



TECHNISCHE  
UNIVERSITÄT  
WIEN

Vienna University of Technology

## DIPLOMARBEIT

# Phasenbildungs- und Kristallisationsversuche im System M-As-O-X (M = Mn, Co, Ni; X = Halogen/OH)

Ausgeführt am Institut für

Chemische Technologien und Analytik

Abteilung Strukturchemie

der Technischen Universität Wien

unter der Anleitung von

Ao.Univ.Prof. Dipl.-Chem. Dr. rer.nat. Matthias Weil

durch

Magdalena Elisabeth Priestner, BSc.

Heiligenstädter Straße 8/14

1090 Wien

---

Datum

---

Unterschrift (Student)



# Inhaltsverzeichnis

|             |   |           |
|-------------|---|-----------|
| <b>I.</b>   | <b>Danksagung</b> .....                   | <b>5</b>  |
| <b>II.</b>  | <b>Abkürzungsverzeichnis</b> .....        | <b>6</b>  |
| <b>III.</b> | <b>Zusammenfassung</b> .....              | <b>7</b>  |
| <b>IV.</b>  | <b>Abstract</b> .....                     | <b>8</b>  |
| <b>1</b>    | <b>Einleitung und Motivation</b> .....    | <b>9</b>  |
| <b>2</b>    | <b>Synthesemethoden</b> .....             | <b>11</b> |
| 2.1         | Fällungsreaktionen .....                  | 11        |
| 2.2         | Hydrothermalsynthese .....                | 12        |
| 2.3         | Festkörperreaktion .....                  | 13        |
| <b>3</b>    | <b>Analysemethoden</b> .....              | <b>14</b> |
| 3.1         | Röntgendiffraktometrie .....              | 14        |
| 3.1.1.      | Pulverdiffraktometrie .....               | 15        |
| 3.1.2.      | Einkristalldiffraktometrie .....          | 17        |
| 3.2.        | Elektronenstrahl-Mikrosondenanalyse ..... | 18        |
| 3.3.        | Raman-Spektroskopie .....                 | 18        |
| 3.4.        | Thermogravimetrie .....                   | 19        |
| 3.5.        | Dynamische Differenzkalorimetrie .....    | 20        |
| 3.6.        | Magnetische Suszeptibilitätsmessung ..... | 21        |
| <b>4.</b>   | <b>Pyroarsenit</b> .....                  | <b>23</b> |
| 4.1.        | Synthese .....                            | 23        |
| 4.2.        | Strukturanalyse .....                     | 24        |
| 4.2.1.      | Strukturdaten .....                       | 25        |
| 4.2.2.      | Strukturbeschreibung .....                | 26        |
| 4.3.        | Substanzcharakterisierung .....           | 35        |
| 4.3.1.      | Pulverdiffraktometrie .....               | 35        |
| 4.3.2.      | Raman-Spektroskopie .....                 | 36        |
| 4.3.3.      | Magnetische Suszeptibilitätsmessung ..... | 37        |
| <b>5.</b>   | <b>Magnussonit</b> .....                  | <b>39</b> |

|            |  |           |
|------------|--|-----------|
| 5.1.       | Synthese .....   | 39        |
| 5.2.       | Strukturanalyse .....  | 40        |
| 5.2.1.     | Strukturdaten .....  | 40        |
| 5.2.2.     | Strukturbeschreibung synthetischer Magnussonit .....                         | 41        |
| 5.3.       | Substanzcharakterisierung .....  | 45        |
| 5.3.1.     | Pulverdiffraktometrie .....  | 46        |
| 5.3.2.     | Temperaturabhängige Pulverdiffraktometrie bis 825 °C .....                   | 47        |
| 5.3.3.     | Hochtemperatur-DSC und -TG .....   | 49        |
| 5.3.4.     | Temperaturabhängige Pulverdiffraktometrie von Raumtemperatur bis -173°C..... | 50        |
| 5.3.5.     | Tieftemperatur-DSC.....  | 52        |
| 5.3.6.     | Magnetische Messung.....   | 53        |
| 5.4.       | Modifikation I des Magnussonits bei 100 K .....                              | 55        |
| 5.4.1.     | Strukturdaten Modifikation I.....  | 56        |
| 5.4.2.     | Strukturbeschreibung Modifikation I .....                                    | 57        |
| 5.5.       | Modifikation II des Magnussonits bei 250 K .....                             | 60        |
| 5.5.1.     | Strukturanalyse der Modifikation II .....                                    | 60        |
| 5.5.2.     | Strukturdaten und Strukturbeschreibung der Modifikation II .....             | 62        |
| <b>6.</b>  | <b>Vergleich synthetischer und natürlicher Magnussonit bei RT .....</b>      | <b>68</b> |
| 6.1.       | Mikrosondenanalyse .....   | 68        |
| 6.2.       | Raman-Spektroskopie .....  | 70        |
| 6.3.       | Strukturdaten des natürlichen Magnussonits.....                              | 71        |
| 6.4.       | Strukturbeschreibung des natürlichen Magnussonits .....                      | 72        |
| <b>7.</b>  | <b>Nickel- und Kobaltarsenite .....</b>                                      | <b>76</b> |
| 7.1.       | Hydrothermalsynthesen mit Nickelsalzen.....                                  | 76        |
| 7.2.       | Hydrothermalsynthesen mit Kobaltsalzen .....                                 | 77        |
| <b>8.</b>  | <b>Fazit und Ausblick .....</b>  | <b>78</b> |
| <b>9.</b>  | <b>Verzeichnisse .....</b>   | <b>80</b> |
| 9.1.       | Literaturverzeichnis.....  | 80        |
| 9.2.       | Abbildungsverzeichnis .....  | 83        |
| 9.3.       | Tabellenverzeichnis .....  | 86        |
| <b>10.</b> | <b>Anhang.....</b>   | <b>88</b> |

## **I. Danksagung**

Ich möchte mich bei Herrn Professor Matthias Weil für die Möglichkeit bedanken, dass ich meine Diplomarbeit unter seiner Betreuung durchführen konnte.

Auch gilt mein Dank DI Werner Artner für sein stets offenes Ohr bei technischen Fragestellungen und seine Hilfe bei der Lösung von Problemen.

Mein besonderer Dank gilt auch Herrn Professor Eugen Libowitzky (Universität Wien), Herrn Dr. Dan Topa (Naturhistorisches Museum Wien), Herrn Dr. Ekkehard Füglein (FA Netzsch), Herrn Professor Ulf Hålenius (Naturhistorisches Museum Stockholm) und Herrn Dr. Reinhard Kremer (MPI für Festkörperforschung) für ihre Unterstützung und Betreuung bei Analysen und Messungen.

Liebe Nadja, liebe Ulli, bei euch beiden möchte ich mich für eine wunderbare gemeinsame Studienzeit bedanken und für eure Freundschaft!

Meinen Eltern danke ich dafür, dass sie mir dieses Studium ermöglicht haben, mich in jeder Hinsicht unterstützen und immer für mich da sind.

Zu allerletzt möchte ich auch dir danken, lieber Joachim, für dein großes Vertrauen in mich und in meine Stärken.

## II. Abkürzungsverzeichnis

|                                |  |
|--------------------------------|--|
| äq.                            | Äquivalent                                 |
| As <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | Arsen(III)oxid                             |
| Bd.                            | Band                                       |
| B.M.                           | Bohr Magneton                              |
| BVM                            | Bindungswalenzmethode                      |
| bzw.                           | beziehungsweise                            |
| ca.                            | circa                                      |
| CIF                            | Crystallographic Information File          |
| DSC                            | Dynamische Differenzkalorimetrie           |
| EP                             | Elektronenpaar                             |
| EZ                             | Elementarzelle                             |
| GII                            | Global instability index                   |
| HCl                            | Salzsäure                                  |
| MnO                            | Mangan(II)oxid                             |
| NaOH                           | Natriumhydroxid                            |
| Nr.                            | Nummer                                     |
| RT                             | Raumtemperatur                             |
| S                              | Bindungswalenz                             |
| S.                             | Seite                                      |
| SADABS                         | Siemens Area Detector Absorptionskorrektur |
| T <sub>c</sub>                 | Curie Temperatur                           |
| TG                             | Thermogravimetrie                          |
| T <sub>N</sub>                 | Néel Temperatur                            |
| v.u.                           | Valenzeinheit (valence unit)               |
| XRD                            | Röntgendiffraktometrie                     |
| XRPD                           | Röntgenpulverdiffraktometrie               |
| z.B.                           | Zum Beispiel                               |

### III. Zusammenfassung

In der vorliegenden Arbeit wurden systematisch Kristallisationsversuche zum Erhalt neuer Manganoxoarsenat(III)-Verbindungen im System Mn-As-O-(OH) durchgeführt. Dies wurde in erster Linie mit Hydrothermalsynthesen realisiert. Als Edukte dienten Arsen(III)oxid und jeweils verschiedene wasserlösliche Mangansalze.

Es konnte die Verbindung  $\text{Mn}_2\text{As}_2\text{O}_5$ , ein Pyroarsenit, zum ersten Mal hergestellt werden. Die Reaktionsparameter wurden adaptiert und optimiert. Die Kristallstruktur wurde mittels Einkristall-Röntgendiffraktometrie bestimmt. Es handelt sich um eine monokline Struktur in der Raumgruppe  $I2/a$ . Die phasenreine Substanz wurde mit Raman-Spektroskopie untersucht und die vorliegende Struktur bestätigt. Die magnetische Charakterisierung mittels Suszeptibilitätsmessung ergab, dass es sich unterhalb der Ordnungstemperatur um ein ferromagnetisches Material mit einer Curie Temperatur von  $T_c = 16$  K und einem effektiven magnetischen Moment von  $\mu = 5,85$  B.M. pro Atom Mn handelt. Somit liegt Mangan eindeutig mit einer Oxidationsstufe von +II vor.

Zudem wurde synthetischer Magnussonit mit der Summenformel  $\text{Mn}_3\text{As}_2\text{O}_6 \cdot 0,33\text{H}_2\text{O}$  erstmals erfolgreich synthetisiert. Die Kristallstruktur wurde mittels Röntgendiffraktometrie als kubisch, der Raumgruppe  $Ia\bar{3}d$  zugehörig, identifiziert. Das phasenreine polykristalline Produkt wurde bei unterschiedlichen Temperaturen DSC-, TG- und XRPD-Messungen unterzogen. Das Material weist im Tieftemperaturbereich zwei Phasenumwandlungen auf. Die magnetische Suszeptibilitätsmessung ermöglichte keine eindeutige magnetische Zuordnung unterhalb der Ordnungstemperatur, jedoch konnte über das magnetische Moment  $\mu = 5,93$  B.M. pro Atom Mn die Oxidationsstufe +II bestätigt werden.

Die Modifikation I des synthetischen Magnussonits liegt bei 100 K nach einem schnellen Abkühlvorgang vor und weist einen Symmetrieabstieg, im kubischen Kristallsystem zur Raumgruppe  $Ia\bar{3}$  hin, auf. Es konnte eine Strukturlösung mittels Daten aus der Einkristall-Röntgendiffraktometrie dieser Modifikation I durchgeführt werden. Ein Phasenübergang bei langsamer Abkühlrate ab ca. 250 K führt zu einer tetragonalen Struktur. Eine vorläufige Strukturanalyse auf Basis der erhaltenen Daten der Modifikation II des Magnussonits war möglich.

Vergleichsmessungen zwischen synthetischem und natürlichem Material konnten im Zuge einer Raman-Messung und Mikrosondenanalyse durchgeführt werden. Diese ergaben zusätzliche Atome in der Kristallstruktur des natürlichen Magnussonits. Die natürliche Probe konnte mittels Einkristall-Röntgendiffraktometrie im kubischen System in der Raumgruppe  $Ia\bar{3}d$  und der Summenformel  $\text{Mn}_3\text{As}_2\text{O}_6 \cdot 0,134 [\text{Cu}(\text{Cl}/\text{OH})_2]$  bestimmt werden.

## IV. Abstract

This work presents the results of systematic crystallisation experiments to obtain new manganese(II) oxoarsenic(III) compounds in the system Mn-As-O-(H<sub>2</sub>O). Manganese(II) oxoarsenic(III) compounds were synthesized under hydrothermal conditions, using arsenic(III) oxide and a water-soluble manganese salt as educts.

The formation of Mn<sub>2</sub>As<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, a pyroarsenite, was successfully observed for the first time. The parameters of the reaction were adapted and optimized. The crystal structure was determined from single crystal X-ray diffraction data. It revealed a monoclinic structure in space group *I2/a*. A phase-pure sample was characterised via Raman-spectroscopy, confirming the structure. Magnetic susceptibility measurements indicated a ferromagnetic material below the ordering temperature, with a Curie temperature of  $T_c = 16$  K. Furthermore, an effective magnetic moment per Mn atom of  $\mu = 5,85$  B.M. was received, confirming all Mn atoms to be in the oxidation state +II.

Moreover, synthetic magnussonite with the empirical formula Mn<sub>3</sub>As<sub>2</sub>O<sub>6</sub>·0,33 H<sub>2</sub>O was synthesised successfully for the first time. Single crystal X-ray diffraction analysis revealed a cubic structure in space group *Ia $\bar{3}d$* . The pure polycrystalline product was characterised by DSC, TG and XRPD at different temperature ranges. The sample revealed two phase transitions at low temperatures. Magnetic susceptibility measurements did not indicate a specific magnetic order on basis of the current data. The determined effective magnetic moment per Mn atom of  $\mu = 5,93$  B.M. showed all Mn atoms to be in the oxidation state +II.

At 100 K and fast cooling rates, modification I of the magnussonite was obtained, and showed a loss of symmetry in the cubic system (space group *Ia $\bar{3}$* ). A structure solution of this modification I based on single crystal X-ray diffraction data was successful.

A phase transition at low cooling rates (about 250 K) revealed a tetragonal crystal system. So far, a preliminary structure solution was possible for modification II of synthetic magnussonite.

Comparative measurements of synthetic and natural material were performed by Raman-spectroscopy and electron probe micro analysis. It was assessed that the structure of natural magnussonite contains additional atoms, which were not found in the synthetic analogue. The crystal structure of the natural sample was determined from single crystal X-ray diffraction data in the cubic system in the space group *Ia $\bar{3}d$* , with the empirical formula Mn<sub>3</sub>As<sub>2</sub>O<sub>6</sub>·0,134 [Cu(Cl/OH)<sub>2</sub>].

## 1 Einleitung und Motivation

Das Vorkommen von Arsen in der Umwelt ist von großem wissenschaftlichen Interesse, da dieses Element und seine Verbindungen aufgrund ihrer Giftigkeit für den Menschen problematisch sind. Dabei kann es auch schon bei relativ geringen Dosen von Arsen über einen längeren Zeitraum zu chronischen Vergiftungserscheinungen kommen. Hier ist vor allem die Aufnahme über arsenverseuchtes Grund- und Trinkwasser in einigen Teilen der Erde im Fokus. Als Ursprung des Arsens im Wasser sind neben Eintragung aus Vulkaneruption auch mineralische Quellen anzuführen. Die Problematik besteht darin, dass Arsen im pH-Bereich des Grundwassers eine ausreichend große Mobilität aufweist. Das im Wasser vorkommende Arsen liegt größtenteils oxidiert als Arsen(V) vor. Um die chemischen Vorgänge, die dabei ablaufen, besser verstehen und verfolgen zu können, ist es wichtig, die potentiellen Quellen und das natürliche Vorkommen arsenhaltiger Verbindungen sowie Mineralien zu identifizieren und zu untersuchen. [1] Arsen ist häufig in oxidischen Mineralien vorzufinden und kann je nach Oxidationsstufe (III oder V) in zwei Gruppen eingeteilt werden. Neben den Entstehungsbedingungen sind auch die metallischen Koordinationspartner dieser Minerale von Interesse. [2] Trotz dieser toxikologischen Relevanz von Arsen bzw. Oxoarsenaten und anhaltender Untersuchungen ist teilweise nur wenig über die Kristallstrukturen dieser Verbindungen bekannt. [3]

Arsenhaltige Oxo-Verbindungen sind jedoch nicht nur aus umweltrelevanten und toxikologischen Gesichtspunkten von Interesse. Substanzen mit dreiwertigen Arsenkationen in metalloxidischer Umgebung, sogenannte Oxoarsenat(III)-Verbindungen, sind aus struktureller und magnetischer Sicht sowie auch aufgrund ihrer Vielfalt interessant. [4]

Anlass zu Studien an Oxoarsenat(III)-Verbindungen bot einerseits die erfolgreiche Synthese eines natürlich vorkommenden Kupfer-Arsenits der Form  $\text{CuAs}_2\text{O}_4$  (Mineralname Trippkeit) und dessen Strukturlösung. [5] Weitere Analysen des Trippkeits zeigten ungewöhnliche physikalische Eigenschaften dieses Minerals. Bei dieser tetragonalen Kupfer-Verbindung konnten ferromagnetische Eigenschaften unterhalb der Ordnungstemperatur festgestellt werden. Bisher ist diese Art des Magnetismus vor allem bei eisen-, nickel- und auch kobalthaltigen Verbindungen bekannt. In der Struktur auftretende Ketten aus Kupfer- und Sauerstoffatomen ermöglichen dieses Phänomen. [6] Weiters motivierte die erfolgreiche Synthese seiner Isotypen  $\text{CoAs}_2\text{O}_4$  und  $\text{NiAs}_2\text{O}_4$  nach weiteren Analogien zu suchen, beispielsweise mit Mangan. Jedoch weisen sowohl Kobalt- als auch Nickelarsenit andere strukturelle Details, nämlich das Fehlen der Jahn-Teller-Verzerrung im  $\text{CuAs}_2\text{O}_4$  und dadurch bedingt auch unterschiedliche, aber ebenso interessante magnetische Eigenschaften auf. [3]

Es wurden im Zuge der vorliegenden Arbeit systematisch Kristallisationsversuche neuer Manganoxoarsenat(III)-Verbindungen mit der Zielform  $\text{MnAs}_2\text{O}_4$  durchgeführt, mit der Absicht, die Kristallstruktur und magnetischen Eigenschaften des Mangananalogons des Trippkeits bestimmen zu können. Die Zufallssynthese anderer, neuer Manganoxoarsenat(III)-Verbindungen war aber ebenfalls von Interesse. Generell dienten verschiedene Ansätze als Grundlage und Motivation für die Bearbeitung der Thematik Phasenbildungs- und Kristallisationsversuche im System M-As-O-X (M = Mn, Co, Ni; X = Halogen/OH).

Außerdem war die noch nicht befriedigend bestimmte Kristallstruktur des Minerals Magnussonit, eines Manganoxoarsenats(III), ein zusätzlicher Beweggrund, Kristallisationsversuche mit Mangan und Arsen durchzuführen. Hier war das Ziel, synthetischen Magnussonit herzustellen. Durch die Strukturaufklärung dieses synthetischen Minerals sollen Rückschlüsse auf die Struktur der natürlichen Verbindung gezogen werden, und in weiterer Folge auch Analysen und Strukturbestimmungen einer natürlichen Magnussonit-Probe gemacht werden.

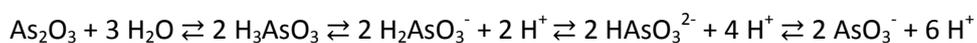
Die vorliegende Arbeit ist in drei aufeinander aufbauende Teilbereiche gegliedert werden. Diese bestehen anfänglich aus Phasenbildungs- und Kristallisationsversuchen, danach aus der Analyse dieser Substanzen zum Zweck einer Kristallstrukturbestimmung sowie schlussendlich aus der Charakterisierung und Bestimmung von physikalischen Eigenschaften. Grundlage für dieses Vorgehen bilden bis dato nicht bekannte Verbindungen in phasenreiner Ausbeute.

## 2 Synthesemethoden

Zu Beginn wurden Phasenbildungs- und Kristallisationsversuche in wässriger Lösung durchgeführt. Hierbei kamen unterschiedliche Synthesemethoden zum Einsatz. Genaue Einwaagen und Synthesebedingungen sind im Kapitel 4 Pyroarsenit und 5 Magnussonit angegeben.

### 2.1 Fällungsreaktionen

Die Fällungsreaktionen wurden bei zwei unterschiedlichen Temperaturen (Raumtemperatur (RT) 22 °C; 100 °C) und verschiedenen pH-Werten (neutral, sauer und basisch) durchgeführt. Die Edukte Arsen(III)oxid ( $\text{As}_2\text{O}_3$ ) und jeweils ein Mangansalz (siehe Tabelle 1) wurden zuvor in Wasser gelöst (Konzentration der Lösungen:  $0,01 \text{ mol l}^{-1}$ ). Die arsenhaltige Lösung wurde vorgelegt und das Mangansalz unter Rühren langsam zutropft. Der pH-Wert im sauren Bereich wurde durch Zutropfen von Salzsäure (HCl) nur qualitativ eingestellt. Im Basischen hingegen wurde der pH-Wert quantitativ mit 1, 2 oder 3 Moläquivalent (bezogen auf die arsenige Säure, siehe Reaktionsgleichung 1) durch Zugabe von Natriumhydroxid (NaOH) festgelegt. Zudem wurden auch Versuche mit einem Ammoniumchlorid/Ammoniak-Puffer (pH bei ca. 8, 1:1 molares Mischverhältnis) realisiert. Es wurden systematisch alle Reaktionsbedingungen mit den verschiedenen Mangansalzen permutiert.



*Reaktionsgleichung 1: Bildungsgleichgewicht der arsenigen Säure aus Arsen(III)oxid sowie Protolysegleichgewichte in wässriger Lösung.*

*Tabelle 1: Wasserlösliche Mangansalze; verwendet im Zuge der Fällungsversuche.*

| Mangansulfat                             | Manganchlorid                             | Manganacetat   | Mangannitrat   |
|--|---|--|--|
| $\text{MnSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ | $\text{MnCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ | $\text{Mn}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ | $\text{Mn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ |

Bei Reaktionsansätzen, bei denen sich ein Niederschlag gebildet hat, wurde dieser mittels Filtration abgetrennt, getrocknet und mit Röntgenpulverdiffraktometrie (XRPD) analysiert. Reaktionslösungen, bei denen es zu keiner Präzipitation kam, wurden in ein Polypropylen-Gefäß gefüllt und dieses fest verschlossen für 24 Stunden bei 110 °C in einen Ofen gestellt. Die so entstandenen Niederschläge wurden ebenfalls abfiltriert und analysiert. In Fällen, bei denen keine Kristallisation stattgefunden hat, wurden die Lösungen zur Gänze eingetrocknet und die erhaltenen Rückstände mit XRPD analysiert.

Bei einem Großteil der synthetisierten Proben handelte es sich um amorphe Niederschläge oder rekristallisierte Edukte, die als getrocknete Rückstände vorlagen. Daher ergab die Analyse mit XRPD in den ersten Fällen kein Beugungsdiagramm mit scharfen Reflexen und führte somit zu keinem zuordenbaren Ergebnis. Die Fällungsversuche dienten in erster Linie dazu, den Einfluss von pH-Wert und Temperatur auf die Löslichkeit der verwendeten Edukte festzustellen und Auswirkungen auf eine mögliche Produktbildung abzuschätzen.

Es hat sich gezeigt, dass Arsen(III)oxid unabhängig von der Temperatur nur in sehr geringen Mengen wasserlöslich ist. Im neutralen und sauren pH-Bereich kam es, unabhängig von anderen Bedingungen, zu keiner Präzipitation.

## 2.2 Hydrothermalsynthese

Die Methode der Hydrothermalsynthese bietet die Möglichkeit, in Anlehnung an die natürlichen Entstehungsbedingungen von Mineralen, Reaktionen in wässrigen Systemen unter erhöhter Temperatur und erhöhtem Druck durchzuführen. Die Einstellung des Drucks erfolgt dabei durch die Wahl der Temperatur und somit über den Wasserdampfdruck. Diese Methode ermöglicht auch die Synthese kristalliner Verbindungen aus wässriger Lösung mit schwerlöslichen Substanzen. Durch Erreichen hoher Übersättigungsgrade kommt es zur Kristallkeimbildung. Da der ablaufende Reaktionsprozess weitestgehend unbekannt ist, kann dieser nur durch Anpassung von gewissen Parametern gesteuert werden. Diese sind beispielsweise Temperatur, pH-Wert, Reaktionszeit, Füllgrad (Volumen des Lösungsmittels) und die Einwaagen der Edukte (Konzentrationen). [7]

Die Edukte (gleiche Substanzen wie auch bei den Fällungsreaktionen) wurden in Teflon-Behälter eingewogen und mit dem Lösungsmittel Wasser versetzt. Die Einstellung des pH-Wertes erfolgte wie auch zuvor bei den Fällungsversuchen. Die Behälter wurden mit einem Teflondeckel verschlossen und in einen Stahlzylinder, den Autoklaven, eingeführt. Dieser wurde mit zwei Gegenplatten fest verschraubt um Gasdichtigkeit zu gewährleisten. Der Autoklav wurde mit unterschiedlichen Reaktionszeiten bei 210 °C beheizt. Am Ende der Reaktionsdauer wurde der Autoklav entnommen und für mindestens zwei Stunden auf RT abgekühlt.

Das entstandene Kristallisationsprodukt wurde samt wässriger Komponente in eine Kristallisierschale überführt. Die überstehende Lösung wurde abdekantiert und für Analysezwecke bei RT zur Gänze eingetrocknet. Das verbliebene feste Produkt wurde mit Wasser und Ethanol gewaschen.

Die so erhaltenen, getrockneten Proben wurden mit XRPD analysiert. Falls größere Kristalle vorhanden waren, wurde bei nicht eindeutig über XRPD zuordbaren Substanzen eine Messung mittels Einkristalldiffraktometer durchgeführt.

Wie zuvor auch bei den Fällungsreaktionen sind im neutralen und stark sauren Bereich keine festen Produkte entstanden. Zudem haben eine längere Reaktionsdauer und ein höherer Füllgrad zu keiner offensichtlichen Verbesserung der Kristallisation geführt.

### 2.3 Festkörperreaktion

Als eine von mehreren Möglichkeiten, Festkörperreaktionen durchzuführen, wurde die Methode des chemischen Transports gewählt. Dabei wird im Allgemeinen ein Feststoff im Beisein eines gasförmigen Reaktionspartners bei hohen Temperaturen verflüchtigt und im Verlauf der Reaktion an anderer Stelle in kristalliner Form wieder abgeschieden. Die Reaktion findet in einem abgeschlossenen System statt und braucht so nur geringe Mengen an Transportmittel. Die Transportrichtung ist von der Thermodynamik des Systems abhängig. [8]

Die Edukte Arsen(III)oxid und Mangan(II)oxid (MnO) wurden eingewogen und anschließend in einer Reibeschale miteinander verrieben und homogenisiert. Das Reaktionsgemisch wurde in weiterer Folge in eine Ampulle aus Kieselglas gegeben, welche unter Vakuum abgeschmolzen wurde. Die fertig befüllten Ampullen wurden in einem Rohrofen bei unterschiedlichen Temperaturen (zwischen 500 und 700 °C) für mehrere Stunden erhitzt. Dabei wurde im Ofen durch zweiseitige Beheizung mit unterschiedlichen Temperaturen (Temperaturdifferenz von ca. 20 °C) ein Temperaturgradient geschaffen, um so die Abscheidung des Produkts auf nur einer Seite des Quarzglasgefäßes sicher zu stellen. Als Transportmedium diente  $\text{HgCl}_2$ , welches dem Reaktionsgemisch zugesetzt wurde (25 mg).

Nachdem die Ampullen auf RT abgekühlt waren, wurden diese mit Hilfe einer Kreissäge geöffnet und das Reaktionsprodukt mit der Methode der XRPD analysiert. Sämtliche Produkte lagen in kristalliner Form vor.

### 3 Analysemethoden

Kern der Arbeit war die genaue Charakterisierung und Analyse der Substanzen im Zuge von kristallographischen Untersuchungen. Unter einer Kristallstrukturanalyse wird die Bestimmung des atomaren Aufbaus einer kristallinen Verbindung verstanden. Merkmal einer solchen Verbindung ist eine dreidimensionale Fernordnung der Struktur. Dabei können durch Strahlungsbeugung am Kristallgitter, einem aus Punkten aufgebauten dreidimensionalen Gitter, Reflexe gemessen werden. Mittels der kleinsten Einheit dieses Gitters, der Elementarzelle (EZ), kann der gesamte Kristall beschrieben werden. Dabei ist die Größe (Volumen) der EZ durch die Gitterparameter (Beträge der Basisvektoren des aufgespannten Gitters) und die dazwischen aufgespannten Winkel  $\alpha$ ,  $\beta$  und  $\gamma$  festgelegt. Als Basis des Kristalls dienen die jeweiligen Atome, Ionen oder auch Moleküle, aus welchen die Struktur aufgebaut ist. Deren Lage wird, als Bruchteile der Gitterparameter, durch die Atomparameter festgelegt. Es erfolgt eine Einteilung der Substanzen in eine von sieben Kristallklassen und durch Festlegung der Symmetrieelemente eine Zuteilung zu einer bestimmten Raumgruppe. [9]

Zur Phasenidentifizierung und Strukturbestimmung der erhaltenen, kristallinen Produkte wurden verschiedene Analysemethoden herangezogen. Des Weiteren wurde nach erfolgreicher phasenreiner Synthese und Identifizierung einer bis dato unbekannt Substanz auch deren physikalisches und thermisches Verhalten untersucht. Im Folgenden sind die eingesetzten Methoden kurz dargestellt.

