 109 danke ich für die nette Zusammenarbeit und die guten Zeiten in Köln.

Allen anderen Mitarbeitern des Instituts für Anorganische Chemie der Universität zu Köln danke ich für die freundschaftliche Zusammenarbeit.

Ganz besonderes möchte ich meinen Eltern, meinem Mann, meinem Sohn, meinen Geschwistern und Bekannten für die moralische und finanzielle Unterstützung danken.

## Erklärung

Ich versichere, daß ich die von mir vorgelegte Dissertation selbständig angefertigt, die benutzten Quellen und Hilfsmittel vollständig angegeben und die Stellen der Arbeit - einschließlich Tabellen und Abbildungen - die anderen Werken um Wortlaut oder dem Sinn nach entnommen sind, in jedem Einzelfall als Entlehnung kenntlich gemacht habe; daß diese Dissertation noch keiner anderen Fakultät oder Universität zur Prüfung vorgelegen hat; daß sie - abgesehen von unten angegebenen Teilpublikationen - noch nicht veröffentlicht worden ist sowie, daß ich eine solche Veröffentlichung vor Abschluß der Promotionsverfahren nicht vornehmen werde.

Die Bestimmungen dieser Promotionsordnung sind mir bekannt. Die von mir vorgelegte Dissertation ist von Herrn Prof. Dr. A. Adam betreut worden.

Zu Wahrung der Priorität wurden Teile dieser Arbeit bereits publiziert.

Mimoza Alimemaj und Arnold Adam,

*Ein Salz der Peroxokohlensäure -  $Cs_2\{Mg[(O_2)CO_2]_2(H_2O)_2\} \cdot 2H_2O_2$ ,*

Z. Kristallogr., Suppl. 17 (2000) 141.

Mimoza Alimemaj und Arnold Adam,

*Darstellung und Kristallstruktur von  $NaOOH \cdot 0,5 H_2O_2 \cdot 2 H_2O$ ,*

Z. Kristallogr., Suppl. 18 (2001) 132.

## LEBENS LAUF

Name, Vorname	Gjikaj, Mimoza geb. Alimemaj	
Anschrift	Bachstelzenweg 27 50829 Köln	
Geburtsdatum und -ort	17.05.1967 in Vlore, Albanien	
Familienstand	verheiratet, ein Kind	
Schulbildung	1973-1981	Grundschule, Vlore (AL)
	1981-1985	Mittelschule für Chemie, Vlore (AL)
Studium	1985-1990	Studium der Industriellen Chemie an der Mathematisch-Naturwiss. Fakultät der Universität Tirana (Albanien) Abschluß: Diplom
	1997-1998	FH Köln, Deutschkurs, PnDS-Prüfung am 07.01.1998
	1998-1999	Universität zu Köln, Absolvierung von fehlenden Studien- leistungen für die Zulassung zur Promotion
	seit April 1999	Promotionsvorhaben an der Universität zu Köln
	vorauss. Dez. 2001	Promotion
Berufliche Tätigkeiten	1990-1993	Chemie-Ingenieurin, ET-Kombinat, Vlore (AL)
	1994-1997	Chemie-Ingenieurin, Vefa-Holding, Vlore (AL)