#### 3.1 Röntgendiffraktometrie

Die Röntgendiffraktometrie (XRD) ermöglicht die Bestimmung der räumlichen Lage der Atome in kristallinen Substanzen. Durch Wechselwirkung der Röntgenstrahlung mit dem Kristallgitter kommt es zur Beugung der Strahlung an den Netzebenen. Dabei wird die Probe mit einem fokussierten Röntgenstrahl unter verschiedenen Einfallswinkeln bestrahlt. Kommt es zu konstruktiver Interferenz, ist also der Gangunterschied zwischen Ein- und Ausfallswinkel ein ganzzahliges Vielfaches, entstehen Reflexe. Aus dieser Röntgenbeugung (den Beugungswinkeln und der Wellenlänge der Röntgenstrahlung) ergibt sich ein charakteristisches Beugungsmuster. Diese Reflexe sowie ihre Intensitäten lassen Rückschlüsse auf die Zusammensetzung, Elektronendichte und Symmetrie der Verbindung zu. Die Röntgenbeugung ermöglicht, im Bereich der atomaren Auflösung (1-4 Å) zu messen und genaue Atomlagen, Gitterparameter, das Kristallsystem und die Raumgruppe zu bestimmen. Die Beugungsinformation ermöglicht die Einteilung der Substanz in eine Kristallklasse mit zugehöriger Raumgruppe, Symmetrie und Anzahl an Formeleinheiten pro EZ. Die Auswertung kann dann mittels Datenbankabgleich oder der Anwendung der Rietveldmethode erfolgen. [9]

Unterschieden wird zwischen der Röntgenpulverdiffraktometrie (XRPD), welche die Analyse von mikrokristallinen Pulvern ermöglicht, und der Methode der Einkristalldiffraktometrie. Letztere beruht auf der direkten Messung eines einzelnen Kristalls.

### 3.1.1. Pulverdiffraktometrie

Die für die Messungen verwendete Geräteanordnung des Geräts Philips X'PERT Pro ist die sogenannte Bragg-Brentano-Geometrie, welche in Abbildung 1 dargestellt ist. Diese Anordnung ermöglicht es, Substanzen auf einem flachen, ebenen Probenhalter zu analysieren. Die Homogenisierung der Substanz im Vorfeld dient dazu, eine Vorzugsorientierung der Kristallite zu vermeiden und so systematischen Fehlern vorzubeugen. [10]

Die Probe befindet sich im Zentrum des Messkreises und wird gedreht. Die Stellung der Probe bleibt fixiert, während sich die Röntgenröhre mit dem Winkel  $\theta$  auf dem Messkreis bewegt, wohingegen der Detektor relativ dazu einen Winkel von  $2\theta$  einnimmt. Der Brennfleck des Röntgenstrahls und auch die Blende des Detektors befinden sich auf dem Fokussierkreis. Da bei dieser Anordnung nur die Strahlung der Wellenlängen  $\lambda_{K_{\alpha 1,2}}$  verwendet werden, muss die zusätzlich von der Kupfer-Anode emittierte Röntgenstrahlung der Wellenlänge  $K_{\beta}$ -Strahlung mittels Nickel-Filter auf der Primärseite entfernt werden. [11]

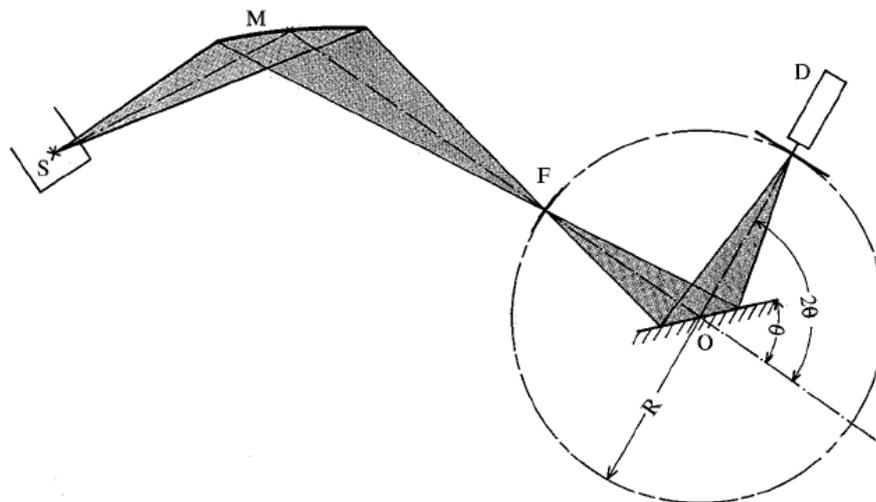


Abbildung 1: Geräteaufbau eines Röntgenpulverdiffraktometers in Bragg-Brentano-Anordnung. (S = Röntgenröhre, M = Monochromator, O = Drehachse, F = Fokussierkreis und D = Detektor). Der Röntgenstrahl wird über den Monochromator auf die Probeoberfläche geleitet und entstehende Beugungsstrahlung vom Detektor erfasst. Dabei bewegen sich sowohl die Probe als auch der Detektor mit einer definierten Geschwindigkeit. [10]

Die verwendeten Gerätedaten und Einstellungen des verwendeten Pulverdiffraktometers Philips X'PERT Pro können der Tabelle 2 entnommen werden. Die Dauer einer Messung betrug üblicherweise 11 Minuten.

*Tabelle 2: Gerätedaten und Einstellungen des Röntgenpulverdiffraktometers Philips X'PERT Pro.*

|                         |   |
|-------------------------|---|
| Anode                   | Cu - Röntgenquelle  |
| Wellenlänge $\lambda$   | $K\alpha_1 = 1,540598 \text{ \AA}$ , $K\alpha_2 = 1,544426 \text{ \AA}$ |
| Monochromatisierung     | Ni-Filter   |
| Detektor                | Halbleiterdetektor X'Ceerator ( $2,546^\circ$ )                         |
| Probenmodus             | Reflexion   |
| Scan-Modus              | Kontinuierlich ( $2\theta$ ; $5-70^\circ$ )                             |
| Scan-Dauer              | 10 s  |
| Beschleunigungsspannung | 450 kV  |
| Stromstärke             | 400 mA  |

Für die Vorbereitung der Probe wurde eine kleine Menge in einer Achat-Reibeschale homogenisiert und mit Hilfe eines Tropfens von in Heptan gelöster Vaseline auf einem orientierend geschnittenen Siliziumplättchen aufgebracht. Dieses wurde für die Messung auf einem Stahlprobenhalter befestigt.

Für die Auswertung standen die Programme HighScorePlus Version 4.6a und Topas Version 4.2 zur Verfügung. Die gemessenen Reflexe sind als Intensitäten in Abhängigkeit des Beugungswinkels  $2\theta$  dargestellt. Das aufgenommene Pulverdiffraktogramm ist für jede Substanz charakteristisch. Die in erster Linie qualitative Auswertung erfolgt mittels des Programms HighScorePlus [12] und basiert auf einem Vergleich des gemessenen Beugungsdiagramms mit gemessenen Substanzen aus einer Datenbank. Das Programm Topas [13] wurde für quantitative Analysen über das Einlesen von CIF-Dateien (Crystallographic Information File) verschiedener Substanzen verwendet. Voraussetzung für eine quantitative Interpretation des Beugungsdiagramms, also die Darstellung der einzelnen Phasen in Gewichtsprozent ist, dass die beinhalteten Phasen strukturell bestimmt wurden.

Die eigentliche Auswertung basiert auf der Rietveldmethode. Dabei werden die Punkte des Diffraktogramms über analytische Funktionen (abhängig vom Beugungswinkel und Strukturparametern) ausgedrückt und über die Funktionsparameter mit der Methode der kleinsten Quadrate angepasst. So ist es möglich, ein theoretisches Beugungsmuster mit einem gemessenen Muster abzugleichen. [11]

### 3.1.2. Einkristalldiffraktometrie

Bei dem für die Analyse von Einkristallen verwendeten Gerät handelt es sich um ein Bruker KAPPA APEX II Einkristalldiffraktometer. Dieses besteht aus Röntgenröhre, Kollimator, 4-Kreis-Goniometer, Probenkopf und Detektor sowie einer Kühlung beziehungsweise (bzw.) Heizung. Die Parameter und Messeinstellungen des Geräts sind der Tabelle 3 zu entnehmen.

Aus der Probe wurden mit Hilfe eines Mikroskops mit Polarisationsfilter qualitativ hochwertige Einkristalle vorselektiert. Der Einkristall wurde unter Zuhilfenahme eines hochviskosen perfluorierten Polyether-Öls auf den Probenhalter aufgebracht. Dieser wurde im Gerät platziert und der Kristall mit Hilfe einer Kamera im Fokus des Röntgenstrahls justiert.

Einer vollständigen Messung ging zunächst immer eine Bestimmung der EZ voran. Diese Messung ist wesentlich weniger zeitaufwendig und ermöglicht eine schnelle Überprüfung bzw. Phasenidentifizierung durch Abgleich der reduzierten Zellparameter der Substanz mit einer Datenbank.

*Tabelle 3: Gerätedaten und Messeinstellungen des Einkristalldiffraktometers Bruker KAPPA APEX II.*

|                         |                                    |
|-------------------------|------------------------------------|
| Geometrie               | 4-Kreis mit Kappa-Geometrie        |
| Anode                   | Mo-Röntgenquelle                   |
| Monochromatisierung     | Graphit                            |
| Strahlgröße             | variable Kollimatoren, 0,4-0,8 mm  |
| Abstand Probe-Detektor  | 36-180 mm                          |
| Detektor                | 2D CCD Detektor                    |
| Wellenlänge $\lambda$   | $K_{\alpha} = 0,71073 \text{ \AA}$ |
| Beschleunigungsspannung | 50 kV                              |
| Stromstärke             | 35 mA                              |
| Messtemperatur          | variabel                           |
| Scan-Dauer              | variabel; meist 30 s               |

Die Absorptionskorrektur erfolgte auf Basis der Multiscan-Methode von SADABS (Siemens Area Detector Absorptionskorrektur) [14]. Die Auswertung der Daten, also die Bestimmung der Kristallstrukturen sowie die Strukturverfeinerung, erfolgte mit der Programmsammlung SHELXTL [15].

Alle Abbildungen der Kristallstrukturen wurden mit dem Programm Diamond Version 4.4.0 unter Verwendung der CIF-Dateien generiert gezeichnet. [16] Die gewählte Wahrscheinlichkeitsfunktion der Schwingungsellipsoide der Atome betrug bei allen Abbildungen 70 %.

### 3.2. Elektronenstrahl-Mikrosondenanalyse

Eine Messung mittels Elektronenstrahl-Mikrosonde eignet sich für die zerstörungsfreie Analyse von festen Proben zur Bestimmung der Zusammensetzung. Im Zuge der Kristallstrukturverfeinerung und Phasenidentifizierung kann diese komplementäre Methode für die Verifizierung der vorher bestimmten elementaren Zusammensetzung genutzt werden. Dabei wird die zu analysierende Probe mit einem Elektronenstrahl (im Vakuum unter Hochspannung beschleunigte Elektronen) beschossen. Durch Wechselwirkung mit den Elektronen der Probe wird Röntgenstrahlung emittiert. Diese Röntgenstrahlung ist elementspezifisch und das Signal der Röntgenlinien proportional zum Anteil des jeweiligen Elements. Eine quantitative Analyse kann dann als Vergleich mit gemessenen Standards durchgeführt und so die Elementkonzentrationen in der Probe bestimmt werden. Mit der Methode können nur Elemente mit einer Atommasse größer als Beryllium sicher bestimmt werden. Auch Sauerstoff kann nicht direkt gemessen werden. Dieser muss mit einberechnet werden und setzt somit eine ungefähre Kenntnis der Summenformel voraus. [17]

Die zugehörigen Gerätedaten und Messparameter sind der Tabelle 4 zu entnehmen. Zudem sind auch die für eine quantitative Analyse benötigten Standards angeführt. Für die Analyse wurde das Gerät „JEOL JXA 8530F Field Emission Gun Electron Probe Micro Analyzer“ verwendet.

Tabelle 4: Daten und Messeinstellungen für die Mikrosondenanalyse mit dem Gerät JEOL JXA 8530F.

|                             |   |
|-----------------------------|---|
| Standards                   | AsTIS <sub>2</sub> , Cu, NaCl, MgO, Wollastonit, Troilit, Tephroit  |
| Wellenlängen                | AsL <sub>α</sub> , MnK <sub>α</sub> , MnK <sub>β</sub> , CuK <sub>α</sub> , ClK <sub>α</sub> , MgK <sub>α</sub> , FeK <sub>α</sub> und CaK <sub>α</sub> |
| Elektronenstrahldurchmesser | 5 μm  |
| Stromstärke                 | 20 nA   |
| Spannung                    | 15 kV   |

Um eine Messung durchführen zu können, wurde zuvor die Probenoberfläche bearbeitet. Dafür wurde die Substanz auf einem Probenhalter aufgebracht und die Oberfläche poliert (mehrere Schritte, Diamant-Paste bis 0,25 μm Körnung). Zudem wurde die Probe mit einer Schicht von ca. 10 nm Kohlenstoff bedampft. Die Auswertung erfolgte mittels des Programms JEOL on-line ZAF Korrektur.

### 3.3. Raman-Spektroskopie

Die Analyse von Proben mittels Raman-Spektroskopie erfolgt über Anregung von Schwingungen und Rotationen im Molekül und somit einer Änderung der Polarisierbarkeit. Der sogenannte Raman-Effekt ist das Resultat der Wechselwirkung von monochromatischer Laserstrahlung und der Elektronenhülle der Probe. Es handelt sich dabei um inelastische Streuung eines sehr kleinen Teils

des eingestrahnten Lichts. Das gestreute Licht hat aufgrund von Energieübertragung (entweder von Licht auf Probe oder vice versa) eine andere Wellenlänge  $\lambda$  als das eingestrahlte Licht des Lasers. Die unterschiedliche Frequenz entspricht den substanzcharakteristischen Energien der Schwingungs- und Rotationsprozessen im Molekül. Die Raman-Streuung wird demnach genutzt, um substanzcharakteristische Informationen über die Probe zu erhalten. Dieser Effekt ist unabhängig von der Wellenlänge des eingestrahnten Lichts. Daher kann Laserstrahlung unterschiedlicher Wellenlänge eingesetzt werden. [18]

Die Messungen wurden mit dem Gerät „Renishaw RM1000 confocal edge filter-based micro-Raman system“ durchgeführt. Die verwendeten Geräteparameter und Einstellungen sind in Tabelle 5 ersichtlich.

Tabelle 5: Geräteparameter und Messeinstellungen für die Analyse mittels Raman-Spektrometer.

|                      |                            |
|----------------------|----------------------------|
| Lasertyp             | 20 mW Ar-Ionenlaser        |
| Anregungswellenlänge | 488 nm (blau)              |
| Detektor             | CCD Array Detektor         |
| Bestrahlungsdauer    | 5 mal 60 s bzw. 300 s      |
| Scan-Modus           | Kontinuierlich             |
| Spektralbereich      | 20 – 4000 $\text{cm}^{-1}$ |
| Spektrale Auflösung  | 5-6 $\text{cm}^{-1}$       |

Zu Beginn erfolgte eine Kalibrierung des Systems mit der Rayleigh-Linie und der Linie bei 521  $\text{cm}^{-1}$  eines Siliziumstandards. Für die Messung wurde eine kleine Menge der Probe auf einen Glasobjektträger gegeben. Über die 50x/0,75 Objektivlinse eines Mikroskops wurde der Laserstrahl auf die Probe fokussiert.

Die gemessenen Daten werden als Schwingungsbanden, also Intensität mit der zugehörigen Wellenzahl ( $\lambda^{-1}$ ) in einem Diagramm dargestellt. Die Steuerung und die Datensammlung erfolgen mit der Software Grams/32. Die Auswertung der so erhaltenen Schwingungsspektren ist über einen Abgleich mit der Datenbank oder bekannten Schwingungsfrequenzen möglich.

### 3.4. Thermogravimetrie

Bei der Thermogravimetrie (TG) wird die Massenänderung einer Substanz in Abhängigkeit von der Temperatur bzw. der Zeit gemessen. Diese tritt aufgrund von chemischer Reaktion, Verdampfungs- oder auch Zersetzungsprozessen auf. Die Messung der Massenänderung der Probe erfolgt über eine

elektromagnetische oder elektromechanische Waage, mit der Abweichungen im Mikrogramm-Bereich gemessen werden können. [19]

Die Messung erfolgte mit dem Gerät TG 209 F3 Tarsus® der Firma Netzsch. Es wurde in einem Temperaturbereich von 30 °C bis 800 °C mit einer Aufheizrate von 10 °C min<sup>-1</sup> und 60 Messpunkten gemessen. Im Anschluss wurde die Probe wieder auf 30 °C abgekühlt. Die Messung erfolgte unter Argon-Atmosphäre, um Oxidationsreaktionen mit dem Luftsauerstoff zu vermeiden, welche beispielsweise eine Massenzunahme zur Folge hätte.

Da die Methode eine Blindmessung benötigt, wurde ein Korund-Tiegel (Aluminiumoxid) mit Deckel gewogen und leer gemessen. Im Anschluss daran wurde der Tiegel mit ca. 50 mg Probe befüllt und erneut mit dem gleichen Temperaturprogramm gemessen. Die Darstellung der Messdaten als Diagramm erfolgte mittels der Software NETZSCH Proteus – Thermal Analysis - Version 6.1.0. Dabei wurden Massenprozent gegen Temperatur aufgetragen.

### 3.5. Dynamische Differenzkalorimetrie

Das Messprinzip der dynamischen Differenzkalorimetrie (DSC), einer thermo-analytischen Methode, beruht auf einer Vergleichsmessung zwischen Probe und einer Referenz. Während einer Temperaturänderung wird die Enthalpieänderung in der Probe im Vergleich zur Referenz als Wärmestrom gemessen. Dabei werden sowohl endotherme als auch exotherme Prozesse detektiert. Die DSC eignet sich somit für die Bestimmung von Phasenumwandlungsprozessen in Feststoffen. [20]

Die Messung erfolgte mit dem Gerät DSC 200 F3 Maia® der Firma Netzsch. Es wurde von 30 °C bis 550 °C mit einer Aufheizrate von 10 °C min<sup>-1</sup> gemessen. Im Anschluss wurde die Probe wieder auf 30 °C abgekühlt. Die Messung erfolgte unter Argon-Atmosphäre, um Oxidationsreaktionen mit dem Luftsauerstoff zu vermeiden.

Ca. 20 mg der Probensubstanz wurden in einen Aluminiumtiegel eingewogen. Der Tiegel wurde im Anschluss kaltverschweißt und ein Loch in den Tiegeldeckel gestanzt. Dieses dient zum Druckausgleich bei eventueller Gasentwicklung während der Messung. Die Auswertung bzw. die Darstellung der Messdaten erfolgte mit der gleichen Software wie bei der TG-Messung. Dabei wurde das Signal der DSC ( $\mu\text{Vmg}^{-1}$ ) gegen die Temperatur aufgetragen.

Es wurde auch eine Tieftemperatur-DSC in einem Bereich von RT bis -180 °C durchgeführt. Die Messung deckt einen Zyklus ab, der aus Abkühlungs- („cooling“) und Aufheizphase („heating“) besteht. Für diese Messung wurden ca. 7 mg Probe benötigt. Durch wiederholtes Messen des Temperaturzyklus können auftretende Effekte auf Reversibilität überprüft werden.

### 3.6. Magnetische Suszeptibilitätsmessung

Die magnetische Suszeptibilität  $\chi$  charakterisiert die Magnetisierbarkeit eines Stoffes in einem angelegten Magnetfeld. Durch sie lassen sich Rückschlüsse auf die Art des vorliegenden Magnetismus sowie auf die magnetische Ordnung einer Substanz ziehen. Eine entscheidende Rolle dabei spielt die Temperatur, da eine Abhängigkeit zwischen dieser und den magnetischen Eigenschaften besteht.

Verbindungen, die ein Übergangsmetall mit ungepaarten Elektronen in den d-Orbitalen aufweisen, bilden eine interessante Grundlage für magnetische Untersuchungen. In diesen Fällen tritt schon im Grundzustand kein diamagnetischer Zustand (nur gepaarte Elektronen in der äußeren Valenzschale) auf. [3] Solche Feststoffe mit ungepaarten Elektronenspins in der äußeren Valenzschale können daher unterschiedliche magnetische Effekte aufweisen. Über den Spin und die Bewegung des Elektrons in den Orbitalen kommt es zur Ausbildung eines magnetischen Moments  $\mu$ . Das magnetische Moment  $\mu$  ist abhängig von der Anzahl der ungepaarten Elektronen. Die Ausrichtung der ungepaarten Spins zueinander, aber auch das gesamt magnetische Moment bestimmt den zugrundeliegenden Magnetismus (Para-, Ferro-, Ferri- oder Antiferromagnetismus) der Substanz. Die magnetische Suszeptibilität  $\chi$  ist als Magnetisierung  $M$  mit indirekt proportionaler Abhängigkeit zum angelegten magnetischen Feld  $H$  definiert. Die magnetische Ordnung einer Substanz im Zuge der Messung wird bei Überschreitung der substanzcharakteristischen Curie Temperatur  $T_C$  (für ferro- und ferrimagnetische Stoffe) bzw. der Néel Temperatur  $T_N$  (für Antiferromagneten) zerstört, und es tritt dann Paramagnetismus auf. [21] In Abbildung 2 sind Kurvenverläufe einzelner magnetischer Ordnungen als Suszeptibilität gegen Temperatur im Idealfall dargestellt.

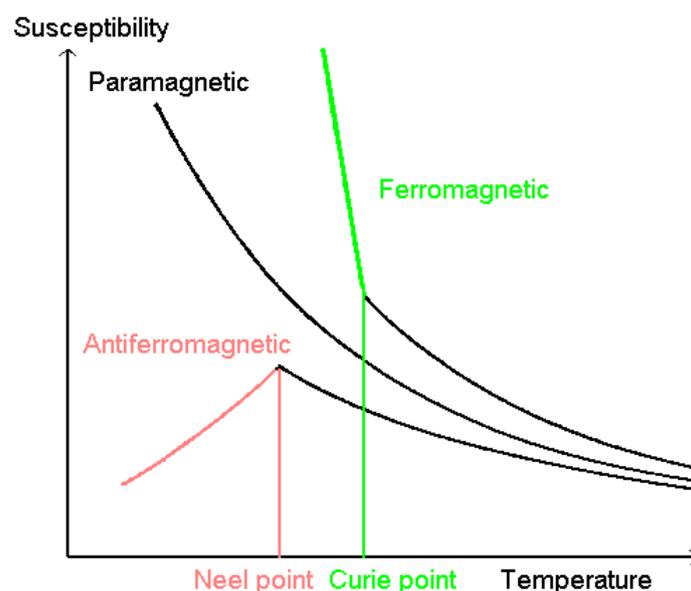


Abbildung 2: Typischer Kurvenverlauf der Suszeptibilität gegen die Temperatur für verschiedene magnetische Ordnungen. [22]

Die Messung wurde mit einer pulverförmigen Probe mit dem Gerät MPMS SQUID Magnetometer (Quantum Design, 6325 Lusk Boulevard, San Diego) durchgeführt. Dabei wurde die Suszeptibilität als Funktion von Temperatur und magnetischem Feld gemessen. Es wurden Messungen im Temperaturbereich von 2 K bis 300 K durchgeführt. Die magnetische Flussdichte der angelegten magnetischen Felder betrug 0,01 T, 0,1 T, 1 T, und 5 T. Mit dem verwendeten Gerät ist es möglich schon geringe Änderungen im Magnetfeld zu erfassen. [23]

## 4. Pyroarsenit

Bei den Versuchen, die ursprüngliche Zielsubstanz  $\text{MnAs}_2\text{O}_4$  mittels Hydrothermalsynthese herzustellen, kam es zur Bildung der Verbindung  $\text{Mn}_2\text{As}_2\text{O}_5$ . Da es sich bei diesem Material, in weiterer Folge Pyroarsenit genannt, um eine bis dato noch nicht bekannte Substanz handelte, wurden gezielte Syntheseversuche angeschlossen und eine Kristallstrukturbestimmung durchgeführt. Die Synthese dieses Produkts in phasenreiner Ausbeute ermöglichte noch weitere physikalisch-analytische Untersuchungen.

### 4.1. Synthese

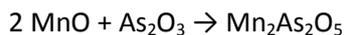
Die Versuche wurden nach der Beschreibung in Abschnitt 2 durchgeführt. Da bei der ursprünglichen Versuchsplanung ein molares Verhältnis des Mangansalzes zu Arsen(III)oxid von 1:1 angesetzt wurde, entstand das Pyroarsenit zunächst als Mischphase (eine genaue Identifizierung und Zuordnung der anderen Phasen war über Röntgenphasenanalyse nicht möglich). Bei weiteren Versuchen unter gleichen Bedingungen (Temperatur und pH-Wert) mit einem molaren Verhältnis von Mangansalz zu Arsen(III)oxid von 2:1 konnte ein phasenreines Produkt über diese Route generiert werden. Genaue Angaben zur Reaktion sind in Tabelle 6 gegeben. Die weiteren Einstellungen für die Hydrothermalsynthese des Produkts sind eine Temperatur von 210 °C, 2 ml Volumen an Wasser, Reaktionsdauer 120 Stunden und einem Reaktionsansatz bezogen auf  $\text{MnAs}_2\text{O}_4$  von 100 mg.

Tabelle 6: Angaben zu den verwendeten Reaktionsedukten bei der Hydrothermalsynthese des  $\text{Mn}_2\text{As}_2\text{O}_5$ .

| Edukte   | M [ $\text{g mol}^{-1}$ ] | n [mmol] | m [mg] | molares Verhältnis |
|--|---------------------------|----------|--------|--------------------|
| $\text{Mn}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ | 245,09                    | 0,744    | 182,37 | 2                  |
| $\text{As}_2\text{O}_3$  | 197,84                    | 0,372    | 73,63  | 1                  |
| NaOH   | 40,0                      | 0,744    | 29,76  | 2                  |

Mit den beschriebenen Versuchsbedingungen und dem Edukt Manganacetat konnte mehrfach phasenreines Produkt hergestellt werden (Angaben zu weiteren Reaktionsansätzen siehe 10 Anhang). Die Einstellung des pH-Werts (ca. 6-7) spielte bei der Synthese dieses Produkts eine wesentliche Rolle. Höhere oder niedrigere pH-Bedingungen führten nicht zur Bildung von Pyroarsenit. Das Produkt besteht aus farblosen bis blass rosafarbenen, nadelförmigen Kristallen.

Des Weiteren wurden Festkörperreaktionen für die Herstellung dieser Verbindung durchgeführt, basierend auf der Synthese von  $\text{Co}_2\text{As}_2\text{O}_5$  in Glasampullen. [4] Ein Phasengemenge, welche das Pyroarsenit enthielt, konnte bei der Synthese mit einer Temperatur von 600 °C erzielt werden. Die anderen Komponenten konnten mittels XRPD nicht zugeordnet werden. Angaben zu dieser Synthese sind in Reaktionsgleichung 2 und Tabelle 7 gegeben. Weitere Reaktionsparameter sind bezogen auf einen Reaktionsansatz auf  $\text{Mn}_2\text{As}_2\text{O}_5$  von 150 mg und eine Reaktionsdauer von 287 Stunden.



*Reaktionsgleichung 2: Synthese von Pyroarsenit aus Mangan(II)oxid mittels Festkörperreaktion.*

*Tabelle 7: Angaben zu den verwendeten Reaktionsedukten bei der Festkörperreaktion von  $\text{Mn}_2\text{As}_2\text{O}_5$ .*

| Edukte                         | M [ $\text{g mol}^{-1}$ ] | n [mmol] | m [mg] | molares Verhältnis |
|--------------------------------|---------------------------|----------|--------|--------------------|
| MnO                            | 70,90                     | 0,883    | 62,60  | 2                  |
| As <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | 197,84                    | 0,442    | 87,45  | 1                  |

Festkörperreaktionen bei niedriger und höherer Temperatur haben kein identifizierbares Produkt geliefert. In diesen Reaktionsansätzen konnten größtenteils nur die Ausgangssubstanzen im Gemisch nachgewiesen werden.

Da die Synthese über die Hydrothermalroute zu besseren Ergebnissen geführt hat, wurden daher keine weiteren Festkörpersynthesen durchgeführt.

## 4.2. Strukturanalyse

Es konnten mehrfach qualitativ gute Einkristalle gezüchtet werden. Mit einem ausgesuchten Kristall wurde eine Strukturbestimmung auf Basis einer Einkristalldiffraktometermessung durchgeführt. Die Strukturlösung erfolgte mit Direkten Methoden und die nachfolgende Strukturverfeinerung mittels der Programmsammlung SHELXTL [15]. Der gemessene Kristall zeigte pseudo-orthorhombische Metrik ( $\beta$ -Winkel nahe 90°) und war entsprechend verzwilligt. Die Verzwilligung durch Pseudo-Merohedrie zeigte sich durch eine Spiegelebene senkrecht zur *c*-Achse als Symmetrieoperation. Das Verhältnis der beiden Zwillingsdomänen betrug ca. 1:4.

### 4.2.1. Strukturdaten

Im Folgenden sind die Details der Kristallstrukturbestimmung angegeben. Diese setzen sich aus den relevanten Kristalldaten, der Datensammlung und den Parametern der Verfeinerung in Tabelle 8 zusammen. Um eine hohe Redundanz zu erhalten, wurde die Strategie für die Messung auf Basis des triklinen Kristallsystems erstellt.

Tabelle 8: Kristalldaten, Datensammlung und Parameter der Strukturverfeinerung des Pyroarsenits.

|   |  |
|---|--|
| Chemische Formel  | Mn <sub>2</sub> As <sub>2</sub> O <sub>5</sub> |
| Molare Masse $M_r$ [g mol <sup>-1</sup> ]                 | 339,72   |
| Kristallsystem, Raumgruppe (Nr.)                          | Monoklin, $I2/a$ (15)                          |
| $a, b, c$ [Å]   | 10,1815(10), 13,3254(15), 14,579(2)            |
| $\beta$ [°]   | 90,096(3)                                      |
| $V$ [Å <sup>3</sup> ]                                     | 1978,0(4)                                      |
| $Z$   | 16   |
| Berechnete Dichte [g cm <sup>-3</sup> ]                   | 4,563  |
| $F(000)$  | 2496   |
| Absorptionskoeffizient $\mu$ [mm <sup>-1</sup> ]          | 18,316   |
| Kristallgröße [mm]  | 0,05 x 0,02 x 0,02                             |
| Temperatur [K]  | 296  |
| Strahlungstyp ( $\lambda$ [Å])                            | Mo K $\alpha$ , 0,71073                        |
| Transmissionsfaktoren $T_{min}/T_{max}$                   | 0,4612/0,7707                                  |
| Bereich der Datensammlung, $\theta$ [°]                   | 2,1 – 31,8                                     |
| Bereich der Miller Indices $h, k, l$                      | -15:15 ; -19:19 ; -21:21                       |
| Anzahl der gemessenen/unabhängigen Reflexe                | 46122/3378                                     |
| Aufgezeichnete Reflexe [ $I > 2 \sigma(I)$ ]              | 2755   |
| $R_{int}$   | 0,089  |
| Absorptionskorrektion                                     | Multi-scan; SADABS                             |
| Extinktionskoeffizient, $k^a$                             | 0,000104(7)                                    |
| Anzahl an Daten/ Parameter                                | 3378/168                                       |
| Finale $R$ Indices [ $I > 2 \sigma(I)$ ] $R/wR2$          | 0,0319/ 0,0512                                 |
| $R$ Indices (alle Daten) $R1/wR2$                         | 0,0525/ 0,0586                                 |
| Güte der Anpassung $S$                                    | 1,025  |
| $\Delta\rho_{min}, \Delta\rho_{max}$ [e Å <sup>-3</sup> ] | 0,954 -1,135                                   |

### 4.2.2. Strukturbeschreibung

In Tabelle 9 sind die Lagen der Atome, beschrieben durch die Koordinaten  $x$ ,  $y$  und  $z$ , sowie der äquivalente isotrope Auslenkungsparameter für jede Atomposition angeführt.

Tabelle 9: Atompositionen im Pyroarsenit.

| Atom | Wyckoff-Position | $x$        | $y$         | $z$        | $U_{\text{eq}} [\text{\AA}^2]$ |
|------|------------------|------------|-------------|------------|--------------------------------|
| As1  | 8 <i>f</i>       | 0,02169(5) | 0,24858(4)  | 0,52058(3) | 0,0110(1)                      |
| As2  | 8 <i>f</i>       | 0,24353(5) | -0,11550(4) | 0,36687(4) | 0,0094(1)                      |
| As3  | 8 <i>f</i>       | 0,47330(5) | 0,23225(4)  | 0,26282(4) | 0,0104(1)                      |
| As4  | 8 <i>f</i>       | 0,27779(5) | 0,61126(4)  | 0,36726(4) | 0,0092(1)                      |
| Mn1  | 4 <i>b</i>       | 0          | 0           | 0,5        | 0,0096(3)                      |
| Mn2  | 8 <i>f</i>       | 0,48264(7) | -0,01686(5) | 0,25647(6) | 0,0113(2)                      |
| Mn3  | 8 <i>f</i>       | 0,24163(8) | 0,11655(6)  | 0,37748(7) | 0,0130(2)                      |
| Mn4  | 8 <i>f</i>       | 0,24805(8) | 0,38672(7)  | 0,38140(7) | 0,0126(2)                      |
| Mn5  | 4 <i>a</i>       | 0          | 0,5         | 0,5        | 0,0101(3)                      |
| O1   | 8 <i>f</i>       | 0,3804(3)  | 0,2539(3)   | 0,3708(3)  | 0,0155(9)                      |
| O2   | 8 <i>f</i>       | 0,1033(4)  | 0,3532(3)   | 0,4784(3)  | 0,0172(11)                     |
| O3   | 8 <i>f</i>       | 0,2033(3)  | 0,6022(3)   | 0,2529(3)  | 0,0156(10)                     |
| O4   | 8 <i>f</i>       | 0,3717(3)  | 0,1295(2)   | 0,2351(3)  | 0,0134(10)                     |
| O5   | 8 <i>f</i>       | 0,3863(3)  | 0,5069(3)   | 0,3599(2)  | 0,0107(9)                      |
| O6   | 8 <i>f</i>       | 0,1053(3)  | -0,0388(3)  | 0,3662(3)  | 0,0147(10)                     |
| O7   | 8 <i>f</i>       | 0,3537(3)  | -0,0206(3)  | 0,3986(2)  | 0,0142(10)                     |
| O8   | 8 <i>f</i>       | 0,1091(4)  | 0,1445(3)   | 0,4853(3)  | 0,0207(11)                     |
| O9   | 8 <i>f</i>       | 0,4127(4)  | 0,3372(3)   | 0,2104(3)  | 0,0196(11)                     |
| O10  | 8 <i>f</i>       | 0,1495(4)  | 0,5448(3)   | 0,4143(3)  | 0,0263(14)                     |

Die Struktur des Pyroarsenits ist sehr komplex. Sie beinhaltet vier kristallographisch unterschiedliche Arsenkationen ( $\text{As}^{3+}$ ) sowie fünf ebenso kristallographisch nicht identische Mangankationen ( $\text{Mn}^{2+}$ ). Des Weiteren wurden zehn kristallographisch unterschiedliche Sauerstoffpositionen ( $\text{O}^{2-}$ ) über die Strukturverfeinerung ermittelt.

Die folgende Darstellung (Abbildung 3) zeigt die Struktur des Pyroarsenits in einer Projektion entlang der  $c$ -Achse. Darstellungen in Richtung der  $a$ - und  $b$ -Achse sind unter 10 Anhang (ad Pyroarsenit) angeführt.

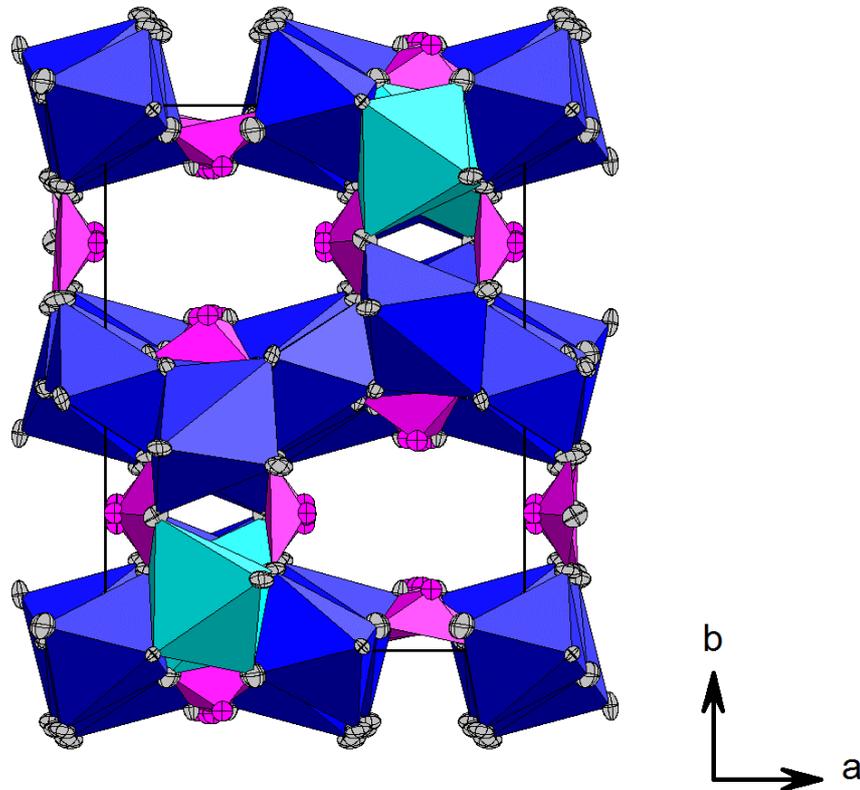


Abbildung 3: Pyroarsenit, Projektion der Kristallstruktur entlang  $[001]$ . Es wurde eine Darstellung in Polyederoptik verwendet. Die gewählte Wahrscheinlichkeitsfunktion der Ellipsoide der Atome an den Ecken beträgt 70 %. (Die Atome Mn1, Mn2, Mn3 und Mn5 sind in Blau, Mn4 in Türkis, alle As in Pink und sämtliche O Atome in Grau dargestellt.)

Die Arsenatome sind jeweils mit drei Sauerstoffatomen verknüpft und sitzen an der Spitze einer trigonalen Pyramide. Es handelt es sich um die typische Koordination des  $\text{As}^{3+}$  zu  $\psi\text{-[AsO}_3\text{]}^{3-}$  Einheiten. Dabei beinhaltet die Notation  $\psi$  das stereoselektive freie Elektronenpaar (EP) des Arsens. [3] Diese freien EP zeigen in die Lücken der Struktur bzw. bedingen diese Lücken (nur ersichtlich entlang der Projektionsebene  $[001]$ ).

Jeweils zwei der vier kristallographisch unterschiedlichen Arsenatome teilen sich unter Ausbildung einer  $[\text{As}_2\text{O}_5]^{4-}$ -Gruppe ein Sauerstoffatom (siehe Abbildung 4). Diese Gruppen ziehen sich wie zweigliedrige Ketten in Reihen in Richtung der  $c$ -Achse durch die Struktur. Die Mangankationen im Pyroarsenit weisen eine ungleichmäßige Koordinationsumgebung auf, wobei sowohl verzerrt oktaedrische als auch quadratische-pyramidale Verknüpfungen zum Sauerstoff ausgebildet werden.

Aus obenstehendem Bild geht deutlich hervor, dass die verzerrten  $[\text{MnO}_6]$ -Oktaeder (blau) über Kanten und Ecken miteinander, aber auch mit den Pyroarsenitgruppen, verknüpft sind. Mn1 bildet ein eher leicht verzerrtes Oktaeder mit den zugehörigen Winkeln in Tabelle 10 aus. Sämtliche Winkel der Bindungen im Pyroarsenit sind dort angeführt (zugehörige Bindungslängen siehe im Folgenden Tabelle 11, Tabelle 12 und Tabelle 13). Die Angabe erfolgte in Form eines Winkelbereichs und unter Einteilung in *cis*- und *trans*-Konfiguration für die O-Mn-O Winkel. Die Atome Mn2 und Mn3 sind ebenfalls sechsfach koordiniert, weisen jedoch deutlich verzerrte Polyeder auf. Hingegen bildet Mn5 ein gestrecktes Oktaeder. Das in hellblau dargestellte Mn4 bildet mit fünf Sauerstoffatomen eine quadratische  $[\text{MnO}_5]$ -Pyramide aus. Es ist ebenfalls über Kanten, aber auch über eine Ecke mit den anderen Einheiten verknüpft. Die Koordinationsform für das Mn4 wurde über den Geometrieindex  $\tau_5$  für Fünffach-Koordination nach Formel 1 berechnet. Dabei sind  $\alpha$  und  $\beta$  die größten Valenzwinkel dieser Einheit. Der Index bewegt sich zwischen den Werten 0 (quadratisch-pyramidale Anordnung) und 1 (trigonal-bipyramidale Anordnung). [24] Für Mn4 beträgt der Wert 0,3. Somit tendiert es zu einer quadratischen Pyramide hin, bei der die Grundfläche von vier Sauerstoffatomen aufgespannt wird.

$$\tau_5 = (\beta - \alpha) / 60^\circ$$

Formel 1: Berechnung des Geometrieindex für fünffach-Koordination  $\tau_5$ ; mit  $\alpha < \beta$  (größten Valenzwinkel). [24]

Tabelle 10: Bindungswinkel im Pyroarsenit.

| Bindung              | Bindungswinkel [°]         |
|----------------------|----------------------------|
| <i>cis</i> O-Mn1-O   | 76,33(12) - 103,67(12)     |
| <i>trans</i> O-Mn1-O | 180                        |
| <i>cis</i> O-Mn2-O   | 68,20(12) - 135,73(16)     |
| <i>trans</i> O-Mn2-O | 164,34(14) - 170,78(13)    |
| <i>cis</i> O-Mn3-O   | 63,40(14) - 135,93(15)     |
| <i>trans</i> O-Mn3-O | 151,29(15) - 172,72(15)    |
| O-Mn4-O              | 64,10(14) - 166,04(15)     |
| <i>cis</i> O-Mn5-O   | 79,66(15) - 100,34(15)     |
| <i>trans</i> O-Mn5-O | 180                        |
| O-As1-O              | 90,48(19) - 106,99(19)     |
| O-As2-O              | 89,53(15) - 100,23(18)     |
| O-As3-O              | 90,89(18) - 108,78(18)     |
| O-As4-O              | 90,88(18) - 98,60(15)      |
| As-O-As              | 116,06(16) oder 137,33(18) |

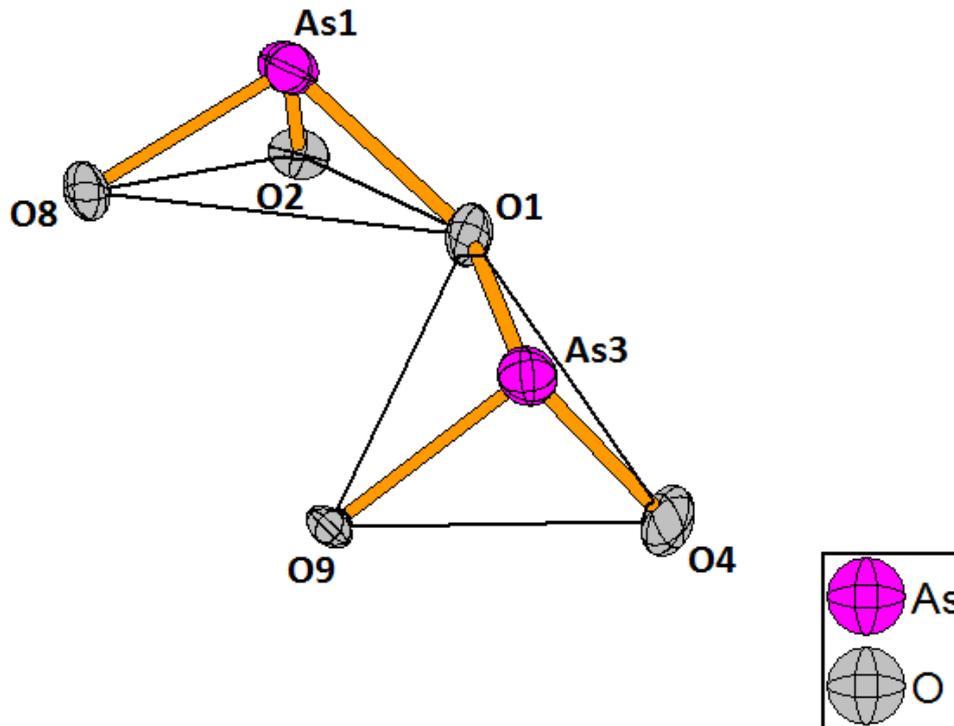


Abbildung 4: Darstellung einer der beiden Pyro-Gruppen im Pyroarsenit durch Verknüpfung zweier Arsenatome unter Ausbildung einer Sauerstoffbrücke.

Die Arsenatome bilden, über eine Sauerstoffbrücke mit einem weiteren Arsenatom verbunden, zwei verknüpfte trigonal-pyramidale Einheiten aus. Dabei sind As1 und As3 über O1 mit einem Winkel von  $116,06(16)^\circ$  verbunden. Die zweite Einheit besteht aus As2 und As4, verbunden über O3 mit einem Winkel von  $137,33(18)^\circ$ . Durch diese Sauerstoffbrücke werden die Pyroarsenitgruppen bestehend aus  $[\text{As}_2\text{O}_5]^{4-}$ -Einheiten gebildet. Die Bindungsabstände As-O sind relativ ähnlich und betragen zwischen  $1,722(4) \text{ \AA}$  und  $1,860(4) \text{ \AA}$ . Die Bindung zum Sauerstoffatom, welches die Brücke bildet, ist dabei am längsten. Ähnliche Bindungsabstände für As-O weist auch die Verbindung  $\text{Co}_2\text{As}_2\text{O}_5$  mit ca.  $1,76 \text{ \AA}$  und für die As-O-As Einheit mit ca.  $1,83 \text{ \AA}$  auf. [4]

Um eine genauere Aussage über die Koordination der einzelnen Mangankationen, aber auch der anderen, im Pyroarsenit vorhandenen Atome, machen zu können, wurden die Bindungswerte (S) der möglichen Bindungen in der gesamten Struktur berechnet. Die im Folgenden angeführten Tabellen zeigen die Berechnung der Bindungswerte nach der Bindungswertmethode (BVM). Dabei wird der Zusammenhang zwischen der Valenz und der Länge einer Bindung zwischen Zentralatom und Ligand berücksichtigt. Es wird also festgestellt, mit welchem Anteil dieses Atom zur Bindungssättigung des Zentralatoms beiträgt. Die elektronische Sättigung korreliert mit der Oxidationsstufe, also der Wertigkeit des jeweiligen Atoms. Der Zusammenhang der Bindungslänge und der Bindungsstärke ist die Basis dieser Berechnung. [25]

Die Berechnung der Bindungswalenz erfolgt mit Formel 2:

$$S = \exp[(R_o - R)/B]$$

*Formel 2: Berechnung der Bindungswalenz  $S$  ( $R$ =Bindungslänge,  $R_o$  und  $B$ , elementspezifische Parameter). [26]*

Die Berechnung aller Bindungswalenzen erfolgte mittels der Software softBV 0.96 [27]. Es wurden verschiedene Werte für  $R_o$  (Bindungswalenzparameter für die Umgebung eines Kations und elementabhängig) und  $B$  (elementabhängige Konstante) eingesetzt. Dadurch kann ein Vergleich der Bindungswalenzen angestellt werden. Eine Auflistung aller Bindungslängen im Pyroarsenit ist unter 10 Anhang angeführt. Die Problematik dieser empirischen Methode liegt in der Festlegung der elementabhängigen Werte für  $R_o$  und  $B$ , da diese einen großen Einfluss auf die Berechnung haben. Weiters werden die Valenz schwacher Bindungen bei der Berechnung nach Formel 2 überschätzt und starke Bindungen aufgrund des steilen Anstiegs der Exponentialkurve unterschätzt. [25] Es wurden die Parameter für Mangan  $R_o = 1,79$ ,  $B = 0,37$  und für Arsen  $R_o = 1,789$ ,  $B = 0,37$  nach Brown und Altermatt eingesetzt. [28] Für Vergleichsrechnungen wurden die Werte nach Gagné und Hawthorne für Mangan  $R_o = 1,740$ ,  $B = 0,417$  und für Arsen  $R_o = 1,775$ ,  $B = 0,423$  verwendet. [29]

Alle Manganatome besitzen die Oxidationsstufe +II im Pyroarsenit. Demnach muss die Summe der jeweiligen Bindungswalenz nahe zwei sein. Die Mn-O-Bindungslängen sind typischerweise in einem Bereich von 2,0-2,5 Å, wobei eine exakte Eingrenzung nicht direkt möglich ist. Die Bindungslängen Mn-O variieren sehr stark, und daher werden in den folgenden Berechnungen auch längere Bindungsabstände mit einbezogen.

Die Summe der Valenzen mit den Parametern nach Gagné und Hawthorne sind für Mangan etwas höher als jene mit Werten nach Brown und Altermatt (siehe Tabelle 11).

*Tabelle 11: Vergleich der Bindungswalenz für Mn1 bis Mn5 im Pyroarsenit.*

| Bindung             | Länge [Å] | Bindungswalenz [v.u.] [28] | Bindungswalenz [v.u.] [29] |
|---------------------|-----------|----------------------------|----------------------------|
| Mn1-O6              | 2,2867    | 0,261                      | 0,270                      |
| Mn1-O7              | 2,1147    | 0,416                      | 0,407                      |
| Mn1-O8              | 2,2334    | 0,302                      | 0,306                      |
| Mn1-O6*             | 2,2867    | 0,261                      | 0,270                      |
| Mn1-O7*             | 2,1147    | 0,416                      | 0,407                      |
| Mn1-O8*             | 2,2334    | 0,302                      | 0,306                      |
| <b>BV-Summe Mn1</b> |           | <b>1,983 ± 0,017</b>       | <b>2,012 ± 0,012</b>       |

|                     |        |                      |                      |
|---------------------|--------|----------------------|----------------------|
| Mn2-O3              | 2,2125 | 0,319                | 0,322                |
| Mn2-O4              | 2,2749 | 0,270                | 0,277                |
| Mn2-O5              | 2,1833 | 0,345                | 0,345                |
| Mn2-O6              | 2,1592 | 0,369                | 0,366                |
| Mn2-O7              | 2,4553 | 0,166                | 0,180                |
| Mn2-O9              | 2,2691 | 0,274                | 0,281                |
| Mn2-O10             | 2,8524 | 0,057                | 0,069                |
| <b>BV-Summe Mn2</b> |        | <b>1,826 ± 0,174</b> | <b>1,888 ± 0,112</b> |
| Mn3-O1              | 2,3143 | 0,242                | 0,252                |
| Mn3-O4              | 2,4702 | 0,159                | 0,174                |
| Mn3-O6              | 2,4977 | 0,148                | 0,163                |
| Mn3-O7              | 2,1761 | 0,352                | 0,351                |
| Mn3-O8              | 2,5378 | 0,133                | 0,148                |
| Mn3-O9              | 2,1175 | 0,413                | 0,404                |
| Mn3-O8*             | 2,1065 | 0,425                | 0,415                |
| <b>BV-Summe Mn3</b> |        | <b>1,908 ± 0,092</b> | <b>1,969 ± 0,031</b> |
| Mn4-O1              | 2,23   | 0,304                | 0,309                |
| Mn4-O2*             | 2,5802 | 0,118                | 0,133                |
| Mn4-O4              | 2,1002 | 0,432                | 0,422                |
| Mn4-O5              | 2,1553 | 0,373                | 0,369                |
| Mn4-O10             | 2,3824 | 0,202                | 0,214                |
| Mn4-O2              | 2,0925 | 0,442                | 0,429                |
| Mn4-O9              | 3,0781 |                      | 0,040                |
| <b>BV-Summe Mn4</b> |        | <b>1,941 ± 0,059</b> | <b>1,983 ± 0,017</b> |
| Mn5-O2              | 2,2435 | 0,294                | 0,299                |
| Mn5-O5              | 2,3479 | 0,221                | 0,233                |
| Mn5-O10             | 2,0593 | 0,483                | 0,465                |
| Mn5-O2*             | 2,2435 | 0,294                | 0,299                |
| Mn5-O5*             | 2,3479 | 0,221                | 0,233                |
| Mn5-O10*            | 2,0593 | 0,483                | 0,465                |
| <b>BV-Summe Mn5</b> |        | <b>2,021 ± 0,021</b> | <b>2,038 ± 0,038</b> |

Das Mn1 bildet ein symmetrisches Oktaeder. Für die Berechnung der Bindungswertsumme wurden sechs Bindungen mit einbezogen. Es kommt zu einer Bindungswertabsättigung bei ca. 2 v.u..

Die Summe der Bindungswerten für Mn2 bleibt trotz Einberechnung von sieben Bindungen unter dem Wert von 2 v.u.. Zwei der Bindungen tragen mit einer Bindungslänge  $> 2,4 \text{ \AA}$  nur gering zur Bindungswertabsättigung bei, können jedoch nicht vernachlässigt werden. Es wird festgehalten, dass Mn2 laut BVM siebenfach koordiniert ist.

Wie auch bei Mn2 erfolgt die Bindungswertabsättigung von Mn3 über sieben Sauerstoffatome. Auch hier bleiben die berechneten Werte unterhalb von 2 v.u.. Wiederum können Beiträge schwacher Mn-O-Bindungen nicht vernachlässigt werden.

Die Bindungswertsumme von Mn4 setzt sich, je nach Berechnung, aus fünf oder sechs Sauerstoffatomen zusammen. Der Beitrag der Bindung Mn4-O9 mit einer Länge  $> 3 \text{ \AA}$  ist vernachlässigbar klein, weshalb in diesem Fall nach BVM von einer stark verzerrten oktaedrischen Anordnung auszugehen ist. Dieses Ergebnis stützt also die zuvor beschriebene Bindungssituation einer quadratisch-pyramidalen fünffach-Koordination nicht. Je nach Betrachtungsweise wird die Bindung der Länge  $2,5802 \text{ \AA}$  berücksichtigt oder nicht, wobei ein klarer Grenzwert nicht existiert und individuell festgelegt werden muss.

Mn5 bildet mit den Liganden ein auf die Bindungssituation bezogen abgesättigtes und leicht verzerrtes Oktaeder. Für die Berechnung der Bindungswertsumme wurden sechs Bindungen mit einbezogen. Die Bindungswertsumme ist knapp größer als 2 v.u..

Generell beinhaltet eine höhere Koordinationszahl größere Bindungsabstände, um einen vergleichbaren Wert der Bindungswertsumme zu erhalten. Jedoch ist damit auch eine höhere Varianz gegeben. [4] Fazit ist, dass die Annahme der sechsfach koordinierten Atome Mn2 und Mn3 durch Berechnungen der Bindungswertsumme nicht bestätigt wird. Der BVM nach sind beide Atome durch jeweils sieben Sauerstoffatome abgesättigt. Auch das mit fünf Sauerstoffbindungen als quadratisch-pyramidal beschriebene Mn4-Atom bildet laut BVM mit sechs Sauerstoffatomen Bindungen aus. Da, wie eingangs erwähnt, die Wahl der Parameter eine wesentliche Rolle bei der Berechnung der Bindungswerten spielt, aber auch die unterschiedliche Stärke der Bindungen nicht gleich bewertet wird, sind diese Ergebnisse nur unter Vorbehalt zu interpretieren.

Das im Pyroarsenit vorhandene Arsenkation ist dreiwertig positiv geladen. Die berechnete Bindungswalenz sollte demnach einen Wert von ca. drei aufweisen. In Tabelle 12 sind die Berechnungen für As1, As2, As3 und As4 angeführt, welche ähnliche Bindungswalenzen aufweisen. Im Unterschied zu den Berechnungen der Mangankationen sind die Werte nach Gagné und Hawthorne leicht niedriger als jene nach Brown und Altermatt.

Tabelle 12: Vergleich der Bindungswalenz für As1 bis As4 im Pyroarsenit.

| Bindung             | Länge [Å] | Bindungswalenz [v.u.] [28] | Bindungswalenz [v.u.] [29] |
|---------------------|-----------|----------------------------|----------------------------|
| As1-O1              | 1,871     | 0,801                      | 0,797                      |
| As1-O2              | 1,74      | 1,154                      | 1,097                      |
| As1-O8              | 1,727     | 1,183                      | 1,121                      |
| <b>BV-Summe As1</b> |           | <b>3,192 ± 0,192</b>       | <b>3,117 ± 0,117</b>       |
| As2-O3              | 1,8375    | 0,877                      | 0,863                      |
| As2-O6              | 1,7394    | 1,144                      | 1,088                      |
| As2-O7              | 1,752     | 1,105                      | 1,056                      |
| <b>BV-Summe As2</b> |           | <b>3,16 ± 0,16</b>         | <b>3,076 ± 0,076</b>       |
| As3-O1              | 1,8604    | 0,825                      | 0,817                      |
| As3-O4              | 1,7626    | 1,074                      | 1,030                      |
| As3-O9              | 1,7085    | 1,243                      | 1,170                      |
| <b>BV-Summe As3</b> |           | <b>3,217 ± 0,217</b>       | <b>3,153 ± 0,153</b>       |
| As4-O3              | 1,8345    | 0,884                      | 0,869                      |
| As4-O5              | 1,7794    | 1,026                      | 0,990                      |
| As4-O10             | 1,7216    | 1,999                      | 1,135                      |
| <b>BV-Summe As4</b> |           | <b>3,154 ± 0,154</b>       | <b>3,078 ± 0,078</b>       |

Die berechneten Bindungswalenzen weisen nur einen geringen Unterschied auf. Es ist deutlich zu sehen, dass der Beitrag des brückenbildenden Sauerstoffatoms aufgrund der längeren Bindung deutlich geringer ist im Vergleich zu denen der beiden anderen Sauerstoffatome.

Die Oxidationsstufe der Sauerstoffanionen beträgt –II. In der Tabelle 13 ist die Berechnung der Bindungswalenz von O1 und O2 als Beispiel angeführt. Die weiteren Berechnungen für O3 bis O10 sind im Abschnitt 10 Anhang aufgelistet. Die Summe der Bindungswalenz dieser Sauerstoffatome beträgt in allen Fällen ca. 2 v.u..

Tabelle 13: Vergleich der Bindungswalenz für O1 und O2 im Pyroarsenit.

| Bindung            | Länge [Å] | Bindungswalenz [v.u.] [28] | Bindungswalenz [v.u.] [29] |
|--------------------|-----------|----------------------------|----------------------------|
| Mn3-O1             | 2,3143    | 0,242                      | 0,252                      |
| Mn4-O1             | 2,230     | 0,305                      | 0,309                      |
| As1-O1             | 1,8712    | 0,801                      | 0,797                      |
| As3-O1             | 1,8605    | 0,824                      | 0,817                      |
| <b>BV-Summe O1</b> |           | <b>2,194 ± 0,194</b>       | <b>2,217 ± 0,217</b>       |
| Mn4-O2             | 2,5803    | 0,118                      | 0,133                      |
| Mn5-O2             | 2,2434    | 0,294                      | 0,299                      |
| As1-O2             | 1,736     | 1,154                      | 1,097                      |
| Mn4*-O2            | 2,0925    | 0,442                      |                            |
| <b>BV-Summe O2</b> |           | <b>2,035 ± 0,035</b>       | <b>2,011 ± 0,011</b>       |

Das O1 partizipiert an vier Bindungen, die Bindungswalenzsumme liegt leicht über zwei. Die Bindung von Arsen zum Sauerstoffatom ist kürzer und somit stärker als jene mit Mangan und trägt daher mehr zur Bindungsabsättigung des Sauerstoffs bei.

O2 ist laut BVM je nach der vorher erwähnten Betrachtungsweise an drei bis vier Bindungen beteiligt. In diesen Fällen liegt die Bindungswalenz nur knapp über zwei. Beide Berechnungen ergeben fast den gleichen Wert, obwohl unterschiedlich viele Bindungen berücksichtigt wurden. Dies zeigt deutlich, wie schwach die Mn4-O2-Bindung ist.

Zur Validierung des Strukturmodells wurde der „Global instability index“ (GII) herangezogen. [25] Dieser Wert gibt an, inwiefern die Bindungswalenzregel vom erwarteten Ergebnis für alle Atome in der Gesamtstruktur abweicht. Je kleiner der GII-Wert, desto stabiler ist die Struktur. Der Vergleich der berechneten GII-Werte basierend auf den unterschiedlichen Parametern von Gagné und Hawthorne (GII = 0,117 v.u.) und Brown und Altermatt (GII = 0,090 v.u.) zeigt geringe Unterschiede.

### 4.3. Substanzcharakterisierung

Alle Produkte wurden vorweg mittels XRPD analysiert, was einen schnellen Abgleich in Bezug auf Phasenreinheit ermöglichte. Als weitere Charakterisierungsmethoden wurden eine Analyse mittels Raman-Spektroskopie sowie eine magnetische Suszeptibilitätsmessung durchgeführt.

#### 4.3.1. Pulverdiffraktometrie

In Abbildung 5 ist das Pulverdiffraktogramm des Pyroarsenits (Ansatz 3-19) und die dazu gehörige Rietveldverfeinerung mit dem Programm Topas dargestellt. Die Auswertungen anderer Ansätze phasenreinen Pyroarsenits sind unter 10 Anhang zu finden.

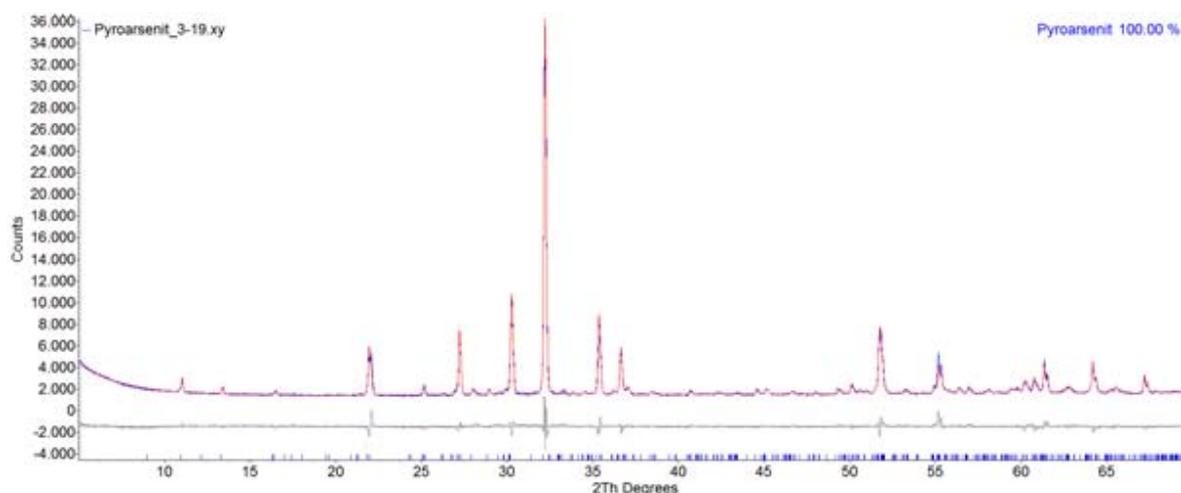


Abbildung 5: Rietveldverfeinerung von Pyroarsenit mit dem Programm Topas.

Aus dem Beugungsdiagramm geht hervor, dass alle Reflexe mit dem simulierten Reflexprofil aus der Rietveldverfeinerung beschrieben werden können. Die blaue Linie zeigt die Messung. Diese ist durch die rote Linie der Simulation überlagert. Die graue Linie im unteren Teil des Bildes zeigt die Differenz der Intensitäten aus Messung und Simulation. Die gute Anpassung der Verfeinerung erfolgte durch Einbeziehung einer möglichen Vorzugsorientierung der Kristallite in Richtung [130] und [310] bei der Messung. Dadurch konnten alle Reflexintensitäten gut angepasst und beschrieben werden.

### 4.3.2. Raman-Spektroskopie

Mit einer phasenreinen Probe wurde ein Raman-Spektrum aufgenommen. Das Spektrum wurde aus einer Kombination von fünf Messungen erstellt. Dabei wurde jeweils 60 Sekunden lang gemessen (siehe Abbildung 6). Dieses Vorgehen dient dazu, einen Overflow, also zu hohe Intensitäten, zu vermeiden.

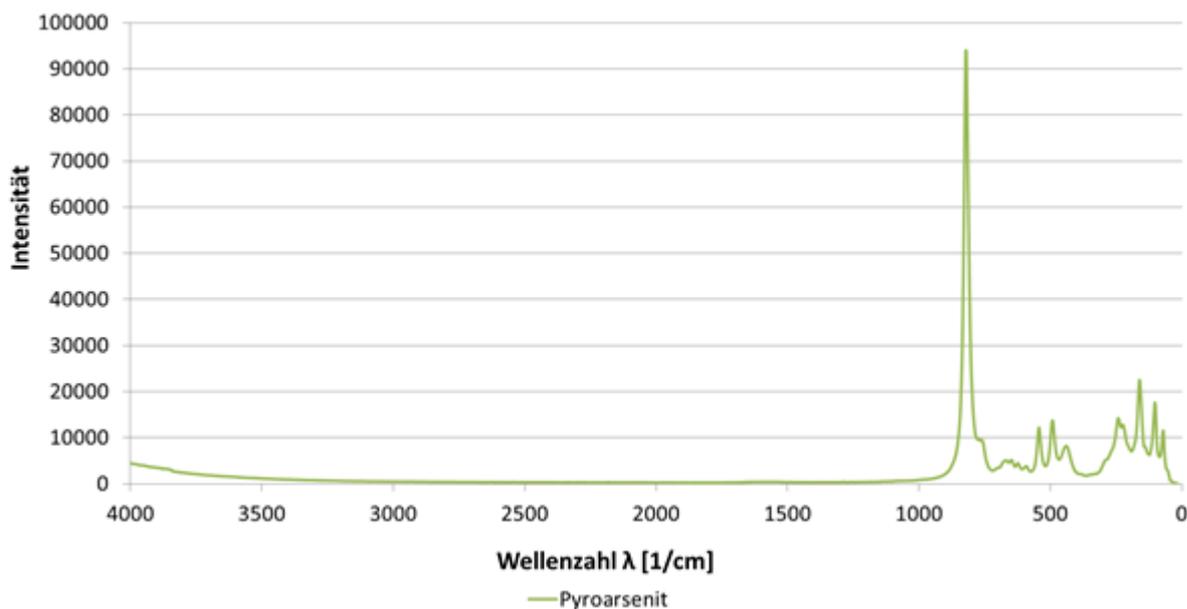


Abbildung 6: Raman-Spektrum des Pyroarsenits.

Im Bereich der niedrigeren Wellenzahlen bis maximal  $1000\text{ cm}^{-1}$  treten intensive Schwingungsbanden auf. Diese Banden sind den Schwingungen der  $\text{As}_2\text{O}_5$  Gruppe sowie den Mn-O-Schwingungen zuzuordnen. Ein Vergleich mit der Literatur zeigt, dass die Lage der Banden der As-O-As-Brücke bei ca.  $\nu = 737 - 770\text{ cm}^{-1}$  für die asymmetrische (starke Intensität) und  $\nu = 547\text{ cm}^{-1}$  für die symmetrische Schwingung (mittlere Intensität) gut mit dem gemessenen Spektrum übereinstimmen. [30] Banden von Sauerstoff in Verbindung mit zweiwertigen Metallkationen treten im Bereich bis maximal  $500\text{ cm}^{-1}$  auf. Auch dieser Bereich stimmt mit den Banden des Spektrums des Pyroarsenits überein. [30] Unterhalb dieser Wellenzahlen finden sich hauptsächlich Gitterschwingungen.

Das Spektrum weist keine Wasserbanden (Bereich  $3000 - 3700\text{ cm}^{-1}$ ) auf. Somit liegt kein Indikator für signifikante Anteile von Wasser oder Hydroxid in der Substanz vor. [30]

### 4.3.3. Magnetische Suszeptibilitätsmessung

Die magnetische Suszeptibilitätsmessung wurde bei unterschiedlichen Feldstärken durchgeführt. Die Ergebnisse dieser Messungen sind in Abbildung 7 und Abbildung 8 dargestellt. Die Parameter für die Anpassung und die reziproke Suszeptibilität gegen die Temperatur sind ebenfalls folgender Graphik zu entnehmen.

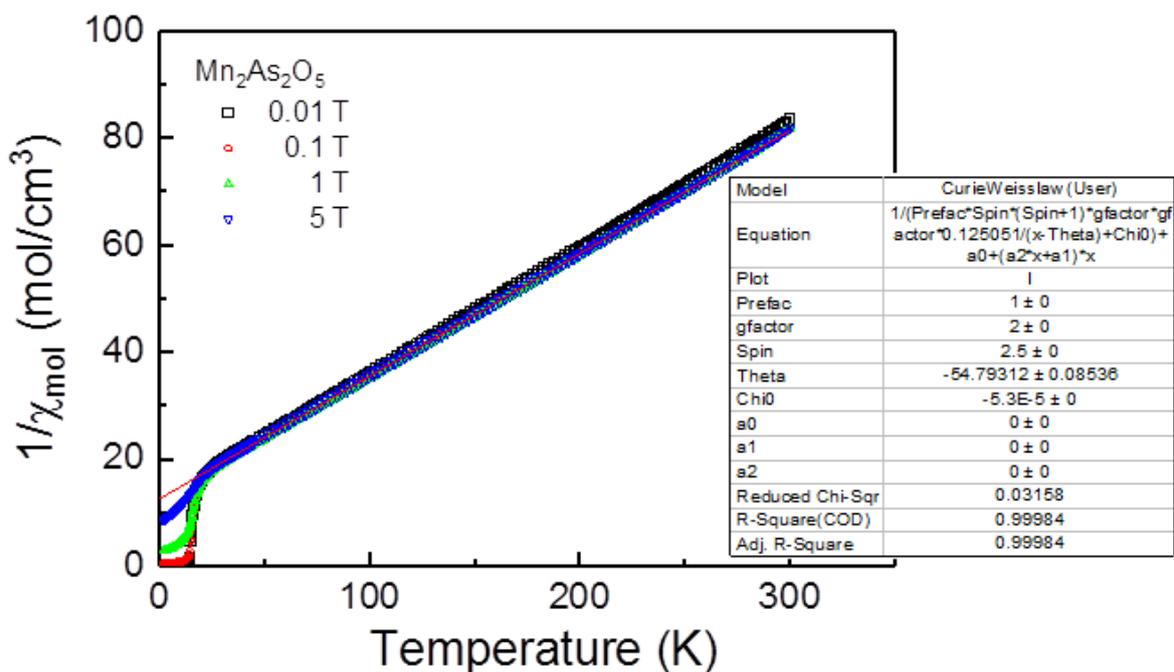


Abbildung 7: Inverse magnetische Suszeptibilität von  $Mn_2As_2O_5$  pro Atom Mn bei verschiedenen Feldstärken. Die dünne, rote Kurve ist mit den Werten des Modells erstellt und repräsentiert das Curie-Weiss-Gesetz.) [31]

Es handelt sich bei  $Mn_2As_2O_5$  um einen schwachen Ferromagneten mit einer Curie-Temperatur von  $T_C = 16$  K (an dieser Stelle ändert sich der Kurvenverlauf bei allen Messungen). Die ermittelte Curie-Weiss-Temperatur für das Pyroarsenit ist  $\theta = -54,79$  K. [31]

Die Auftragung der inversen Suszeptibilität gegen die Temperatur zeigt oberhalb von  $T_C$  bis zur RT, unabhängig der Feldstärke, einen typischen paramagnetischen Kurvenverlauf. [3] Das bedeutet, dass die magnetische Ordnung der Struktur ab dieser Temperatur nicht mehr vorhanden ist. Der Kurvenverlauf (lineare, angepasste Kurve in rot) ist typisch für eine paramagnetische Substanz und kann nach dem Curie-Weiss-Gesetz mittels Formel 3 beschrieben werden:

$$\chi(T) = \chi_0 + C/(T - \vartheta)$$

Formel 3: Curie-Weiss-Gesetz ( $\chi_0$  = diamagnet. Anteil,  $C$  = Curie-Konstante,  $\vartheta$  = Curie-Weiss-Temperatur. [3])

Die in Abbildung 8 dargestellten Molsuszeptibilitäten weisen sowohl eine Abhängigkeit zur angelegten Feldstärke als auch eine Temperaturabhängigkeit auf. Es ist eine Abnahme der Suszeptibilität  $\chi$  mit steigender Temperatur zu sehen. Ein Abgleich mit der Literatur zeigt, dass diese Eigenschaften für Ferromagnetismus zutreffend sind. [21] Die angegebene Suszeptibilität ( $\text{cm}^3 \text{mol}^{-1}$ ) ist auf ein Atom Mangan bezogen.

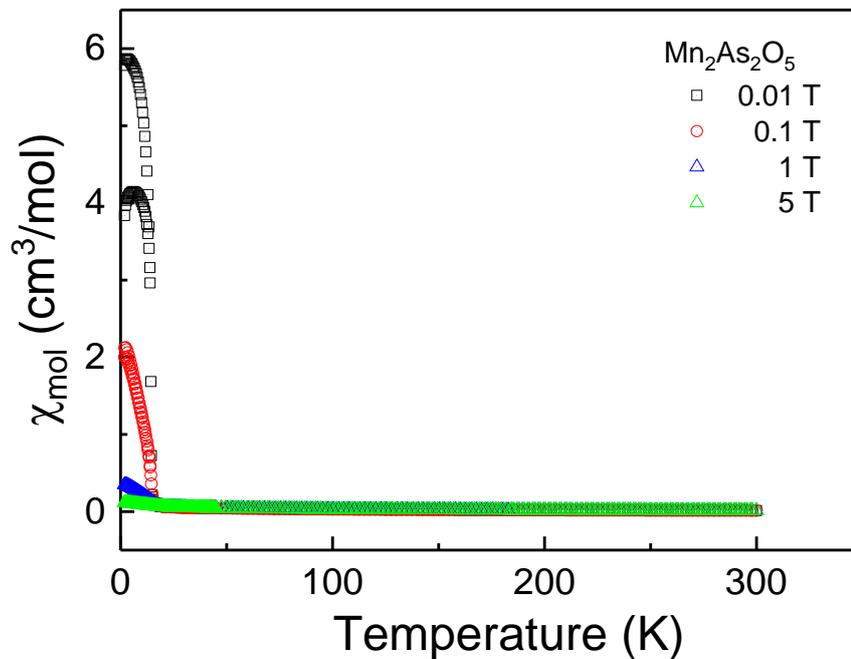


Abbildung 8: Darstellung der Molsuszeptibilitäten des Pyroarsenits in Abhängigkeit der Feldstärke und der Temperatur. [31]

Ein Vergleich zwischen dem effektiven magnetischen Moment für Mangan +II aus der Literatur ( $\mu$  ca. 5,92 B.M.) und dem gemessenen magnetischen Moment von  $\mu = 5,85$  B.M. für das Pyroarsenit zeigt, dass Mangan ausschließlich in der Oxidationsstufe +II vorliegt. [21]

## 5. Magnussonit

Wie eingangs erwähnt handelt es sich bei Magnussonit um ein natürlich vorkommendes Mineral mit der idealisierten Formel  $\text{Mn}_{10}(\text{AsO}_3)_6(\text{OH,Cl})_2$ . Das synthetische Analogon, ein Mangan(II)-Oxoarsenat(III), besitzt die Summenformel  $\text{Mn}_3\text{As}_2\text{O}_6 \cdot 0,33 \text{H}_2\text{O}$ . Mittels Hydrothermalsynthese konnte ein phasenreines Produkt gezielt hergestellt werden, wodurch weiterführende Untersuchungen ermöglicht wurden. Da von Professor Ulf Hålenius eine kleine Menge an natürlichem Magnussonit (Probe NRM #230815 des „*Naturhistoriska Riksmuseet*“ in Stockholm) zur Verfügung gestellt wurde, konnten auch Vergleichsmessungen (Raman-Spektroskopie, Mikrosondenanalyse und Einkristallstrukturanalyse) durchgeführt werden.

### 5.1. Synthese

Die Versuche wurden entsprechend der Beschreibung in Abschnitt 2 durchgeführt. Es wurde ein molares Verhältnis des Mangansalzes zum Arsen(III)oxid von 1:1 angesetzt und eine stark basische Lösung vorgelegt. Genaue Angaben zur Reaktion sind in der Tabelle 14 gegeben, wobei sich das Mol-Verhältnis auf  $\text{As}_2\text{O}_3$  bezieht. Die weiteren für die Hydrothermalsynthese eingestellten Parameter sind eine Temperatur von 210 °C, 2 ml Volumen an Wasser, eine Reaktionsdauer von 120 Stunden und ein Reaktionsansatz bezogen auf  $\text{MnAs}_2\text{O}_4$  von 100 mg.

Tabelle 14: Angaben zu den Edukten bei der Hydrothermalsynthese des synthetischen Magnussonits.

| Edukte   | M [g mol <sup>-1</sup> ] | n [mmol] | m [mg] | Mol. Verhältnis |
|--|--------------------------|----------|--------|-----------------|
| $\text{Mn}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ | 245,09                   | 0,372    | 91,17  | 1               |
| $\text{As}_2\text{O}_3$  | 197,84                   | 0,372    | 73,63  | 1               |
| NaOH   | 40,0                     | 2,232    | 89,28  | 6               |

Mit den beschriebenen Versuchsbedingungen und allen in Tabelle 1 angeführten Mangansalzen konnten mehrfach phasenreine Produkte hergestellt werden (Angaben zu weiteren Reaktionsansätzen siehe 10 Anhang). Die Einstellung des pH-Werts spielte bei der Synthese dieses Produkts eine wesentliche Rolle. Niedrigere pH-Bedingungen führten zu keiner Bildung von Magnussonit, sondern zu Mischphasen, die auch das Pyroarsenit enthielten. Synthetischer Magnussonit besteht aus bräunlichen, würfelförmigen Kristallen. Eine fotografische Abbildung einer repräsentativen Probe findet sich im Anhang.

Des Weiteren wurden auch hydrothermale Ansätze mit MnO anstelle des Mangansalzes bei verschiedenen pH-Werten durchgeführt. Hier ist Magnussonit, neben den Edukten jeweils nur als Mischphase entstanden.

## 5.2. Strukturanalyse

Mit einem vorselektierten Einkristall erfolgte die Strukturlösung auf Basis von Einkristalldiffraktometerdaten anhand von Direkten Methoden. Synthetischer Magnussonit kristallisiert im kubischen Kristallsystem in der Raumgruppe  $la\bar{3}d$ . Die verfeinerte Zusammensetzung konnte mittels Elektronen-Mikrosondenanalyse bestätigt werden (siehe Abschnitt 6).

### 5.2.1. Strukturdaten

Die Kristalldaten, Details zur Datensammlung und zu den Parametern der Verfeinerung sind in Tabelle 15 angeführt.

Tabelle 15: Kristalldaten, Datensammlung und Parameter der Strukturverfeinerung des synthetischen Magnussonits.

|  |   |
|--|---|
| Chemische Formel                                 | Mn <sub>3</sub> As <sub>2</sub> O <sub>6</sub> ·0,33 H <sub>2</sub> O |
| Molare Masse $M_r$ [g mol <sup>-1</sup> ]        | 417,62  |
| Kristallsystem, Raumgruppe (Nr.)                 | Kubisch, $la\bar{3}d$ (230)   |
| $a$ [Å]  | 19,7029(4)  |
| $V$ [Å <sup>3</sup> ]                            | 4678,8(5)   |
| $Z$  | 48  |
| Berechnete Dichte [g cm <sup>-3</sup> ]          | 4,563   |
| $F(000)$   | 9257  |
| Absorptionskoeffizient $\mu$ [mm <sup>-1</sup> ] | 16,133  |
| Kristallgröße [mm]                               | 0,01 x 0,01 x 0,01  |
| Farbe, Form                                      | leicht bräunlich, kubisch   |
| Temperatur [K]                                   | 296   |
| Strahlungstyp ( $\lambda$ [Å])                   | Mo K $\alpha$ , 0,71073   |
| Transmissionsfaktoren $T_{min}/T_{max}$          | 0,6810/0,7456   |
| Bereich der Datensammlung, $\theta$ [°]          | 2,532 – 28,011  |
| Bereich der Miller Indices                       | -26:26  |
| Anzahl der gemessenen/unabhängigen Reflexe       | 154302/781  |
| Aufgezeichnete Reflexe [ $I > 2 \sigma(I)$ ]     | 2755  |
| $R_{int}$  | 0,1069  |
| Absorptionskorrektion                            | Multi-scan; SADABS  |

|   |                |
|---|----------------|
| Extinktionskoeffizient, $k^a$                                   | 0,000110(4)    |
| Anzahl an Reflexen/Parameter                                    | 781/59         |
| Finale $R$ Indices [ $I > 2 \sigma(I)$ ] $R/wR2$                | 0,0200/ 0,0413 |
| $R$ Indices (alle Daten) $R1/wR2$                               | 0,0297/ 0,0455 |
| Güte der Anpassung $S$  | 1,129          |
| $\Delta\rho_{\min}, \Delta\rho_{\max}$ [ $e \text{ \AA}^{-3}$ ] | 0,905, -0,919  |

### 5.2.2. Strukturbeschreibung synthetischer Magnussonit

In Tabelle 16 sind die Lagen der Atome, beschrieben durch die Koordinaten  $x$ ,  $y$  und  $z$ , sowie der äquivalente isotrope Auslenkungsparameter für jede Atomposition angeführt.

Tabelle 16: Atomlagen im Magnussonit.

| Atom | Wyckoff-Position | $x$         | $y$         | $z$         | $U_{\text{eq}}$ [ $\text{\AA}^2$ ] |
|------|------------------|-------------|-------------|-------------|------------------------------------|
| Mn1  | 48 $g$           | 0,625       | 0,26478(3)  | 0,51478(3)  | 0,01456(16)                        |
| Mn2  | 48 $g$           | 0,875       | 0,38701(2)  | 0,36299(2)  | 0,01230(15)                        |
| Mn3  | 24 $d$           | 0,75        | 0,375       | 0,5         | 0,0221(2)                          |
| Mn4  | 24 $c$           | 0,75        | 0,125       | 0,5         | 0,0406(4)                          |
| As1  | 96 $h$           | 0,75209(2)  | 0,25932(2)  | 0,38236(2)  | 0,01130(11)                        |
| O1   | 96 $h$           | 0,79002(12) | 0,19452(11) | 0,43223(11) | 0,0176(5)                          |
| O2   | 96 $h$           | 0,80401(11) | 0,32427(11) | 0,41934(12) | 0,0188(5)                          |
| O3   | 96 $h$           | 0,67805(12) | 0,28025(13) | 0,42574(13) | 0,0274(6)                          |
| O1w* | 48 $g$           | 0,6566(5)   | 0,125       | 0,4066(5)   | 0,048(4)                           |

\* Besetzung 1/3

Die Struktur beinhaltet vier kristallographisch unterschiedliche Mangankationen ( $\text{Mn}^{2+}$ ), jedoch lediglich eine Arsenposition ( $\text{As}^{3+}$ ). Des Weiteren wurden 3 kristallographisch unterschiedliche voll besetzte Sauerstoffpositionen ( $\text{O}^{2-}$ ) bestimmt, die zu den Arseniteinheiten gehören. Da in der Struktur teilweise Lücken mit Kristallwasser besetzt sind, gibt es auch eine Sauerstoffposition, die zu einem Wassermolekül (O1w) zugehörig ist. Dieses Wassermolekül ist mit einer statistischen Besetzung zu einem Drittel fehlgeordnet. Eine vollständige Besetzung der Position mit Wassermolekülen ist aufgrund der Zähligkeit dieser Lage (Wyckoff-Position 48  $g$ ) und des geringen Abstandes der Wassermoleküle untereinander (1,58  $\text{\AA}$ ) nicht möglich. Die Positionen der Wasserstoffatome konnten aus den vorliegenden Daten nicht ermittelt werden.

Abbildung 9 zeigt die Kristallstruktur des synthetischen Magnussonits in Polyederdarstellung in einer Projektion entlang der  $a$ -Achse. Weitere Darstellungen in Richtungen der  $b$ - und  $c$ -Achsen sind Anhang (ad Magnussonit) angeführt.

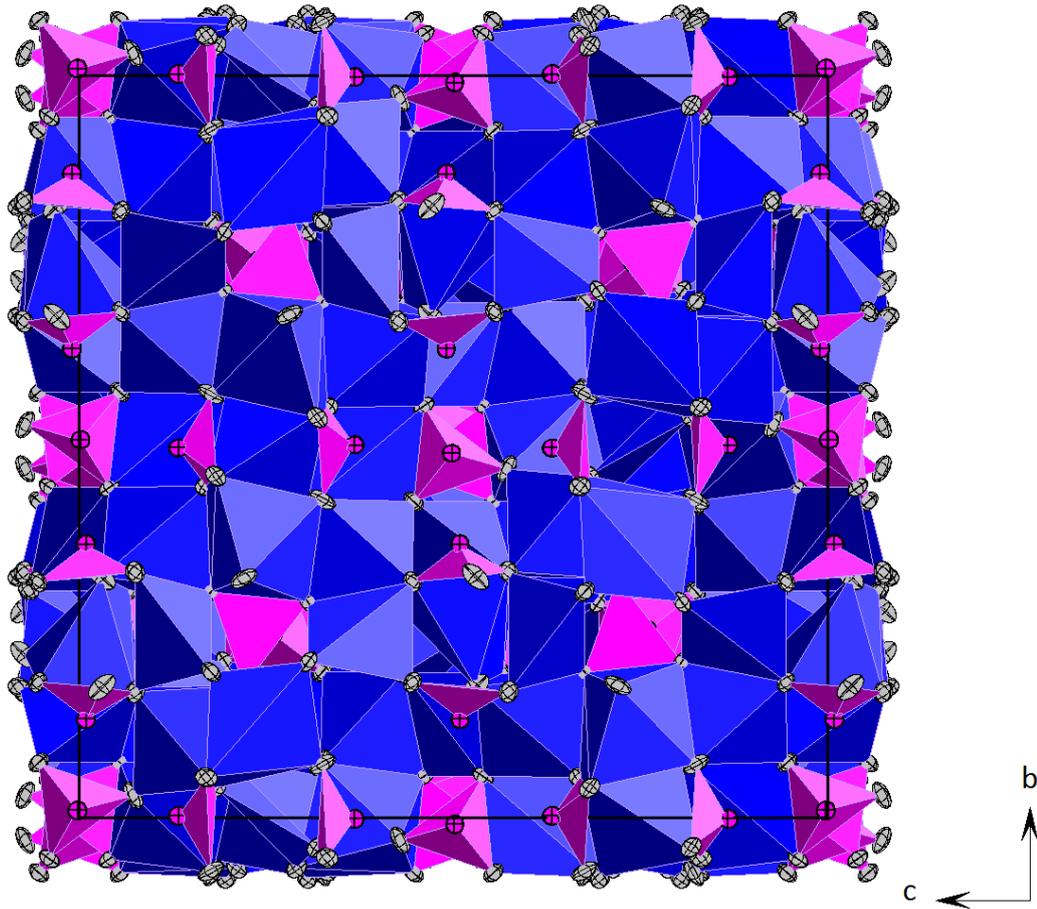


Abbildung 9: Projektion der Kristallstruktur des Magnussonits entlang  $[100]$ . Es wurde eine Darstellung in Polyederoptik verwendet. Die gewählte Wahrscheinlichkeitsfunktion der Ellipsoide der Atome an den Ecken beträgt 70 %. (Alle Mn-Atome sind in Blau, alle As in Pink und sämtliche O in Grau dargestellt.)

Die Arsenatome sind jeweils mit drei Sauerstoffatomen verknüpft und sitzen an der Spitze einer trigonalen Pyramide. Es handelt sich dabei um die für dreiwertige Arsenkationen typische Koordinationsform von  $\psi$ -[AsO<sub>3</sub>]-Pyramiden ( $\psi$  steht für das stereoselektive freie EP), die in gleicher Form auch beim Pyroarsenit beobachtet wurde. Diese sind jeweils über eine Kante und eine Ecke mit den [MnO]-Polyedern der Mangankationen verknüpft. Die Manganatome sind von vier bzw. sechs Sauerstoffatomen koordiniert. Um die jeweilige Koordination der Manganatome besser zu erkennen, sind diese in Abbildung 10 nochmals in unterschiedlichen Farben dargestellt.

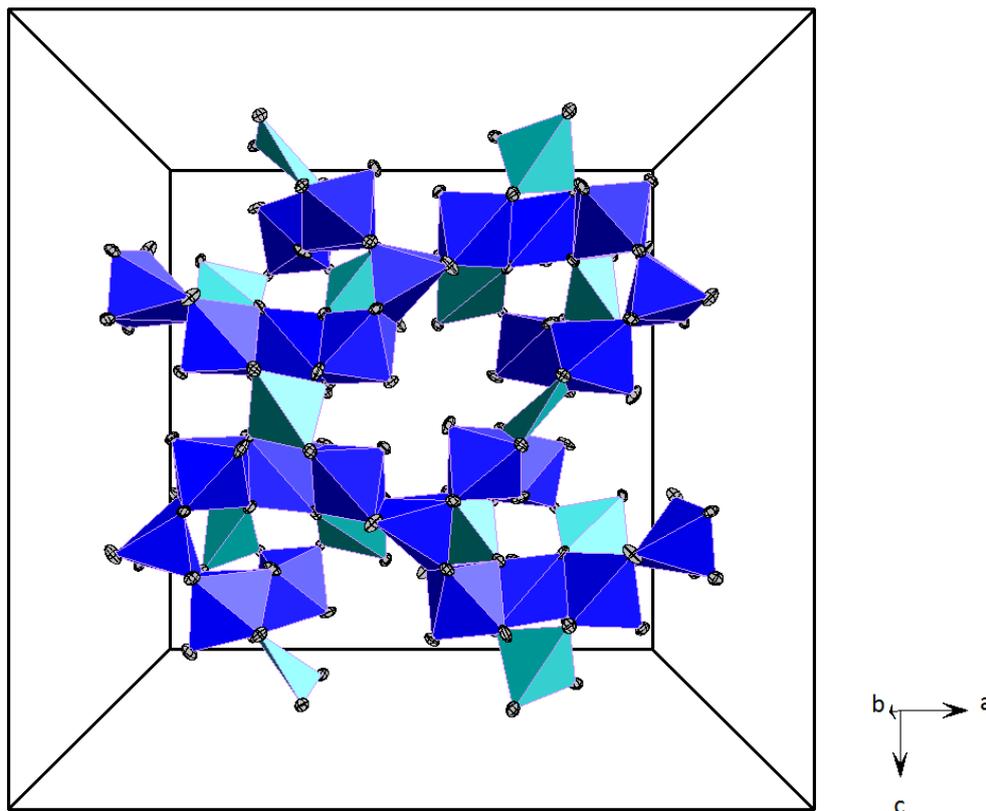


Abbildung 10: Perspektivische Darstellung eines Ausschnitts der Magnussonitstruktur entlang  $[010]$ . Es wurde eine Darstellung in Polyederoptik verwendet. Die gewählte Wahrscheinlichkeitsfunktion der Ellipsoide der Atome an den Ecken beträgt 70 %. (Die Atome Mn1 und Mn2 sind in Blau, Mn3 und Mn4 in Türkis und sämtliche O Atome in Grau dargestellt.)

Die Atome Mn1 und Mn2 sind sechsfach koordiniert und spannen dabei verzerrte bzw. gestreckte (axiale Bindungen zum Sauerstoff sind länger als die äquatorialen Bindungen)  $[\text{MnO}_6]$ -Oktaeder auf. Die in hellblau dargestellten Mn3- und Mn4-Atome bilden Tetraeder der Form  $[\text{MnO}_4]$ . Im Mn3 sind alle Winkel mit  $102,39(5)^\circ$ , bis auf einen mit  $124,82(12)^\circ$ , gleich groß (siehe Tabelle 17). Dadurch bildet Mn3 ein ungewöhnlich flaches Tetraeder aus. Die Position Mn4 hingegen weist unterschiedliche große Winkel, jedoch mit einheitlichen Bindungslängen zum Sauerstoff, auf. Insgesamt ist Mn4 mit einem Winkel von  $158,46(13)^\circ$  sehr viel größer verzerrt als Mn3, trotz der einheitlichen Bindungslängen. Alle Mn-O-Bindungslängen bewegen sich in einem Rahmen von 2,06-2,41 Å, mit Ausnahme der Bindungen zur Sauerstoffposition des Wassermoleküls (siehe Tabelle 18), welche länger sind und die Gesamtkoordination um Mn4 zu einem stark verzerrten Oktaeder ergänzen.

Sowohl die Oktaeder als auch die Tetraeder sind über Kanten und Ecken miteinander verknüpft. Die Abstände der drei As-O-Bindungen sind fast gleich lang (1,740(2) – 1,793(2) Å).

Tabelle 17: Bindungswinkel im synthetischen Magnussonit.

| Bindung                  | Bindungswinkel [°]        |
|--------------------------|---------------------------|
| <i>cis</i> O-Mn1-O       | 67,40(8) - 120,48(16)     |
| <i>trans</i> O-Mn1-O     | 122,68(8) - 168,55(11)    |
| <i>cis</i> O-Mn2-O       | 78,74(9) - 108,95(9)      |
| <i>trans</i> O-Mn2-O     | 167,72(14) - 172,11(9)    |
| <i>tetraedr.</i> O-Mn3-O | 102,39(5) oder 124,82(12) |
| <i>tetraedr.</i> O-Mn4-O | 86,92(12) - 158,46(13)    |
| O-As-O                   | 92,76(11) – 104,56(11)    |
| Ow1-Ow1-Ow1              | 60                        |

Die relevanten Bindungslängen des synthetischen Magnussonits bei RT sind in Tabelle 18 angegeben. Diese wurden für die Berechnungen der Bindungswerte nach der BVM herangezogen.

Tabelle 18: Bindungslängen im synthetischen Magnussonit.

| Bindung               | Bindungslänge [Å] | Bindung  | Bindungslänge [Å] |
|-----------------------|-------------------|--|-------------------|
| As1 - O3 <sup>a</sup> | 1,740(2)          | Mn2 - O3 <sup>h</sup>                          | 2,302(2)          |
| As1 - O1              | 1,776(2)          | Mn3 - O2                                       | 2,158(2)          |
| As1 - O2              | 1,793(2)          | Mn3 - O2 <sup>f</sup>                          | 2,158(2)          |
| Mn1 - O3 <sup>a</sup> | 2,065(2)          | Mn3 - O2 <sup>j</sup>                          | 2,158(2)          |
| Mn1 - O3              | 2,065(2)          | Mn3 - O2 <sup>b</sup>                          | 2,158(2)          |
| Mn1 - O2 <sup>b</sup> | 2,240(2)          | Mn4 - O1 <sup>i</sup>                          | 2,069(2)          |
| Mn1 - O2 <sup>c</sup> | 2,240(2)          | Mn4 - O1 <sup>b</sup>                          | 2,069(2)          |
| Mn1 - O1 <sup>c</sup> | 2,410(2)          | Mn4 - O1 <sup>k</sup>                          | 2,069(2)          |
| Mn1 - O1 <sup>b</sup> | 2,410(2)          | Mn4 - O1 <sup>b</sup>                          | 2,069(2)          |
| Mn2 - O2 <sup>d</sup> | 2,172(2)          | Mn4 - O1 <sup>W</sup>                          | 2,569(13)         |
| Mn2 - O2              | 2,172(2)          | Mn4 - O1 <sup>W</sup> <sup>b</sup>             | 2,569(13)         |
| Mn2 - O1 <sup>e</sup> | 2,176(2)          | O1 <sup>W</sup> - O1 <sup>W</sup> <sup>m</sup> | 1,52(2)           |
| Mn2 - O1 <sup>f</sup> | 2,176(2)          | O1 <sup>W</sup> - O1 <sup>W</sup> <sup>n</sup> | 1,52(2)           |
| Mn2 - O3 <sup>g</sup> | 2,302(2)          |  |                   |

Symmetriecode (siehe Tabelle ad. 2 in 10 Anhang)

Ein Vergleich der Bindungswerten mit unterschiedlichen Werten für die Parameter  $R_o$  und  $B$  zeigten ähnliche Ergebnisse, weshalb die zugehörigen Werte nicht im Detail angeführt sind. Eine Berechnung der Bindungswerten mit der Software softBV 0.96 [27] (unter der Verwendung der Parameter nach Gagné und Hawthorne: für Mangan  $R_o = 1,740$  und  $B = 0,417$  und für Arsen  $R_o = 1,775$  und  $B = 0,423$  [29]) ist in Tabelle 19 angeführt. Aufgrund der fehlenden Wasserstoffatome in der Berechnung würde der Wert von GII verfälscht, und daher ist dessen Angabe nicht sinnvoll.

Tabelle 19: Bindungswert im Magnussonit nach Gagné und Hawthorne.

|                     |                   |                   |                   |                   |                   |
|---------------------|-------------------|-------------------|-------------------|-------------------|-------------------|
| Atom                | Mn1               | Mn2               | Mn3               | Mn4               | As1               |
| Bindungswert [v.u.] | $2,011 \pm 0,011$ | $1,972 \pm 0,028$ | $1,853 \pm 0,147$ | $2,172 \pm 0,172$ | $3,156 \pm 0,156$ |
| Atom                | O1                | O2                | O3                | O1W               |                   |
| Bindungswert [v.u.] | $2,042 \pm 0,042$ | $2,045 \pm 0,045$ | $1,939 \pm 0,061$ | 0,252             |                   |

Die aus den Abstandsbetrachtungen abgeleiteten Koordinationszahlen werden durch die BVM bestätigt. Für die Berechnung wurden bei Mn1 und Mn2 sechs Bindungen herangezogen. Die Berechnung für Mn3 erfolgte vier Bindungen. Bei der Berechnung für Atom Mn4 wurden Bindungsanteile zur Sauerstoffposition des Wassers (O1w) mit einberechnet. Diese liefern aber mit einem Wert von ca. 0,1264 v.u. einen eher kleineren Beitrag zur Bindungsabsättigung.

### 5.3. Substanzcharakterisierung

Die phasenreine Substanz wurde verschiedenen Analysemethoden unterzogen. Diese dienten teils zum Zweck der physikalisch-chemischen Charakterisierung, aber auch zur Bestätigung der Summenformel, insbesondere in Bezug auf das vorhandene Kristallwasser. Zudem wurde die Phasenstabilität in höheren und tieferen Temperaturbereichen untersucht. Dabei auftretende Phasenumwandlungen wurden gezielt analysiert.

### 5.3.1. Pulverdiffraktometrie

Das Pulverdiffraktogramm des Magnussonits (Ansatz 3-12) ist in Abbildung 11 mit der zugehörigen Rietveldverfeinerung zu sehen. Die Darstellung erfolgte mit dem Programm Topas. XRPD-Beugungsdiagramme anderer phasenreiner Ansätze des synthetischen Magnussonits sind im Anhang 10 angeführt.

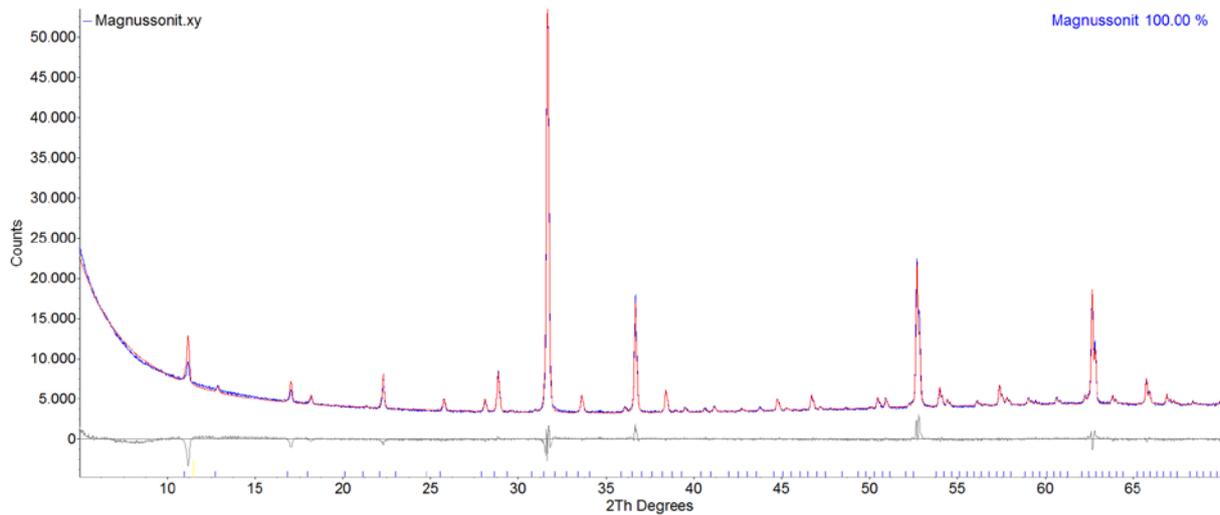


Abbildung 11: Rietveldverfeinerung des XRPD von Magnussonit mit dem Programm Topas. (Die blaue Kurve zeigt die Messdaten und der rote Linienverlauf stellt die Simulation auf Basis der Anpassung dar).

Aus der Abbildung geht hervor, dass alle Reflexe im Pulverdiagramm mit den theoretischen Reflexlagen beschrieben werden können und alle Reflexintensitäten befriedigend mit der Simulation übereinstimmen. Somit handelt es sich bei der vorliegenden Substanz um ein phasenreines Produkt.

### 5.3.2. Temperaturabhängige Pulverdiffraktometrie bis 825 °C

Im Zuge der temperaturabhängigen XRPD wurde die Substanz schrittweise bis 825 °C erhitzt und bei jeder Stufe gemessen. Der Geräteaufbau entspricht der Bragg-Brentano-Geometrie. Das Temperaturprogramm startete bei 30 °C und wurde in 20 °C-Schritten erhöht. Anschließend wurde die Probe wieder auf 30°C abgekühlt und ebenfalls gemessen. Die Messung erfolgte in einem Bereich von 10-60°/2 $\theta$ . Die Auswertung wurde in Form einer Überlagerung der Reflexe aller Messungen durchgeführt und ist in Abbildung 12 gezeigt.

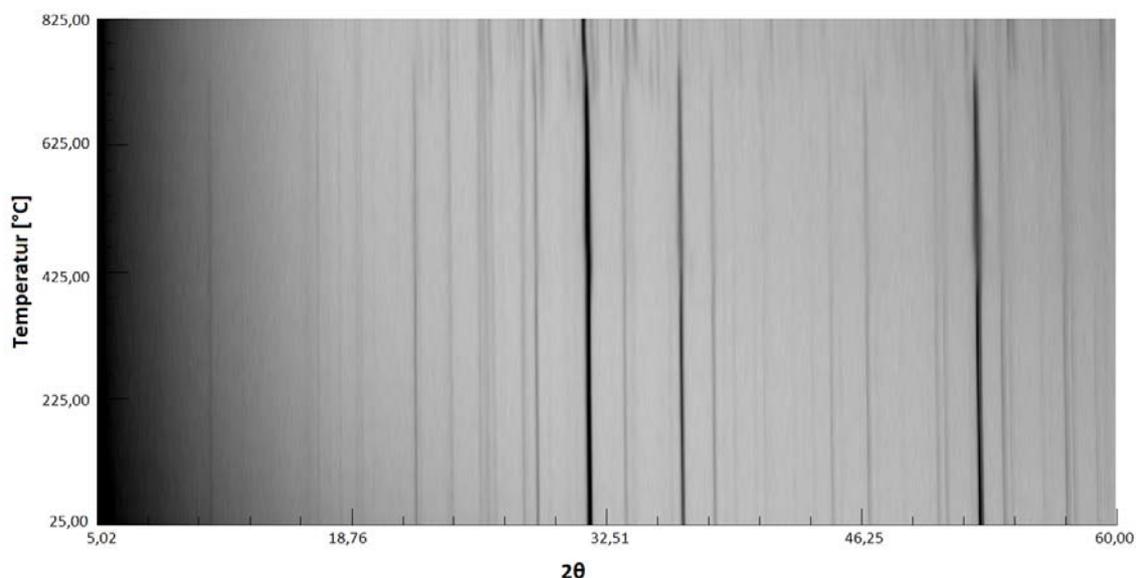


Abbildung 12: Überlagerung von Reflexen der temperaturabhängigen XRPD-Messungen bis 825 °C am synthetischen Magnussonit.

In voranstehender Abbildung ist zu erkennen, dass es ab ca. 400 °C zu einer schwachen Aufspaltung der starken Reflexe kommt. Zudem verändert sich das Beugungsbild im Bereich ab 700 °C deutlich und neue, schwache Reflexe sind zu erkennen. Es kann somit angenommen werden, dass die Kristallstruktur der Phase auch bis zu höheren Temperaturen (ca. 700 °C) erhalten bleibt. Auch der Verlust des Kristallwassers führt vorerst zu keinem Zusammenbruch der Struktur. Jedoch kommt es bei Temperaturen höher als ca. 625 °C zu einer deutlichen Veränderung der Kristallstruktur und schlussendlich zur Zerstörung der Struktur des Magnussonits. Der Gitterparameter  $a$  der Substanz in Abhängigkeit der Temperatur ist in Abbildung 13 dargestellt und bestätigt die Veränderung der Probe beim Aufheizen.

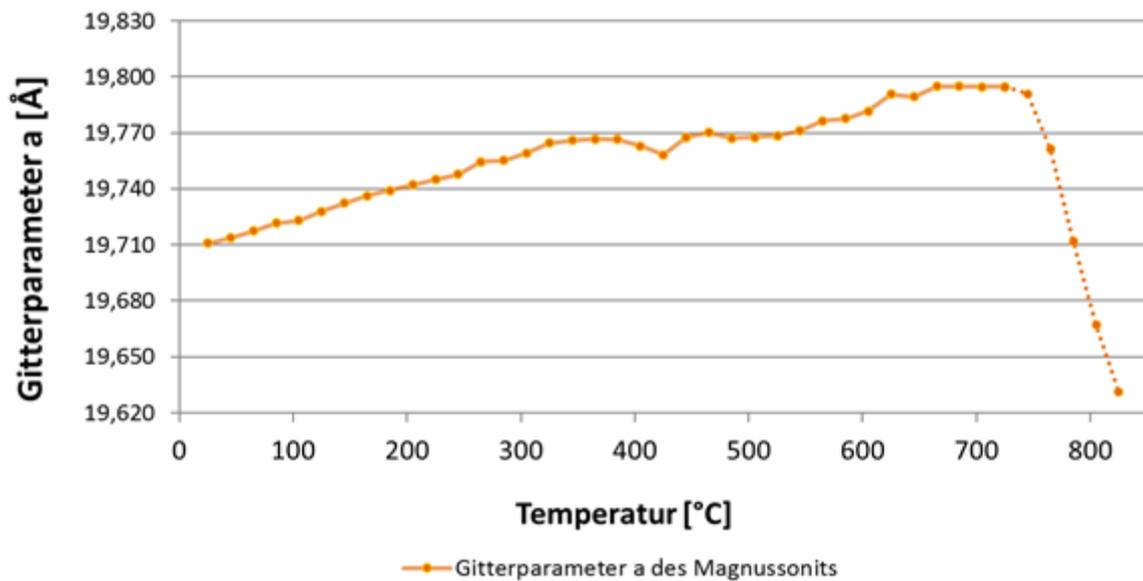


Abbildung 13: Veränderung des Gitterparameters  $a$  des synthetischen Magnussonits basierend auf den temperaturabhängigen XRPD bis 825°C.

Die obenstehende Graphik zeigt, dass mit zunehmendem Temperaturanstieg der Gitterparameter  $a$  der kubischen Struktur wie erwartet größer wird und ungefähr einem linearen Verlauf folgt. Bei einer Temperatur von ca. 425 °C entweicht vermutlich das Kristallwasser und das Gitter kontrahiert etwas, da an dieser Stelle der Gitterparameter  $a$  kleiner wird. Generell ist ein Anstieg bis 665 °C zu erkennen. An dieser Stelle ist ein Plateau erreicht und ab spätestens 725 °C bricht dann die Struktur komplett zusammen (angedeutete Linie). Dieses Ergebnis korreliert mit dem Ergebnis aus der Überlagerung der Reflexe.

Generell treten bei höherer Temperatur keine deutlichen Veränderungen der Phase auf, und die Substanz ist über einen weiten Temperaturbereich (bis ca. 700 °C) hinweg stabil. Der Zusammenbruch der Struktur bei noch höheren Temperaturen ist irreversibel, da die Messung nach Abkühlen der Probe ein anderes Beugungsmuster aufweist.

### 5.3.3. Hochtemperatur-DSC und -TG

Die Kurven der DSC-Analyse wie auch der TG-Messung beim Aufheizen sind in Abbildung 14 dargestellt. Die TG-Messung erfolgte auf Basis eines Vergleichs mit einer Blindmessung mit einem leeren Tiegel. Die Kurve der Blindmessung ist dem Abschnitt 10 Anhang zu entnehmen.

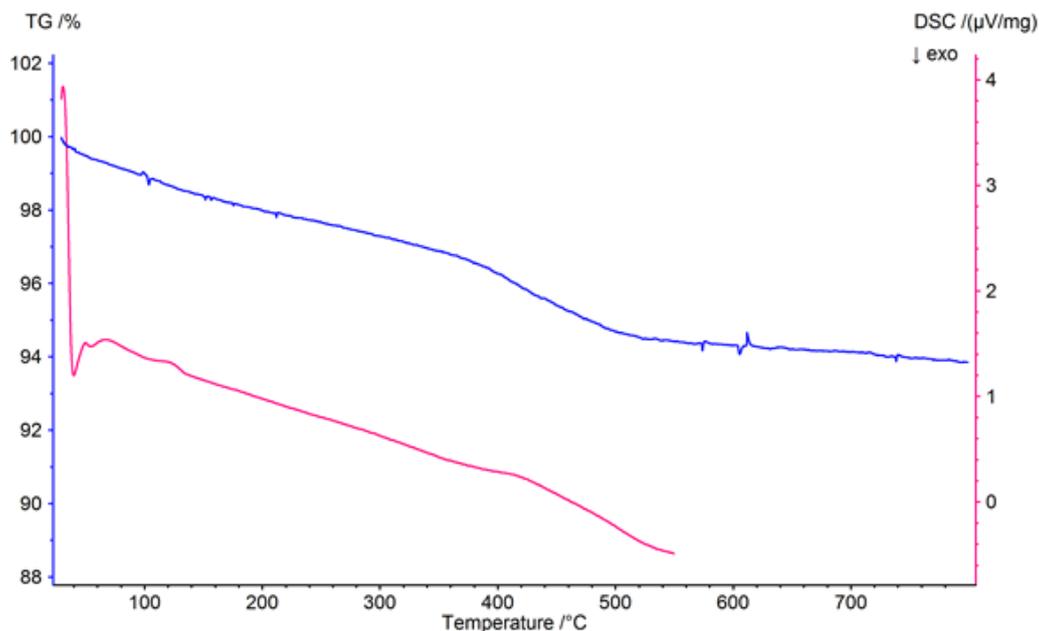


Abbildung 14: Messergebnisse der Hochtemperatur-DSC- und -TG-Analyse des Magnussonits. (Die pinke Kurve zeigt die DSC-Messung und die blaue Kurve die TG-Messung.)

Die Schwankungen in der TG-Kurve in Form kleiner, scharfer Peaks stammen aus der Leermessung und kamen durch Subtraktion dieser von der Messkurve zustande. Diese Schwankungen können von Störungen in der Umgebung des Geräts stammen, beeinflussen die Interpretation der Ergebnisse jedoch nicht.

Der berechnete Massenrückgang sollte ungefähr 4,5 % betragen (ausgehend von der Summenformel  $\text{Mn}_3\text{As}_2\text{O}_6 \cdot 0,33\text{H}_2\text{O}$ ) und kommt durch die Abgabe des Kristallwassers zustande. Im Bereich von RT bis 380 °C ist ein kontinuierlicher Massenverlust zu beobachten. Dieser wird mit 4 % berechnet. Zwischen 380 °C und 560 °C ist ebenfalls eine deutliche Massenabnahme von ca. 2% festzustellen. Somit liegt insgesamt ein höherer Massenrückgang (6 %,) als erwartet vor. Die prozentuale Massenabnahme bis 380 °C könnte von adsorbiertem Wasser an der Probenoberfläche stammen.

Die pinke Kurve zeigt die Daten der DSC-Messung bis 550 °C. Zu Beginn pendelt sich die Messung ein (große Schwankung in der Kurve). Allgemein weist die Messkurve einen starken Basisliniendrift auf. Im Bereich um 400 °C ist ein sehr schwacher endothermer Effekt in Form einer „Schulter“ zu sehen. Dieser Effekt korreliert mit der TG-Messung und spiegelt die Abgabe des Kristallwassers wider.

### 5.3.4. Temperaturabhängige Pulverdiffraktometrie von Raumtemperatur bis -173°C

Im Zuge der temperaturabhängigen XRPD wurde die Substanz schrittweise von RT bis -173 °C (100 K) abgekühlt und im Anschluss wieder auf RT aufgeheizt. Das Temperaturprogramm startete bei 298 K und wurde mit 5 K-Schritten für Kühlung und Heizen definiert. Der Messbereich betrug  $10\text{-}60^\circ/2\theta$ . Für die Auswertung wurde der Messzyklus in die Abkühl- und die Aufheizphase aufgeteilt und erfolgte in Form einer Überlagerung aller zugehörigen Messungen. Diese sind in Abbildung 15 und Abbildung 16 gezeigt.

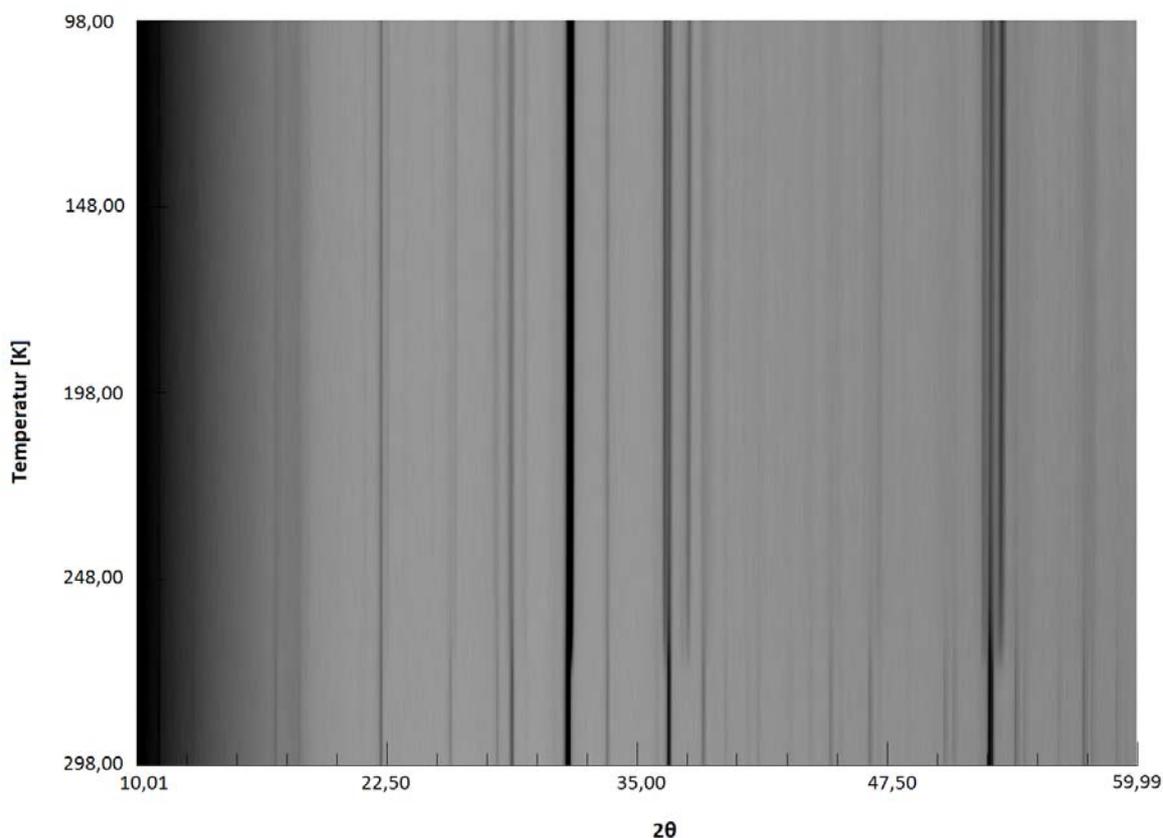


Abbildung 15: Überlagerung aller Reflexe des synthetischen Magnussonits in der Abkühlphase der temperaturabhängigen XRPD-Messung bis 100 K.

Die Darstellung des Abkühlprozesses zeigt, dass sich alle Reflexe ab ca. 273 K stark aufspalten. Dies deutet auf eine Symmetriereduktion in das tetragonale Kristallsystem hin. Diese Aufspaltung ist bei den Beugungslinien bei ca.  $36^\circ 2\theta$  und ca.  $53^\circ 2\theta$  besonders ausgeprägt. Bei weiterer Abkühlung intensivieren sich diese Beugungslinien, jedoch kommen im Verlauf keine weiteren Reflexe hinzu. Dies zeigt die Stabilität der erhaltenen Phase bis zu 100 K.

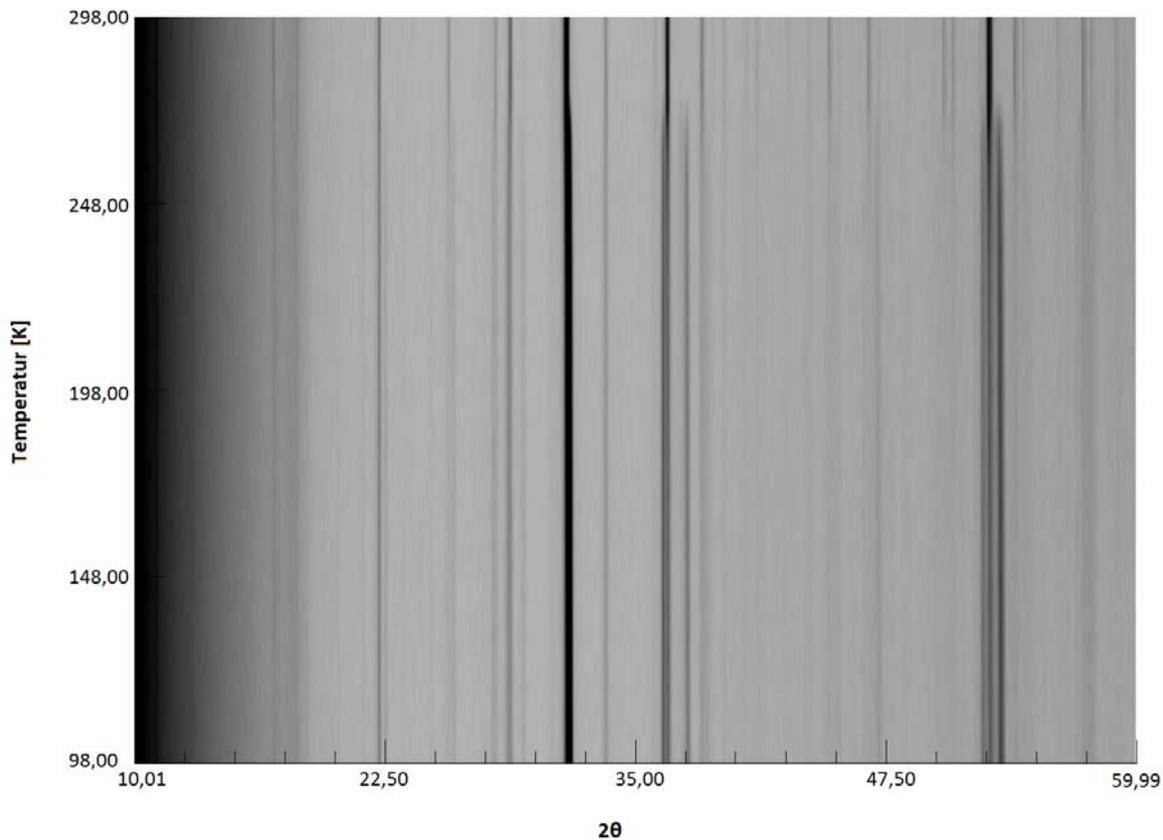


Abbildung 16: Überlagerung aller Reflexe des synthetischen Magnussonits in der Aufheizphase der temperaturabhängigen XRPD-Messung bis RT.

Die Abbildung der Aufheizphase ist genau gegengleich zu jener der Abkühlphase. Die Aufspaltung bei schrittweiser Temperaturerhöhung bleibt bis wiederum ca. 273 K erhalten. Zwischen 273 K und 298 K verschwinden die Aufspaltungen und das ursprüngliche Beugungsbild liegt wieder vor, was zeigt, dass es sich um einen reversiblen Effekt handelt.

### 5.3.5. Tieftemperatur-DSC

Die Tieftemperatur DSC-Messung wurde in einem Bereich von RT bis  $-180\text{ °C}$  mehrfach durchgeführt. Die Messergebnisse sind in Abbildung 17 dargestellt.

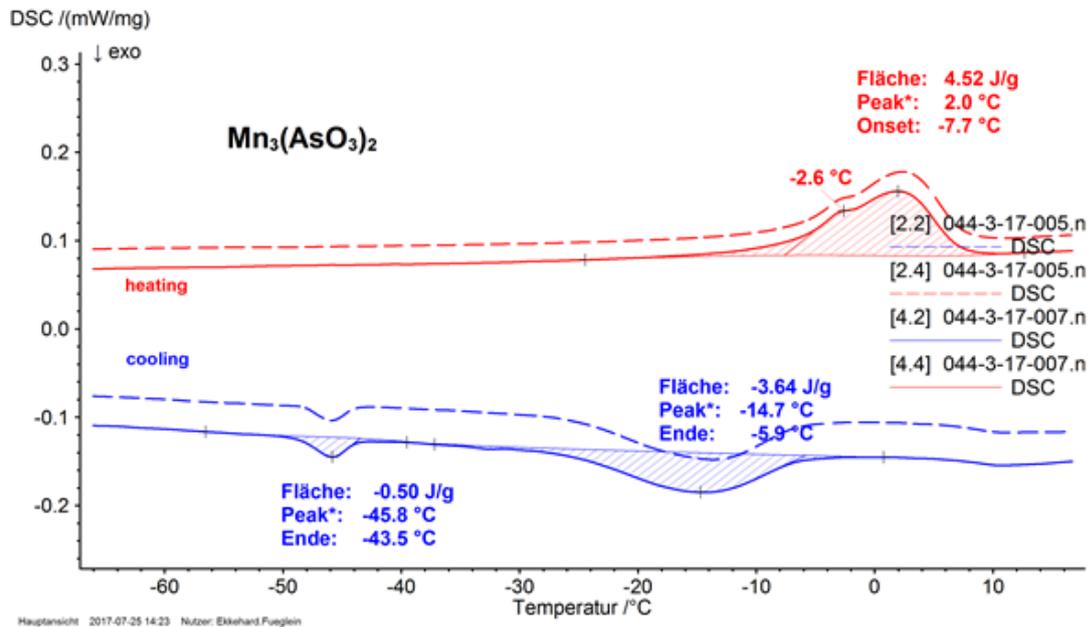


Abbildung 17: Messergebnisse der zyklischen Tieftemperatur-DSC des synthetischen Magnussonits. Durchgezogene und gestrichelte Linien geben die beiden Zyklen an. (Die rote Kurve stellt die Aufheizphase und die blaue Kurve die Abkühlphase dar). [32]

Aus der Darstellung der Messergebnisse geht deutlich hervor, dass die Effekte bei wiederholter Messung sehr gut reproduzierbar sind. Weiters zeigen die Kurven eine Hysterese, das heißt der Onset der Effekte liegt bei verschobenen Temperaturen. Bei einer Temperatur von ca.  $-14\text{ °C}$  ist ein breiter exothermer Effekt zu beobachten, welcher auf eine erste Phasenumwandlung hindeutet. Außerdem kommt es zu einem weiteren kleineren exothermen Effekt bei ca.  $-45\text{ °C}$ , der auf eine erneute Phasenumwandlung hindeutet.

Während des Aufheizzyklus (Bereich  $-10\text{ °C}$  bis  $10\text{ °C}$ ) läuft auf den ersten Blick jedoch lediglich ein endothermes Ereignis ab. Bei genauer Betrachtung fällt jedoch auf, dass eine Schulter bei ca.  $-5\text{ °C}$  zu erkennen ist. Somit kann es sich auch um zwei, sich überlagernde Effekte handeln. Eine Erklärung für die deutlichen Abweichungen zwischen Abkühl- und Aufheizphase gibt es derzeit nicht. Auch ist bei der komplementären zyklischen Tieftemperatur XRPD-Messung nur ein Phasenübergang zu beobachten.

Es liegt die Vermutung nahe, dass unterschiedliche Abkühlgeschwindigkeiten einen wesentlichen Einfluss auf die Phasenumwandlung haben, da hier unterschiedliche kinetische aber auch

thermodynamische Effekte auftreten können und eine bestimmte Phase stabilisiert wird. Zur Überprüfung und Phasenidentifizierung wurden gezielt XRD-Messungen an Einkristallen bei tiefen Temperaturen durchgeführt. Nähere Angaben finden sich in den Kapiteln 5.4 und 5.5.

### 5.3.6. Magnetische Messung

Es wurden im Zuge der Untersuchung der magnetischen Suszeptibilität des synthetischen Magnussonits Messungen bei unterschiedlichen Feldstärken durchgeführt. Die Ergebnisse dieser Messungen sind in Abbildung 18, Abbildung 19 und Abbildung 20 dargestellt. Die Parameter für die Anpassung und die reziproke Suszeptibilität gegen die Temperatur sind ebenfalls folgender Graphik zu entnehmen.

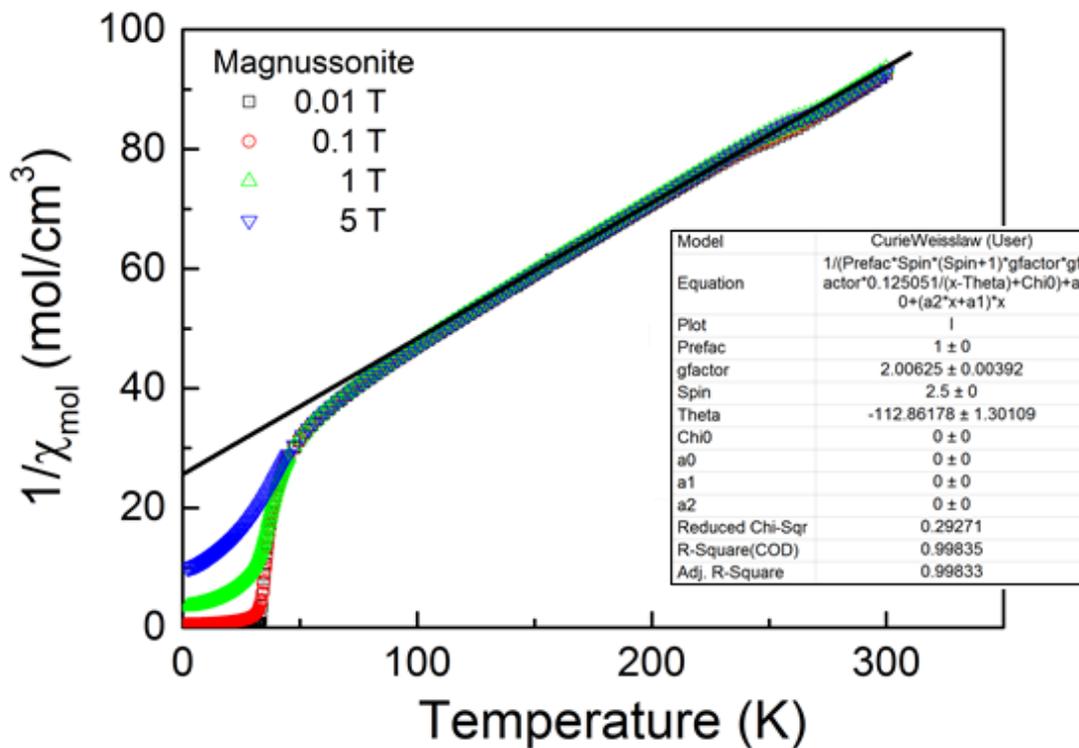


Abbildung 18: Inverse magnetische Suszeptibilität von  $Mn_3As_2O_6 \cdot 0,33H_2O$  pro Atom Mn bei verschiedenen Feldstärken. Die schwarze Kurve ist mit den Werten in der Tabelle angepasst und repräsentiert das Curie-Weiss-Gesetz. [31]

Die Messergebnisse des Magnussonits sind nicht eindeutig interpretierbar. Eventuell handelt es sich bei der untersuchten Substanz um einen gekanteten Ferro-, Ferri- oder Antiferromagneten. Eine genaue Einteilung ist aufgrund der vorliegenden Daten nicht zweifelsfrei möglich.

Bei letzterem, dem gekanteten Antiferromagneten, tritt bei kleineren Feldstärken ferromagnetisches Verhalten auf. Bei höheren magnetischen Feldern hingegen kommt es zu antiferromagnetischem

Verhalten. Dieses Phänomen wurde beispielsweise bei den Oxoarsenaten(III)  $\text{CoAs}_2\text{O}_4$  und  $\text{NiAs}_2\text{O}_4$  festgestellt. [3]

Um genauere Anhaltspunkte zu finden, ob eine solche magnetische Struktur vorliegt, müssen die Daten einer eingehenderen Untersuchung unterzogen werden. Zusätzlich bedarf es auch anderer Methoden, insbesondere der Neutronenbeugung, um Aufschluss über die magnetische Struktur zu erhalten. Eindeutig zu sehen ist aber, dass oberhalb einer Temperatur von 45 K, wie auch schon beim Pyroarsenit, Paramagnetismus auftritt. Die Abbildung zeigt die lineare „fitting“-Kurve für das paramagnetische Verhalten im Hochtemperaturbereich nach dem Curie-Weiss-Gesetz (siehe Formel 3) in schwarz dargestellt. Bei ca. 250 K tritt bei allen Messungen eine Stufe auf. Diese Unregelmäßigkeit korreliert mit der festgestellten Phasenumwandlung kubisch  $\rightleftharpoons$  tetragonal (DSC, XRPD) der Substanz in diesem Temperaturbereich.

Die nachfolgend in Abbildung 19 dargestellten Molsuszeptibilitäten des synthetisierten Magnussonits zeigen sowohl eine Abhängigkeit von der angelegten Feldstärke als auch eine Temperaturabhängigkeit. Wie schon beim Pyroarsenit zu sehen war, tritt eine Abnahme der Suszeptibilität  $\chi$  mit steigender Temperatur auf. Eine direkte Unterscheidung zwischen Ferro- und Ferrimagnetismus ist dadurch nicht möglich. Die dargestellte Suszeptibilität ( $\text{cm}^3 \text{mol}^{-1}$ ) ist auf ein Atom Mangan normiert.

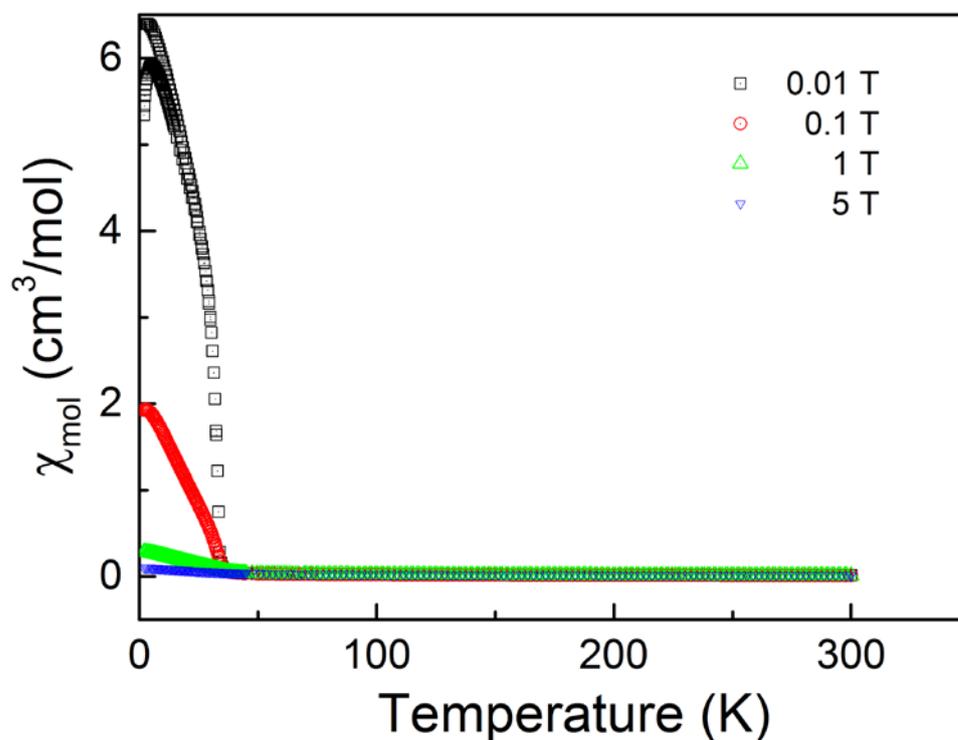


Abbildung 19: Darstellung der Molsuszeptibilitäten in Abhängigkeit der Feldstärke und der Temperatur des Magnussonits. [31]

Es konnte über das effektive magnetische Moment von  $\mu = 5,93$  B.M. (Vergleich mit Literatur  $\mu = 5,92$  B.M. [21]) bestätigt werden, dass es sich um zweifach positiv geladene Mangankationen handelt. In Abbildung 20 ist das effektive magnetische Moment des Magnussonits graphisch dargestellt. Die Temperatur ist mit der Curie-Weiss Temperatur des Magnussonits von  $\theta = -112,9$  K korrigiert.

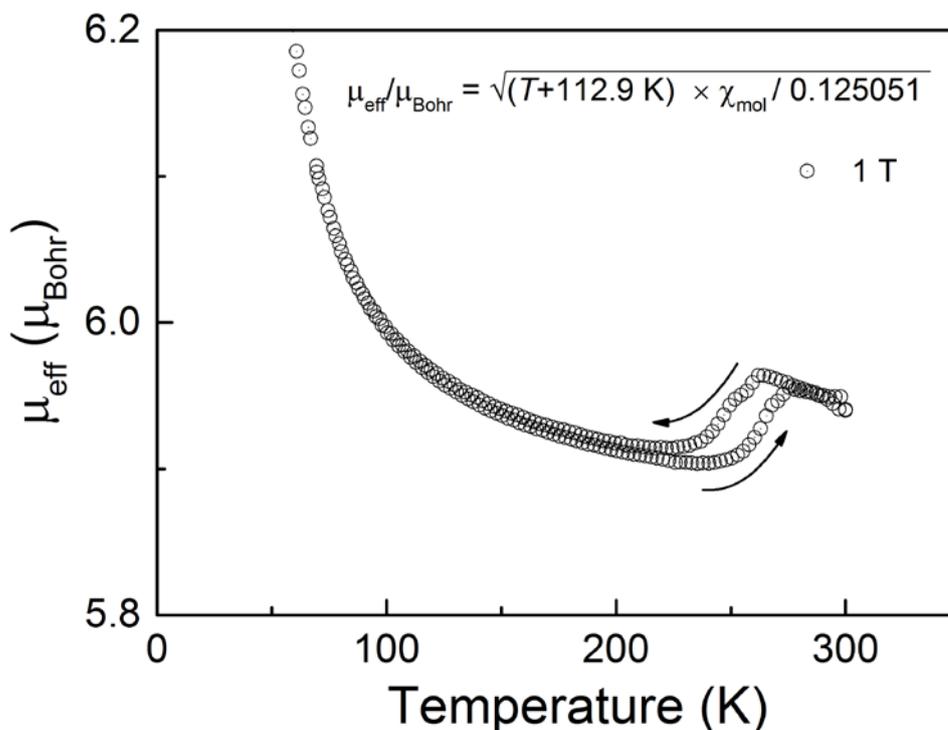


Abbildung 20: Darstellung des effektiven magnetischen Moments des synthetischen Magnussonits. [31]

Die zuvor festgestellte Phasenumwandlung ist hier in einem Temperaturbereich von 250 K bis 270 K deutlich in Form einer Hysterese zu erkennen. Die strukturelle Phasenumwandlung wirkt sich demnach auch schwach auf die Curie-Weiss Temperatur aus. Das effektive magnetische Moment des  $\text{Mn}^{2+}$  ändert sich dadurch jedoch nicht. [31]

#### 5.4. Modifikation I des Magnussonits bei 100 K

Da auf Basis der Daten der Raumtemperaturmessung keine Verfeinerung der Wasserstoffpositionen des Wassermoleküls im Magnussonit möglich war, wurde eine Tieftemperaturmessung angeschlossen. Die Messung erfolgte bei 100 K und ergab einen vollständigen Datensatz mit hoher Redundanz. Diese Messung diente in weiterer Folge auch dazu, Daten und Anhaltspunkte im Zusammenhang mit dem in der Tieftemperatur-DSC beobachteten zweiten exothermen Phasenübergang zu gewinnen. Im Unterschied zur Einkristallmessung (direkte Abkühlung des Kristalls von RT im kalten Stickstoffstrom) erfolgte die Abkühlung während der DSC-Messung langsamer.

### 5.4.1. Strukturdaten Modifikation I

Wie aus den Kristalldaten (Tabelle 20) hervorgeht, fand eine Phasenumwandlung im kubischen Kristallsystem zu einer Raumgruppe mit niedriger Symmetrie statt. Die Modifikation des synthetischen Magnussonits (100 K) wird nachfolgend Modifikation I genannt. Der Phasenübergang  $Ia\bar{3}d$  (RT)  $\rightarrow Ia\bar{3}$  (100 K) ist vom Index 2 und beschreibt einen translationsgleichen Übergang.

Tabelle 20: Kristalldaten, Datensammlung und Parameter der Strukturverfeinerung der Modifikation I des synthetischen Magnussonits.

|  |  |
|--|--|
| Chemische Formel                                 | Mn <sub>3</sub> As <sub>2</sub> O <sub>6</sub> ·0.33H <sub>2</sub> O |
| Molare Masse $M_r$ [g mol <sup>-1</sup> ]        | 416,67   |
| Kristallsystem, Raumgruppe (Nr.)                 | Kubisch, $Ia\bar{3}$ (206)   |
| $a, b, c$ [Å]                                    | 19,6719(11)  |
| $\alpha$ [°]                                     | 90   |
| $V$ [Å <sup>3</sup> ]                            | 7612,7(13)   |
| $Z$  | 48   |
| Berechnete Dichte [g cm <sup>-3</sup> ]          | 4,363  |
| $F(000)$   | 9232   |
| Absorptionskoeffizient $\mu$ [mm <sup>-1</sup> ] | 16,208   |
| Kristallgröße [mm]                               | 0,01 x 0,01 x 0,01   |
| Temperatur [K]                                   | 100(2)   |
| Strahlungstyp ( $\lambda$ [Å])                   | Mo K $\alpha$ , 0,71073  |
| Transmissionsfaktor $T_{min}/T_{max}$            | 0,6167/0,7364  |
| Bereich der Datensammlung, $\theta$ [°]          | 1,464 – 34,518   |
| Bereich der Miller Indices $h, k, l$             | -31:31 ; -31:31; -31:31  |
| Anzahl der gemessenen/unabhängigen Reflexe       | 136092/2697  |
| Aufgezeichnete Reflexe [ $I > 2 \sigma(I)$ ]     | 2414   |
| $R_{int}$  | 0,1236   |
| Absorptionskorrektion                            | Multi-scan; SADABS   |

|   |                |
|---|----------------|
| Extinktionskoeffizient, $k^a$                                   | 0,0000253(19)  |
| Anzahl an Daten/ Parameter                                      | 2697/ 116      |
| Finale $R$ Indices [ $I > 2 \sigma(I)$ ] $R/ wR2$               | 0,0212/ 0,0442 |
| $R$ Indices (alle Daten) $R1/ wR2$                              | 0,0285/ 0,0462 |
| Güte der Anpassung $S$  | 1,122          |
| $\Delta\rho_{\min}, \Delta\rho_{\max}$ [ $e \text{ \AA}^{-3}$ ] | 0,610 - 0,715  |

#### 5.4.2. Strukturbeschreibung Modifikation I

Die Überprüfung der Daten nach Datenprozessierung hat keine signifikanten Abweichungen von der kubischen Metrik gezeigt. Demnach wurde zuerst das Raumtemperaturmodell in  $Ia\bar{3}d$  auf die Tieftemperaturdaten angewandt.

Es zeigten sich jedoch deutliche Abweichungen von diesem Modell, unter anderem gab es deutliche Auslöschungsverletzungen in der Raumgruppe  $Ia\bar{3}d$  (Nr. 230), die Gütefaktoren waren deutlich höher ( $R1 \approx 0,08$ ;  $wR2 \approx 0,22$ ) als bei der RT-Messung, mit relativ hoher Restelektronendichte an einem der Manganatome (ca.  $5,2 e^{-\text{\AA}^{-3}}$ ). Einige Atome, darunter auch Mangan- und Arsenatome, hatten physikalisch nicht sinnvolle anisotrope Auslenkungsparameter. Eine Überprüfung der Reflexstatistik und Auslöschungsbedingungen ergab typische Auslöschungen für die Raumgruppe  $Ia\bar{3}$  (Nr. 206), d.h. die Auslöschungen der Diamantgleitpiegelebene wurden verletzt.

Aufgrund dieser Punkte wurde ein Symmetrieabstieg von  $Ia\bar{3}d$  nach  $Ia\bar{3}$  durchgeführt und die Struktur in dieser Raumgruppe gelöst und verfeinert. Nach Berücksichtigung einer Verzwillingung an einer Diagonalebene konvergierte die Verfeinerung bei befriedigenden Gütefaktoren. Eine hohe anisotrope Auslenkung des Atoms Mn4 auf der Wyckofflage  $24 d$  mit den Koordinaten  $(3/4 0,1247 1/2)$  deutete auf eine Fehlordnung hin. Nachdem diese berücksichtigt wurde (neue Lage  $48e$ , Halbbesetzung mit Koordinaten  $0,7421 0,1247 0,4917$ ), konvergierte das Modell mit deutlich niedrigeren Gütefaktoren. Die Positionen der Wasserstofflagen des Wassermoleküls konnten auch für dieses Modell nicht ermittelt werden. In Tabelle 21 sind die Koordinaten aus dem  $Ia\bar{3}$ -Modell angeführt.

Neben der Aufspaltung der Mn4-Lage ist als einer der Hauptunterschiede in Bezug auf die Raumtemperaturstruktur eine Verkürzung des Mn4-Ow1-Abstands festzustellen. Während dieser Abstand in der Raumtemperaturform bei  $2,569(13) \text{ \AA}$  liegt, ist er bei der Modifikation I nur bei  $2,321 \text{ \AA}$ . Somit ist dieses Wassermolekül näher an einer, der halbbesetzten Mn4-Position. Der Abstand des Wassermoleküls zur anderen, halbbesetzten Mn4-Position, ist jedoch größer ( $2,769 \text{ \AA}$ ). Dieses Wassermolekül kann dann nicht zur Koordinationssphäre gerechnet werden. Hier ist also die

Fünffachkoordination angebracht. Berechnet nach Formel 1 ergibt sich  $\tau_5 = 0,4$ . Da sich der Wert zwischen 0 und 1 befindet, ist eine eindeutige Feststellung der Anordnung nicht möglich.

Alle anderen Abstände der beiden Strukturen sind sehr ähnlich und lediglich durch eine geringe Aufspaltung in der Tieftemperaturform einzelner Lagen charakterisiert.

Tabelle 21: Atomlagen der Modifikation I des synthetischen Magnussonits.

| Atom   | Wyckoff-Position | x         | y         | z          | $U_{eq} [\text{\AA}^2]$ |
|--------|------------------|-----------|-----------|------------|-------------------------|
| Mn1    | 48 e             | 0,6223(1) | 0,2622(1) | 0,5175(1)  | 0,006(1)                |
| Mn2    | 48 e             | 0,8784(1) | 0,3854(1) | 0,3612(1)  | 0,005(1)                |
| Mn3 *  | 24 e             | 0,75      | 0,3636(1) | 0,5        | 0,008(1)                |
| Mn4    | 48 e             | 0,7421(2) | 0,1248(1) | 0,4917(2)  | 0,009(1)                |
| As1A   | 48 e             | 0,7518(1) | 0,2581(1) | 0,3822(1)  | 0,005(1)                |
| As1B   | 48 e             | 1,5038(1) | 0,6324(1) | -0,0102(1) | 0,005(1)                |
| O1A    | 48 e             | 0,7899(1) | 0,1929(1) | 0,4308(1)  | 0,010(1)                |
| O1B    | 48 e             | 1,5424(1) | 0,6849(1) | 0,053(1)   | 0,008(1)                |
| O2A    | 48 e             | 0,8078(1) | 0,3221(1) | 0,4159(1)  | 0,008(1)                |
| O2B    | 48 e             | 1,5497(1) | 0,6733(1) | -0,0772(1) | 0,009(1)                |
| O3A    | 48 e             | 0,6826(1) | 0,2832(1) | 0,4328(1)  | 0,009(1)                |
| O3B    | 48 e             | 1,4235(1) | 0,6678(1) | -0,0248(1) | 0,012(1)                |
| O1W ** | 48 e             | 0,6552(4) | 0,1236(4) | 0,4120(4)  | 0,011(1)                |

\* Besetzung 1/2; \*\* Besetzung 1/3

Es wurde eine Berechnung der Bindungswertsummen aller Atome durchgeführt. Die Ergebnisse sind in Tabelle 22 angeführt. Die für die Berechnung zugrundeliegenden Bindungslängen sind in Tabelle 23 festgehalten. Zur Struktur zugehörige Bindungswinkel sind im Anhang angeführt.

Tabelle 22: Bindungswert der Modifikation I des synthetischen Magnussonits nach Gagné und Hawthorne.

| Atom                | Mn1           | Mn2           | Mn3           | Mn4           | As1A          |
|---------------------|---------------|---------------|---------------|---------------|---------------|
| Bindungswert [v.u.] | 1,997 ± 0,003 | 1,963 ± 0,037 | 1,962 ± 0,038 | 1,966 ± 0,034 | 3,098 ± 0,098 |
| Atom                | As1B          | O1A           | O1B           | O2A           | O2B           |
| Bindungswert [v.u.] | 3,1 ± 0,1     | 2,058 ± 0,058 | 2,046 ± 0,046 | 2,045 ± 0,045 | 2,051 ± 0,051 |
| Atom                | O3A           | O3B           | O1W           |               |               |
| Bindungswert [v.u.] | 1,973 ± 0,027 | 1,850 ± 0,015 | 0,248         |               |               |

Die mit den Parametern nach Gagné und Hawthorne (Mangan:  $R_o = 1,740$  und  $B = 0,417$ ; Arsen:  $R_o = 1,775$  und  $B = 0,423$  [29]) berechneten Bindungswerten der Manganatome betragen ca. 2 v.u.. Die aus den Abstandsbetrachtungen abgeleiteten Koordinationszahlen werden durch die BVM bestätigt, da für die Berechnung bei Mn1, Mn2 und Mn3 sechs Bindungen herangezogen wurden. Es zeigt sich, dass in Modifikation II, Unterschied zur RT-Form, das Mn3 eine Bindung zum Sauerstoff mehr aufweist. Bei der Berechnung für Atom Mn4 wurden Bindungsanteile zur Sauerstoffposition des Wassers (O1W) mit einberechnet. Die Werte der beiden Arsenatome setzen sich aus drei Bindungen, mit einem Betrag von 3 v.u., zusammen. Die Bindungswerten der Sauerstoffatome betragen ca. 2 v.u.. Wie bei der Raumtemperaturform, kann für Modifikation I aufgrund der fehlenden Wasserstoffatome kein sinnvoller Wert für GII angegeben werden.

Tabelle 23: Bindungslängen der Modifikation I des synthetischen Magnussonits.

| Bindung                 | Bindungslänge [Å]    | Bindung                 | Bindungslänge [Å] |
|-------------------------|----------------------|-------------------------|-------------------|
| Mn1 - O3B <sup>1</sup>  | 2,069(3)             | Mn3 - O3A <sup>2</sup>  | 2,451(2)          |
| Mn1 - O3A               | 2,086(3)             | Mn3 - O3A               | 2,451(2)          |
| Mn1 - O2A <sup>2</sup>  | 2,235(2)             | Mn4 - Mn4 <sup>2</sup>  | 0,4497(19)        |
| Mn1 - O2B <sup>3</sup>  | 2,243(2)             | Mn4 - O1A               | 2,029(5)          |
| Mn1 - O1B <sup>3</sup>  | 2,341(2)             | Mn4 - O1B <sup>11</sup> | 2,063(5)          |
| Mn1 - O1A <sup>2</sup>  | 2,424(3)             | Mn4 - O1B <sup>12</sup> | 2,123(4)          |
| Mn2 - O2A               | 2,153(2)             | Mn4 - O1A <sup>2</sup>  | 2,126(4)          |
| Mn2 - O1B4              | 2,161(2)             | Mn4 - O1W               | 2,321(6)          |
| Mn2 - O1A <sup>5</sup>  | 2,176(2)             | As1A - O3A              | 1,757(2)          |
| Mn2 - O2B <sup>6</sup>  | 2,192(2)             | As1A - O1A              | 1,766(2)          |
| Mn2 - O3A <sup>7</sup>  | 2,300(2)             | As1A - O2A              | 1,800(2)          |
| Mn2 - O3B <sup>8</sup>  | 2,334(2)             | As1B - O3B              | 1,749(2)          |
| Mn3 - O2B <sup>8</sup>  | 2,143(2)             | As1B - O1B              | 1,785(2)          |
| Mn3 - O2B <sup>10</sup> | 2,143(2)             | As1B - O2B              | 1,788(2)          |
| Mn3 - O2A               | 2,167(2)             | O1W - O1W <sup>13</sup> | 1,619(10)         |
| Mn3 - O2A <sup>2</sup>  | 2,167(2)             | O1W - O1W <sup>14</sup> | 1,619(10)         |
| Symmetriecode:          | 1=-x+2,y-1/2,-z+1/2  | 2=-x+3/2,y+0,-z+1       |                   |
|                         | 3=x-1,-y+1,-z+1/2    | 5=-y+1,z,x-1/2          |                   |
|                         | 4=-z+1,-x+2,-y+1     | 8=-y+3/2,z+1/2,x-1      |                   |
|                         | 6=-x+5/2,-y+1,z+1/2  | 11=y,z,x-1              |                   |
|                         | 7=z+1/2,-x+1,y       | 14=-z+1,x-1/2,-y+1/2    |                   |
|                         | 9=-y+1,-z+1,-x+1     |                         |                   |
|                         | 10=y,z+1/2,-x+2      |                         |                   |
|                         | 12=-y+3/2,z+0,-x+2   |                         |                   |
|                         | 13=y+1/2,-z+1/2,-x+1 |                         |                   |

## 5.5. Modifikation II des Magnussonits bei 250 K

Zwei Phasenübergänge bei tiefen Temperaturen wurden durch die DSC-Messung indiziert. Die schnelle Abkühlung bei 100 K führte zur kubischen Modifikation I. Die Messung mittels temperaturabhängiger XRPD ergab einen anderen, reversiblen Phasenübergang, weshalb gezielt weitere Messungen mittels Einkristalldiffraktometrie im Tieftemperaturbereich durchgeführt wurden.

### 5.5.1. Strukturanalyse der Modifikation II

Basierend auf den DSC-Tieftemperaturmessungen und temperaturabhängigen XRPD-Messungen zeigt sich beim langsamen Abkühlen einer polykristallinen Magnussonit-Probe ein Phasenübergang in ein Kristallsystem mit geringerer Symmetrie als kubisch (Aufspaltung von kubisch indizierten Reflexen beim Abkühlen). Zur Indizierung und nachfolgenden Strukturbestimmung dieser Tieftemperaturphase (Modifikation II) wurden bei RT vorher auf ihre Güte bestimmte Einkristalle auf 240 K gekühlt. Dies geschah bei einer ersten Messung mit einer Temperaturrampe von 120 K/h ausgehend von RT, bei einer zweiten Messung wurde der Kristall direkt in den 240 K kalten Stickstoffstrom überführt und dann langsam bis auf 150 K abgekühlt (Temperaturrampe 120 K/h). Für beide Messungen konnte eine innenzentrierte tetragonale Zelle mit  $a, b \approx 19,7$ ,  $c \approx 19,4$  Å bestimmt werden, wobei unabhängig von der jeweiligen Temperaturbehandlung ein signifikanter Verlust an Streukraft relativ zur kubischen Raumtemperaturphase festgestellt wurde. Für beide Messungen wurden anschließend vollständige Datensätze aufgenommen. Die Rekonstruktionen von Ebenen im reziproken Raum anhand dieser Daten zeigten für beide Messungen eine deutliche Aufspaltung von Reflexen, die auf Zwillings- oder Mehrlingsbildung hindeutete. Für die Messung mit Abkühlrampe von RT → 240 K wurden außerdem Reflexe festgestellt, die sich mit der tetragonal-indizierten Zelle nicht erklären ließen und auf eine inkommensurable Modulation hindeuten (Satellitenreflexe) (Abbildung 21). Eine genaue Bestimmung des Modulationsvektors  $\mathbf{q}$  war aufgrund der Datenqualität nicht möglich.

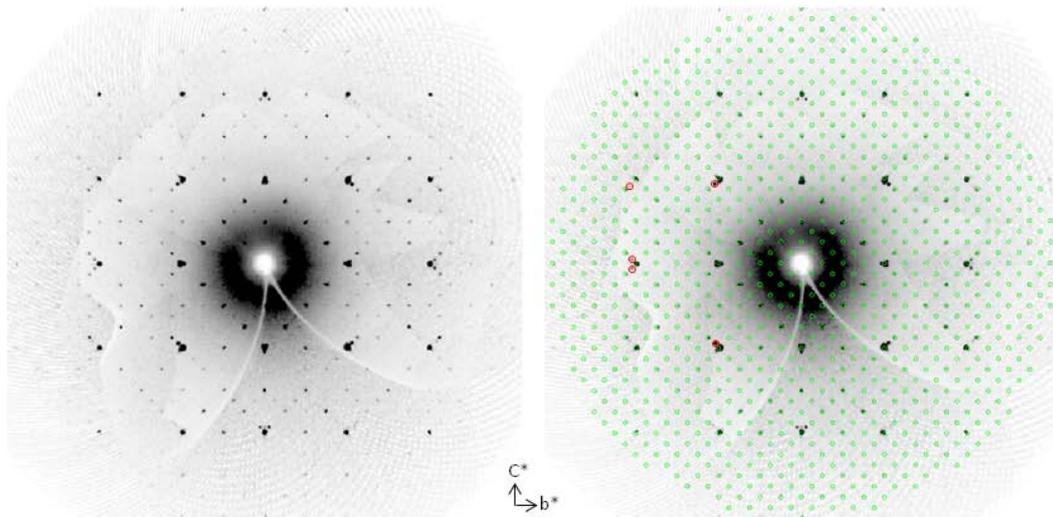


Abbildung 21: Rekonstruktion der Okl-Ebene im reziproken Raum basierend auf CCD-Daten der ersten Messung (240 K). Die grünen Kreise auf der rechten Seite geben die möglichen simulierten Reflexe an; die roten Kreise signalisieren einige der Reflexe, die sich nicht mit dem innenzentrierten tetragonalen Gitter erklären lassen.

Solche Reflexe waren bei der zweiten Messung (direkte Abkühlung auf 240 K und anschließend mit 120 K/h  $\rightarrow$  150 K) nicht merklich vorhanden (Abbildung 22). Für die nachfolgende Strukturbestimmung wurde der Datensatz dieser Messung benutzt.

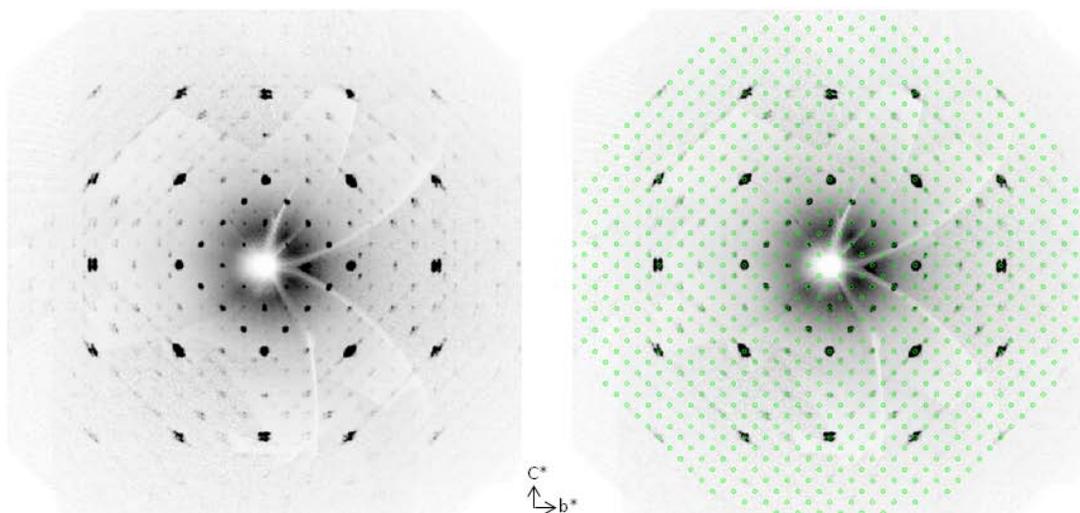


Abbildung 22: Rekonstruktion der Okl-Ebene im reziproken Raum basierend auf CCD-Daten der zweiten Messung (150 K). Die grünen Kreise auf der rechten Seite geben die möglichen simulierten Reflexe an.

### 5.5.2. Strukturdaten und Strukturbeschreibung der Modifikation II

Die Auslöschungsbedingungen waren konsistent mit der Raumgruppe  $I4_1/acd$  (Nr. 142), einer translationengleichen Untergruppe von  $Ia\bar{3}d$  (Nr. 230) mit Index 3. Für die Strukturverfeinerung der Modifikation II des Magnussonits wurde das Programm JANA2006 benutzt [33].

Als Startmodell wurden die Koordinaten der kubischen Raumtemperaturmodifikation verwendet und diese an die Untergruppe zusammen mit einem Achsentausch ( $\mathbf{a}_{\text{kubisch}} \rightarrow \mathbf{c}_{\text{tetragonal}}$ ,  $\mathbf{b}_{\text{kubisch}} \rightarrow \mathbf{a}_{\text{tetragonal}}$ ,  $\mathbf{c}_{\text{kubisch}} \rightarrow \mathbf{b}_{\text{tetragonal}}$ ) und der Aufspaltung der Koordinaten der jeweiligen Lagen angepasst. Dabei spalten die vier Manganpositionen der Raumtemperaturform in acht der Modifikation II auf, die eine Arsenlage in zwei, sowie die vier Sauerstofflagen in zehn. Das verwendete Modell für die Modifikation II konvergierte bei relativ hohen Gütefaktoren (Tabelle 24) und berücksichtigte eine Drillingsbeteiligung entlang der Raumdiagonalen sowie die Behandlung der Mangan- und Arsenatome mit anisotropen und die der Sauerstoffatome mit isotropen Schwingungsparametern (siehe Tabelle 25).

Tabelle 24: Kristalldaten, Datensammlung, Parameter der Strukturverfeinerung der Modifikation II des synthetischen Magnussonits

|   |   |
|---|---|
| Chemische Formel                                  | $\text{Mn}_3\text{As}_2\text{O}_6 \cdot 0,33\text{H}_2\text{O}$ |
| Molare Masse $M_r$ [ $\text{g mol}^{-1}$ ]        | 416,7   |
| Kristallsystem, Raumgruppe (Nr.)                  | Tetragonal, $I4_1/acd$ (142)                                    |
| $a, c$ [ $\text{Å}$ ]                             | 19,622(4), 19,501(4)  |
| $\alpha$ [ $^\circ$ ]                             | 90  |
| $V$ [ $\text{Å}^3$ ]                              | 7508(3)   |
| $Z$   | 48  |
| Berechnete Dichte [ $\text{g cm}^{-3}$ ]          | 4,422   |
| $F(000)$  | 9200  |
| Absorptionskoeffizient $\mu$ [ $\text{mm}^{-1}$ ] | 16,43   |
| Kristallgröße [mm]                                | 0,08 x 0,08 x 0,08  |
| Farbe, Form                                       | farblos, oktaedrisch  |
| Temperatur [K]                                    | 150   |
| Strahlungstyp ( $\lambda$ [ $\text{Å}$ ])         | Mo $K_\alpha$ (0,71073)   |
| Bereich der Datensammlung, $\theta$ [ $^\circ$ ]  | 2,1 – 28,3  |
| Bereich der Miller Indices ( $h, k, l$ )          | -26:26, -26:26, -25:25  |
| Anzahl der gemessenen/unabhängigen Reflexe        | 316200/4618   |

|   |   |
|---|---|
| Aufgezeichnete Reflexe [ $I > 3\sigma(I)$ ] | 3875  |
| $R_{\text{int}}$                            | 0,321   |
| Extinktionskoeffizient, $k^a$               | 840(160)  |
| Anzahl an Reflexen/Parameter                | 4618/112  |
| R Indices (alle Daten) $R1/wR2$             | 0,098/ 0,112  |
| Güte der Anpassung S                        | 5,08  |
| Extinktionskorrektur                        | B-C type 1 Gaussian isotropic (Becker, Coppens, 1974) |

Tabelle 25: Atomparameter der Modifikation II des synthetischem Magnussonits.

| Atom   | Wyckoff-Position | x            | y            | z           | $U_{\text{iso}}^*/U_{\text{eq}} [\text{\AA}^2]$ |
|--------|------------------|--------------|--------------|-------------|---|
| Mn1_1  | 16 <i>f</i>      | 0,2659(2)    | 0,2659(2)    | 0,75        | 0,0307(15)                                      |
| Mn1_2  | 32 <i>g</i>      | 0,5107(2)    | -0,6257(2)   | 1,3915(2)   | 0,0278(13)                                      |
| Mn2_1  | 16 <i>f</i>      | 0,3868(2)    | 0,1132(2)    | 1           | 0,0271(14)                                      |
| Mn2_2  | 32 <i>g</i>      | 0,63420(19)  | -0,87987(18) | 1,23587(19) | 0,0153(11)                                      |
| Mn3_1  | 16 <i>e</i>      | 0,3834(3)    | 0,25         | 0,875       | 0,0182(18)                                      |
| Mn3_3  | 8 <i>a</i>       | -0,5         | 1            | 0,75        | 0,035(3)  |
| Mn4_1  | 16 <i>e</i>      | 0,1271(3)    | 0,25         | 0,875       | 0,047(3)  |
| Mn4_3  | 8 <i>b</i>       | -0,5         | 1            | 0,5         | 0,099(6)  |
| As1_1  | 32 <i>g</i>      | 0,25865(19)  | 0,13496(14)  | 0,87111(17) | 0,0358(12)                                      |
| As1_2  | 32 <i>g</i>      | 0,50537(13)  | -0,74812(17) | 1,25443(16) | 0,0134(8)                                       |
| As1_3  | 32 <i>g</i>      | -0,50754(11) | 0,88039(10)  | 0,63646(13) | 0,0054(5)                                       |
| O1_1   | 32 <i>g</i>      | 0,1933(5)    | 0,1769(5)    | 0,9160(6)   | 0,008(2)*                                       |
| O1_2   | 32 <i>g</i>      | 0,4480(8)    | -0,790(8)    | 1,3145(8)   | 0,036(4)*                                       |
| O1_3   | 32 <i>g</i>      | -0,5373(6)   | 0,9348(6)    | 0,5598(6)   | 0,020(3)*                                       |
| O2_1   | 32 <i>g</i>      | 0,3287(7)    | 0,1711(7)    | 0,9259(8)   | 0,032(4)*                                       |
| O2_2   | 32 <i>g</i>      | 0,5660(7)    | -0,8045(7)   | 1,2919(8)   | 0,033(4)*                                       |
| O2_3   | 32 <i>g</i>      | -0,5599(5)   | 0,9184(5)    | 0,6987(6)   | 0,006(2)*                                       |
| O3_1   | 32 <i>g</i>      | 0,2816(7)    | 0,1870(8)    | 0,8047(8)   | 0,038(4)*                                       |
| O3_2   | 32 <i>g</i>      | 0,5266(6)    | -0,6772(6)   | 1,2999(6)   | 0,016(3)*                                       |
| O3_3   | 32 <i>g</i>      | -0,4285(5)   | 0,9254(6)    | 0,6624(6)   | 0,013(3)*                                       |
| O1w_1* | 32 <i>g</i>      | 0,0947(13)   | 0,1589(14)   | 0,7678(15)  | 0,035(7)*                                       |

\*1/2-Besetzung

Die erhaltenen Bindungslängen (Tabelle 26) weichen deutlich von denen der Raumtemperaturmodifikation ab und erscheinen zum Teil zu niedrig (z.B. Mn1\_1-O3\_1 = 1,896(16) Å) bzw. zu hoch (z.B. As1\_3-O1\_3 = 1,948(13) Å). Ob die Abweichungen von den erwarteten Werten durch die schlechte Datenqualität (Verlust von Streukraft und Aufspaltung der Reflexe), eine ungenügende Datenreduktion (Probleme bei der Integration der Einzelreflexe durch die Aufspaltung) oder generell durch eine falsche Symmetrie und/oder Raumgruppe verursacht werden, muss durch zukünftige Messungen und alternative Modelle und Verfeinerungsrechnungen überprüft werden. Insofern ist das hier präsentierte Strukturmodell der Modifikation II als vorläufig anzusehen. Die zugehörigen Bindungswinkel sind in 10 Anhang angeführt.

Tabelle 26: Bindungslängen der Modifikation II.

| Bindung                     | Bindungslänge [Å] | Bindung                     | Bindungslänge [Å] |
|-----------------------------|-------------------|-----------------------------|-------------------|
| Mn1_2—O1_2 <sup>v</sup>     | 2,233(16)         | Mn3_3—O2_3 <sup>xxi</sup>   | 2,225(10)         |
| Mn1_2—O1_3 <sup>vii</sup>   | 2,586(13)         | Mn3_3—O2_3 <sup>xxii</sup>  | 2,225(10)         |
| Mn1_2—O2_2 <sup>v</sup>     | 2,179(15)         | Mn4_1—O1_1                  | 2,094(11)         |
| Mn1_2—O2_3 <sup>vii</sup>   | 2,201(11)         | Mn4_1—O1_1 <sup>ii</sup>    | 2,094(11)         |
| Mn1_2—O3_2                  | 2,077(13)         | Mn4_1—O1_2 <sup>xxiii</sup> | 2,044(16)         |
| Mn1_2—O3_3 <sup>viii</sup>  | 2,024(12)         | Mn4_1—O1_2 <sup>xxiv</sup>  | 2,044(16)         |
| Mn2_1—O1_3 <sup>ix</sup>    | 2,114(13)         | Mn4_3—O1_3                  | 1,880(13)         |
| Mn2_1—O1_3 <sup>x</sup>     | 2,114(13)         | Mn4_3—O1_3 <sup>xx</sup>    | 1,880(13)         |
| Mn2_1—O2_1                  | 2,164(15)         | Mn4_3—O1_3 <sup>xxv</sup>   | 1,880(13)         |
| Mn2_1—O2_1 <sup>xi</sup>    | 2,164(15)         | Mn4_3—O1_3 <sup>xxvi</sup>  | 1,880(13)         |
| Mn2_1—O3_2 <sup>iv</sup>    | 2,327(12)         | As1_1—O1_1                  | 1,756(11)         |
| Mn2_1—O3_2 <sup>xii</sup>   | 2,327(12)         | As1_1—O2_1                  | 1,880(15)         |
| Mn2_2—O1_1 <sup>xiv</sup>   | 2,150(11)         | As1_1—O3_1                  | 1,710(16)         |
| Mn2_2—O1_2 <sup>xv</sup>    | 2,229(16)         | As1_2—O1_2                  | 1,820(16)         |
| Mn2_2—O2_2                  | 2,274(15)         | As1_2—O2_2                  | 1,780(15)         |
| Mn2_2—O2_3 <sup>xvi</sup>   | 2,022(11)         | As1_2—O3_2                  | 1,701(13)         |
| Mn2_2—O3_1 <sup>xvii</sup>  | 2,500(15)         | As1_3—O1_3                  | 1,927(13)         |
| Mn2_2—O3_3 <sup>xviii</sup> | 2,089(12)         | As1_3—O2_3                  | 1,756(11)         |
|                             |                   | As1_3—O3_3                  | 1,855(11)         |

Symmetriecode (siehe Tabelle ad. 8 in 10 Anhang)

Ein Vergleich der einzelnen Atompositionen des Raumtemperaturmodells mit den Lagen der Atome der Modifikation II zeigt, dass sich die Sauerstoffposition O1w\_1 des Wassermoleküls deutlich verändert hat von (0,6566(5) 0,125 0,4066(5)) auf (0,0947(13) 0,1589(14) 0,7678(15)). Die Aufspaltung des Atoms Mn4 in der Modifikation II weist für die neue Position Mn4\_3 mit 0,099(6) einen hohen Wert für den isotropen Auslenkungsparameter auf. Das Arsenatom, wie auch die Sauerstoffatome des Raumtemperaturmodells zeigen in der Modifikation II eine Aufspaltung in drei verschiedene Positionen. Dabei erfolgt die Aufspaltung von jeweils zwei der drei Atomlagen annähernd symmetrisch entlang der  $x$ -Achse.

Die Gitterparameter aus den temperaturabhängigen XRPD-Messungen der polykristallinen Substanz sind in Abbildung 23 für den Abkühlvorgang und in Abbildung 24 für den Aufheizvorgang angegeben. Die Verfeinerungen mittels des Programms Topas basieren auf diesem vorläufigen Modell.

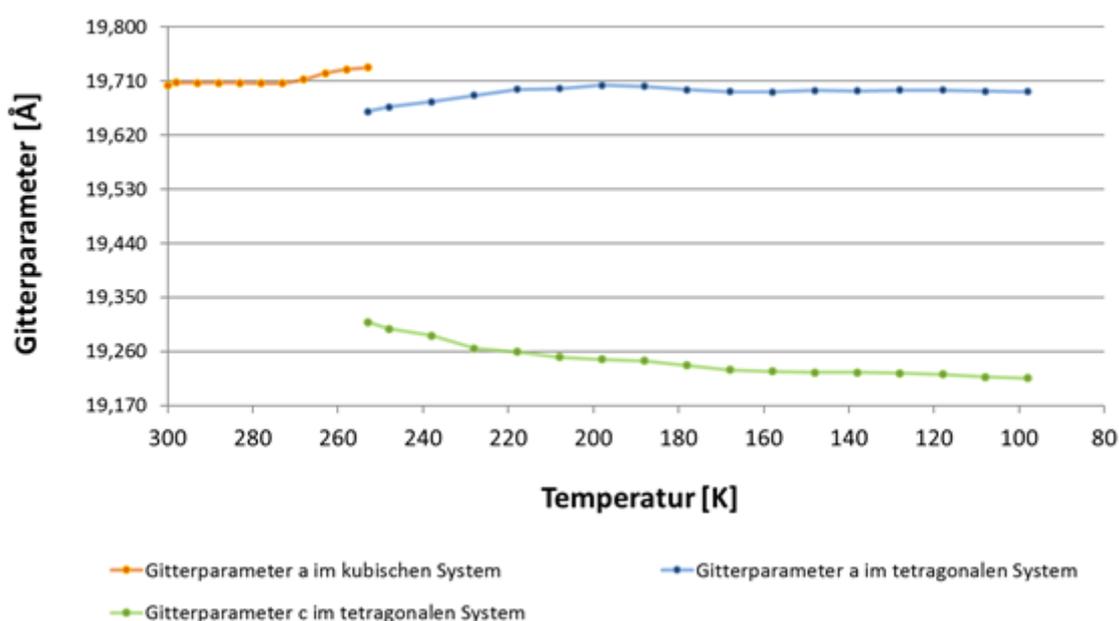


Abbildung 23: Veränderung der Gitterparameter des synthetischen Magnussonits beim Phasenübergang hin zur Modifikation II auf Basis der temperaturabhängigen XRPD-Messung bis 100 K.

Wie in voranstehender Abbildung zu erkennen ist, verändert sich der anfängliche Gitterparameter  $a$  ( $a = 19,7029 \text{ \AA}$  bei RT) des kubischen Kristallsystems während der Abkühlung ab ca. 260 K und markiert den Beginn der Phasenumwandlung. In Abhängigkeit der Temperatur zeigen die Gitterparameter  $a$  und  $c$  der tetragonalen Phase zwischen 260 und 220 K nur leichte Veränderungen. Im weiteren Verlauf bleiben die Werte bis zur niedrigsten Temperatur von 98 K nahezu konstant. Der verfeinerte Gitterparameter  $a$  mit dem Wert  $19,622(4) \text{ \AA}$  für die Strukturlösung der Modifikation II

weist eine ähnliche Größe wie aus der temperaturabhängigen XRPD-Messung (Bereich von 19,672 bis 19,639 Å) auf. Die Anpassung des Gitterparameters  $c$  weicht mit einem Wert von 19,501(4) Å jedoch stark von der Messung ab. Hier liegt der Wert in einem Bereich von 19,215 bis 19,305 Å.

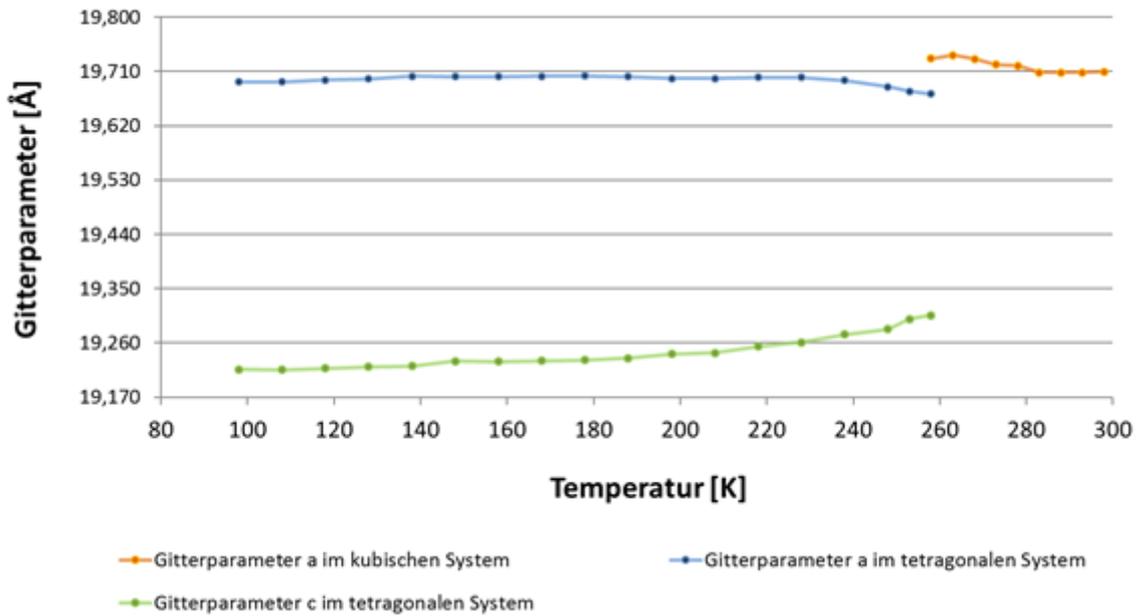


Abbildung 24: Veränderung der Gitterparameter des synthetischen Magnussonits beim Phasenübergang hin zur Modifikation II auf Basis der temperaturabhängigen XRPD-Messung bis RT.

Die Betrachtung der Gitterparameter in der Aufheizphase auf RT der temperaturabhängigen XRPD-Messung zeigt ein gegengleiches Ergebnis wie jedes der Abkühlphase. Es bestätigt die Reversibilität der Phasenumwandlung, da der Gitterparameter  $a$  des kubischen Strukturmodells seinen Ausgangswert wieder erreicht.

Die Abweichung des Werts des Gitterparameters  $c$  von jenem der Einkristallmessung weist darauf hin, dass das Strukturmodell der Modifikation II nicht zufriedenstellend ist. Dies wird durch das Pulverdiffraktogramm mit der zugehörigen Rietveldverfeinerung auf Basis des vorläufigen Strukturmodells in Abbildung 25 bestätigt.

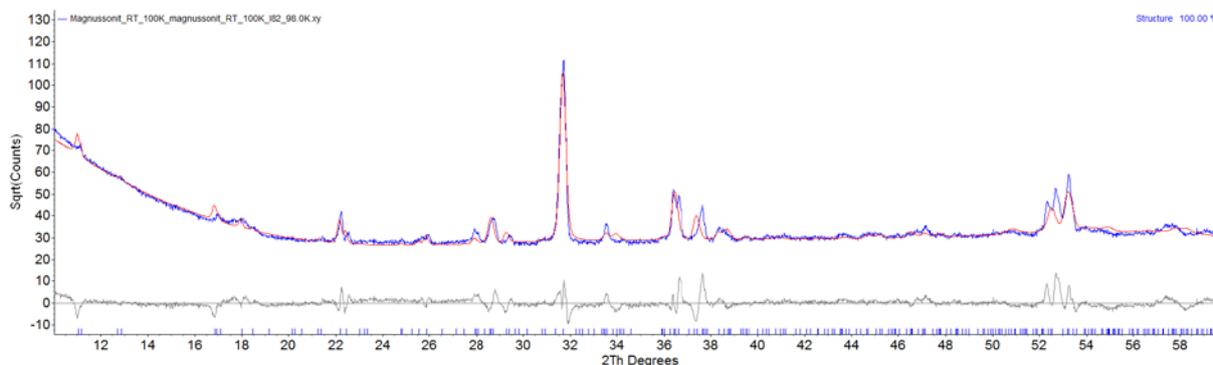


Abbildung 25: Rietveldverfeinerung des Beugungsdiagramms bei 98 K der temperaturabhängigen XRPD-Messung mit dem Programm Topas.

Aus der Anpassung geht hervor, dass alle Reflexe mit dem simulierten Reflexprofil aus der Rietveldverfeinerung nur annähernd beschrieben werden können. Die blaue Linie zeigt die Messung. Diese ist durch die rote Linie der Simulation überlagert, welche zwar sämtliche Reflexe der Phase beschreibt, jedoch mit stark abweichender Form und Intensität. Dies wird durch die graue Differenzlinie im unteren Teil des Bildes bestätigt. Somit kann die vorliegende Modifikation II mit dem erhaltenen Strukturmodell nicht exakt beschrieben werden.

Aufgrund der Vorläufigkeit des Strukturmodells der Modifikation II wird auf die Berechnung der Bindungswertsummen der einzelnen Atome verzichtet.

## 6. Vergleich synthetischer und natürlicher Magnussonit bei RT

Im Unterschied zur synthetischen Magnussonitphase, welche mit bekannten Chemikalien hergestellt wurde, kann die Zusammensetzung im natürlichen Material abweichen. Das kann unter anderem durch den Einbau von anderen Atomen und Ionen in die Lücken der Kristallstruktur, oder auch durch Substitution einzelner Atome oder Atomgruppen erfolgen. Die abweichende Zusammensetzung drückt sich oftmals schon durch unterschiedliche Farben des Minerals aus. [34]

Natürlicher Magnussonit kommt im Raum Schweden aber auch an der Ostküste der USA vor. Bereits früher wurden Strukturbestimmungen von natürlichen Proben durchgeführt. Dabei wurde die idealisierte Formel  $(\text{Mn},\text{Mg})^{2+}_9[\text{As}^{3+}_6\text{Mn}^{1+}_{18}](\text{Cl},\text{OH})$  angegeben und kubische Symmetrie und die Raumgruppe  $1a\bar{3}d$  bestimmt. Ein ungewöhnliches Merkmal dieser Struktur ist die Gruppe  $[\text{As}^{3+}_6\text{Mn}^{1+}_{18}]$  mit einem Zentralatom  $\text{Mn}^{1+}$ . [34]

Die Annahme eines einwertigen Mangankations wurde später verworfen und eine andere Formel  $\text{Mn}^{2+}_{10}\text{As}^{3+}_6\text{O}_{18}(\text{Cl},\text{OH})_2$  von Dunn und Ramik (1984) abgeleitet. Diese halten auch fest, dass Kupferkationen in unbestimmter Oxidationsstufe im Mineral vorhanden sind. [35]

In der vorliegenden Arbeit wurde durch Anwendung des RT-Strukturmodells des synthetischen Magnussonits auf die natürliche Probe, dessen Struktur und Zusammensetzung überprüft. Zu diesem Zweck wurden neben den Einkristallmessungen auch Mikrosondenanalysen und Raman-Messungen von beiden Proben verglichen.

### 6.1. Mikrosondenanalyse

Die Ergebnisse der Mikrosondenanalyse der synthetischen und natürlichen Probe sind in der Tabelle 27 aufgelistet.

Tabelle 27: Ergebnisse der Mikrosondenanalyse des synthetischen und des natürlichen Magnussonits.

| Elemente synthetischer Magnussonit | Ca   | Fe   | Mn   | Cl   | Cu   | As   | Gesamt |
|------------------------------------|------|------|------|------|------|------|--------|
| Mittelwert [AT%]                   | 0,00 | 0,01 | 2,96 | 0,00 | 0,00 | 2,13 | 5,43   |
| Standardabweichung [AT%]           | 0,00 | 0,00 | 0,02 | 0,00 | 0,00 | 0,00 | 0,01   |
| Elemente natürlicher Magnussonit   | Ca   | Fe   | Mn   | Cl   | Cu   | As   | Gesamt |
| Mittelwert [AT%]                   | 0,03 | 0,04 | 2,98 | 0,10 | 0,10 | 2,11 | 6,05   |
| Standardabweichung [AT%]           | 0,00 | 0,01 | 0,02 | 0,00 | 0,01 | 0,00 | 0,01   |

Aus voranstehender Tabelle kann für das synthetische Material für Mangan ein Anteil von ungefähr drei Atomen und für Arsen von ca. zwei Atomen an der Formel abgeleitet werden. Andere Kationen oder Anionen sind im Rahmen der Messgenauigkeit (Werte bei 0) nicht enthalten. Somit konnte die

vorher bestimmte Summenformel  $\text{Mn}_3\text{As}_2\text{O}_6 \cdot 0,33\text{H}_2\text{O}$  bestätigt werden. Der Kristallwassergehalt in der Probe wurde mit einem vorgegebenen Wert (als Anhaltspunkt dienten die Ergebnisse der Einkristallanalyse) mit einberechnet.

Vergleicht man die Ergebnisse des natürlichen Magnussonits (ebenfalls in Tabelle 27 angeführt) mit den Werten für die synthetische Probe, erhält man das gleiche Verhältnis von Mangan zu Arsen, mit drei zu zwei. Jedoch sind die Nachweiswerte für Chlor und Kupfer signifikant höher. Daher müssen beide Elemente in der natürlichen Probe vorhanden sein.

Die Messung des natürlichen Magnussonits lieferte jedoch keine genaue bzw. vollständige Substanzzusammensetzung. Aufgrund von früheren Untersuchungen an natürlichem Magnussonit sowie der oxidischen Umgebung des Kupfers im Mineral ist anzunehmen, dass das Kupferkation zweiwertig vorliegen muss. [36] Die gemessenen Atomprozentanteile von Kupfer und Chlorid sind gleich. Letzteres ist jedoch einfach negativ geladen, und daher kommt es zu keinem Ladungsausgleich, wenn nur diese beiden Ionen berücksichtigt werden. Um den notwendigen Ladungsausgleich zu bewerkstelligen, können nur Hydroxidionen in Frage kommen, die allerdings nicht direkt über Mikrosondenanalytik nachgewiesen werden können. Die Werte für Eisen und Calcium sind in dieser Probe vernachlässigbar klein.

Im Zuge der Mikrosondenanalyse wurden auch vergrößerte Aufnahmen der Proben gemacht. In Abbildung 26 ist die mikrokristalline Probe des synthetischen Magnussonits zu sehen sowie eine Aufnahme der natürlichen Substanz bei einer etwas geringeren Vergrößerung.

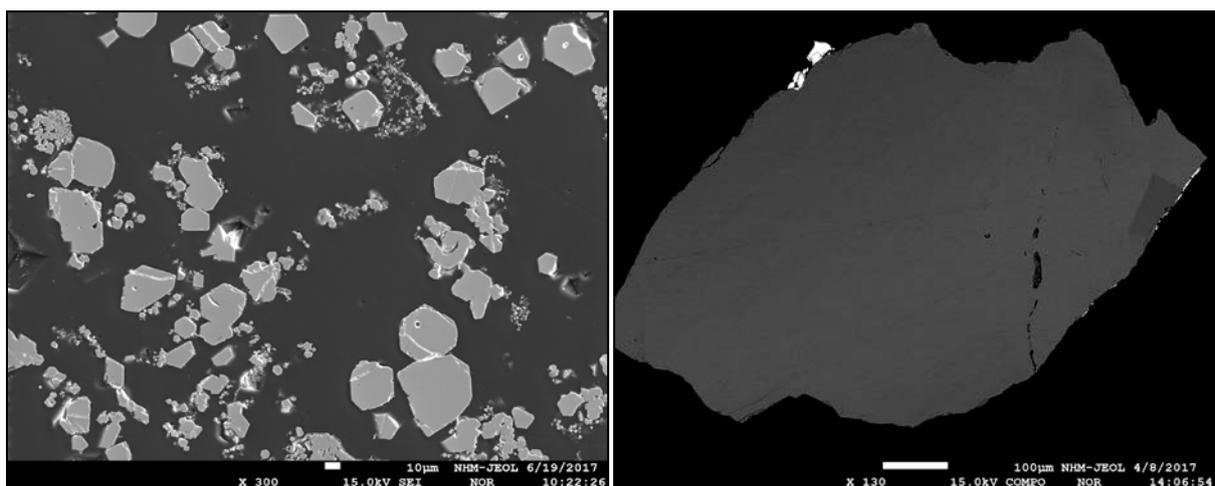


Abbildung 26: Aufnahme der Probe des synthetischen Magnussonits mittels Mikrosondenanalyse bei 300facher Vergrößerung (linke Seite) und Aufnahme der Probe des natürlichen Magnussonits mittels Mikrosondenanalyse bei 130facher Vergrößerung (rechte Seite).

## 6.2. Raman-Spektroskopie

Eine phasenreine Probe des synthetischen Magnussonits und ein Kristallfragment der natürlichen Substanz wurden Raman-Messungen unterzogen. Es wurde jeweils ein Spektrum mit der Dauer von 300 Sekunden aufgenommen. Die Ergebnisse dieser Messungen sind in Abbildung 27 graphisch dargestellt.

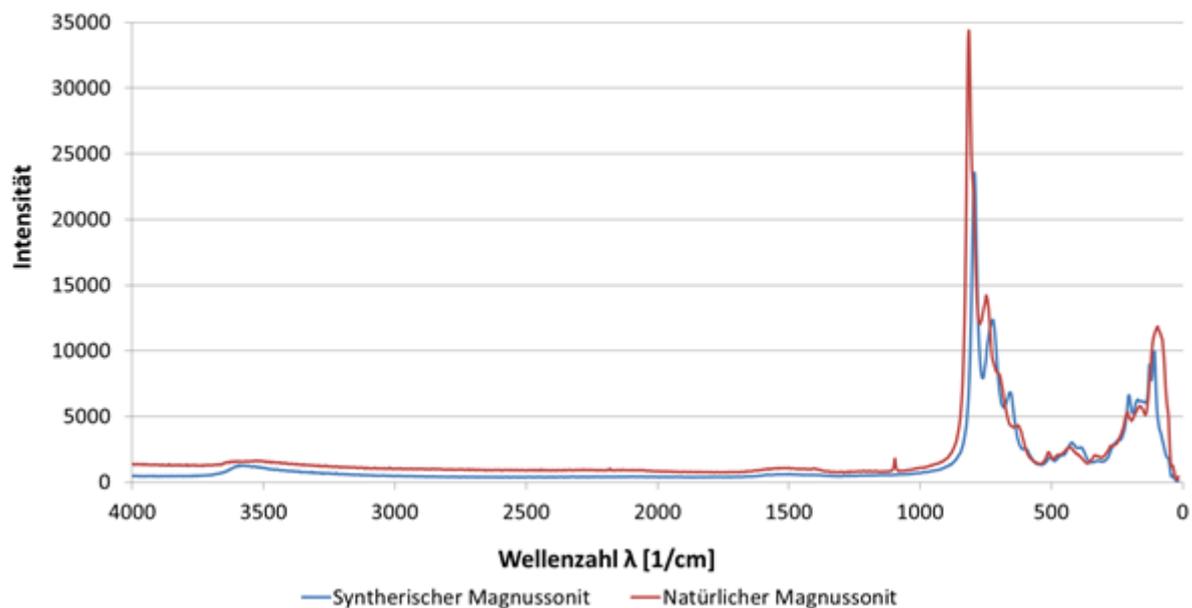


Abbildung 27: Raman-Spektren des synthetischen und natürlichen Magnussonits. (Die blaue Kurve zeigt den synthetischen und die rote den natürlichen Magnussonit.)

Beide Spektren sind sehr ähnlich. Im Bereich der niedrigeren Wellenzahlen bis maximal  $1000\text{ cm}^{-1}$  treten sowohl beim synthetischen als auch beim natürlichen Magnussonit intensive Schwingungsbanden auf. Diese Banden sind den Schwingungen der  $\text{AsO}_3^-$ -Gruppen und den Mn-O-Schwingungen zuzuordnen. Ein Vergleich mit der Literatur zeigt, dass die Lage der Banden der  $\text{AsO}_3^-$ -Gruppe bei ca.  $\nu = 900\text{ cm}^{-1}$  gut mit jenen in den gemessenen Spektren übereinstimmen. Banden von Sauerstoff in Verbindung mit zweiwertigen Metallkationen treten im Bereich bis maximal  $500\text{ cm}^{-1}$  auf. Auch dieser Bereich stimmt mit den Banden beider Spektren überein. Beide Spektren weisen zudem schwache Wasserbanden im Bereich von  $3000$  bis  $3700\text{ cm}^{-1}$  auf. Diese werden durch die schwach sichtbare Knickschwingung der OH-Gruppe bei ca.  $1500\text{ cm}^{-1}$  bestätigt. Diese Schwingungsbanden könnten aber auch einer Hydroxy-Gruppe zugeordnet werden. [30]

Im Unterschied zur synthetischen zeigt die natürliche Probe eine scharfe Bande bei ungefähr  $1100\text{ cm}^{-1}$  auf. Diese Bande wurde durch Mehrfachmessungen bestätigt und zeigt, dass neben Arsen, Mangan, Sauerstoff und Wasserstoff weitere, noch unbestimmte Atome oder Atomgruppierungen in der Substanz vorliegen. Dieses Ergebnis deckt sich mit den Ergebnissen der Mikrosondenmessung.

### 6.3. Strukturdaten des natürlichen Magnussonits

Die Strukturdaten der Einkristallmessung des natürlichen Magnussonits sind im Folgenden in der Tabelle 28 angegeben.

Tabelle 28: Kristalldaten, Datensammlung, Parameter der Strukturverfeinerung des natürlichen Magnussonits.

|   |   |
|---|---|
| Chemische Formel  | Mn <sub>3</sub> As <sub>2</sub> O <sub>6</sub> ·0,134 [Cu(Cl/OH) <sub>2</sub> ] |
| Molare Masse $M_r$ [g mol <sup>-1</sup> ]                 | 426,20  |
| Kristallsystem, Raumgruppe (Nr.)                          | Kubisch, $ Ia\bar{3}d$ (230)  |
| $a, b, c$ [Å]   | 19,7044(2)  |
| $\alpha$ [°]  | 90  |
| $V$ [Å <sup>3</sup> ]                                     | 7650,5(2)   |
| $Z$   | 48  |
| Berechnete Dichte [g cm <sup>-3</sup> ]                   | 4,440   |
| $F(000)$  | 9426  |
| Absorptionskoeffizient $\mu$ [mm <sup>-1</sup> ]          | 16,616  |
| Kristallgröße [mm]  | 0,12 x 0,12 x 0,10  |
| Temperatur [K]  | 296   |
| Strahlungstyp ( $\lambda$ [Å])                            | Mo K $\alpha$ (0,71073)   |
| Transmissionsfaktoren $T_{min}/T_{max}$                   | 0,5563/0,7472   |
| Bereich der Datensammlung, $\theta$ [°]                   | 2,532 – 36,465  |
| Bereich der Miller Indices                                | -32:32  |
| Anzahl der gemessenen/unabhängigen Reflexe                | 256555/1575   |
| $R_{int}$   | 0,0715  |
| Absorptionskorrektur                                      | Multi-scan; SADABS  |
| Extinktionskoeffizient, $k^a$                             | n/a   |
| Anzahl an Reflexen/Parameter                              | 1575/61   |
| Finale $R$ Indices [ $I > 2 \sigma(I)$ ] $R/wR2$          | 0,0291/ 0,0702  |
| $R$ Indices (alle Daten) $R1/wR2$                         | 0,0409/ 0,0770  |
| Güte der Anpassung $S$                                    | 1,112   |
| $\Delta\rho_{min}, \Delta\rho_{max}$ [e Å <sup>-3</sup> ] | -1,648, 2,591   |

#### 6.4. Strukturbeschreibung des natürlichen Magnussonits

Das Strukturmodell des synthetischen Magnussonits hat zu schlüssigen Ergebnissen für das natürliche Material geführt. Es konnte sowohl die kubische Kristallklasse als auch der gleiche Raumgruppentyp  $la\bar{3}d$  (Nr. 230) bestätigt werden.

Da bei der Strukturverfeinerung basierend auf dem Modell der synthetischen RT-Phase eine hohe Restelektronendichte vorhanden war, mussten noch weitere Kationen aber auch Anionen neben Arsen, Mangan und Sauerstoff in der Struktur berücksichtigt werden. Durch die Ergebnisse der Mikrosondenanalyse ist bekannt, dass sowohl Kupfer als auch Chlor in der Probe vorhanden sind. Unter Berücksichtigung dieser Elemente wurde die Struktur verfeinert. Zudem lässt die schwache OH-Bande im Schwingungsspektrum der Raman-Messung den Rückschluss zu, dass auch Hydroxidionen vorliegen können. Da sowohl Wasserstoff als auch Sauerstoff nicht mittels Mikrosondenanalyse bestimmt werden, müssen beide Analysemethoden zur Interpretation herangezogen werden. Auch in der Literatur wurde unabhängig von der Herkunft der Probe in natürlichem Magnussonit Hydroxid vermutet bzw. nachgewiesen. [34] Ein Vergleich mit der Literatur zeigt, dass das Vorkommen von strukturellen OH-Gruppen und von  $\text{Cu}^{2+}$ -Bausteinen nachgewiesen wurde. [36] Alle Atomlagen in der Struktur sind in Tabelle 29 angeführt.

Tabelle 29: Atompositionen im natürlichen Magnussonit.

| Atom | Wyckoff-Position | x         | Y         | z         | $U_{\text{eq}} [\text{Å}^2]$ |
|------|------------------|-----------|-----------|-----------|------------------------------|
| Mn1  | 48 g             | 0,625     | 0,2639(1) | 0,5139(1) | 0,017(1)                     |
| Mn2  | 48 g             | 0,875     | 0,3871(1) | 0,3629(1) | 0,013(1)                     |
| Mn3  | 24 d             | 0,75      | 0,375     | 0,5       | 0,021(1)                     |
| Mn4  | 24 c             | 0,7632(1) | 0,125     | 0,5132(1) | 0,024(1)                     |
| As1  | 96 h             | 0,7521(1) | 0,2589(1) | 0,3835(1) | 0,013(1)                     |
| Cu1* | 16 a             | 0         | 0         | 0         | 0,085(2)                     |
| O1   | 96 h             | 0,7904(1) | 0,1947(1) | 0,4329(1) | 0,019(1)                     |
| O2   | 96 h             | 0,8046(1) | 0,3236(1) | 0,4182(1) | 0,021(1)                     |
| O3   | 96 h             | 0,6793(1) | 0,2827(2) | 0,4271(1) | 0,031(1)                     |
| Cl1* | 16 b             | 0,875     | 0,125     | 0,625     | 0,112(6)                     |
| OH*  | 48 g             | 0,875     | 0,0898(8) | 0,6602(8) | 0,018(4)                     |

\* teilbesetzt

Das Kupferkation sitzt auf der Lage (0 0 0) mit einer Besetzung von 0,402(7). Es ist mit großen Werten für die anisotropen Auslenkungsparameter behaftet. Das Kation wird durch die freien EP der Arsenatome in der Lücke stabilisiert. Somit ist das Kupferatom von sechs  $[\text{AsO}_3]$ -Pyramiden umgeben, wobei die freien EP in Richtung des Kupfers zeigen und eine Baueinheit der Form  $[\text{Cu}(\text{AsO}_3)_6]$  bilden. Diese ungewöhnliche Stabilisierung ist schon früher bei Strukturen anderer arsenithaltiger Mineralien beschrieben worden. [37] In Abbildung 28 ist das Kupferkation und seine Umgebung im natürlichen Mineral dargestellt.

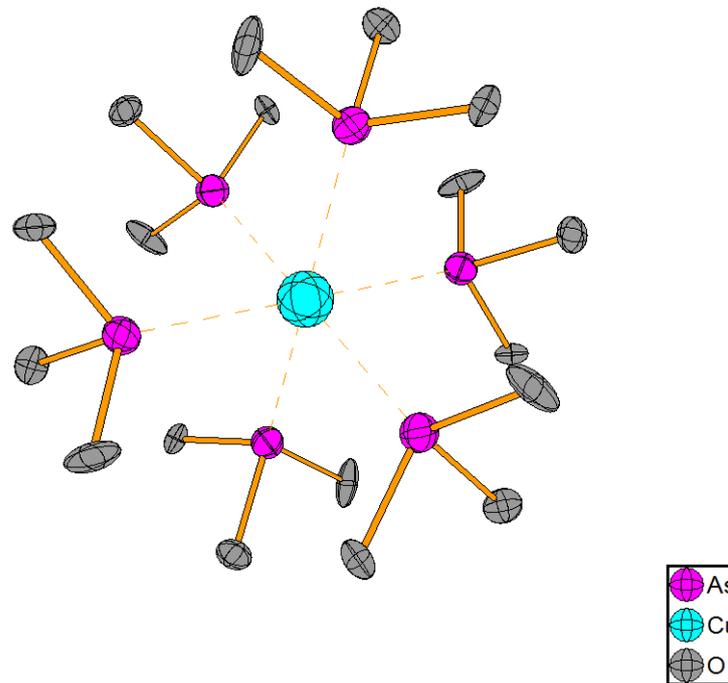


Abbildung 28: Stabilisierung des Kupferkations durch die freien Elektronenpaare des Arsens im natürlichen Magnussonit. Die gestrichelte Bindung symbolisiert die Stabilisierung durch die freien Elektronenpaare, die selbst nicht dargestellt sind.

Die relativ großen anisotropen Auslenkungsparameter kommen durch die schwache Bindung zu den sechs Arsenatomen (Länge der Bindungen  $2,6361(3) \text{ \AA}$ ) zustande. Sämtliche Bindungslängen des natürlichen Magnussonits sind in Tabelle 30 aufgelistet.

Tabelle 30: Bindungslängen im natürlichen Magnussonit.

| Bindung               | Bindungslänge [Å]       | Bindung                 | Bindungslänge [Å] |
|-----------------------|-------------------------|-------------------------|-------------------|
| Mn1 - O3              | 2,051(2)                | Mn4 - Mn4 <sup>2</sup>  | 0,736(3)          |
| Mn1 - O3 <sup>1</sup> | 2,051(2)                | Mn4 - O1 <sup>10</sup>  | 2,031(2)          |
| Mn1 - O2 <sup>2</sup> | 2,257(2)                | Mn4 - O1 <sup>2</sup>   | 2,031(2)          |
| Mn1 - O2 <sup>3</sup> | 2,257(2)                | Mn4 - OH <sup>11</sup>  | 2,13(2)           |
| Mn1 - O1 <sup>3</sup> | 2,396(2)                | Mn4 - O1                | 2,162(2)          |
| Mn1 - O1 <sup>2</sup> | 2,396(2)                | Mn4 - O1 <sup>12</sup>  | 2,162(2)          |
| Mn2 - O2 <sup>4</sup> | 2,163(2)                | As1 - O3                | 1,736(2)          |
| Mn2 - O2              | 2,163(2)                | As1 - O1                | 1,766(2)          |
| Mn2 - O1 <sup>5</sup> | 2,178(2)                | As1 - O2                | 1,779(2)          |
| Mn2 - O1 <sup>6</sup> | 2,178(2)                | As1 - Cu1 <sup>13</sup> | 2,6361(3)         |
| Mn2 - O3 <sup>7</sup> | 2,294(2)                | Cl1 - OH                | 0,98(2)           |
| Mn2 - O3 <sup>8</sup> | 2,294(2)                | Cl1 - OH <sup>14</sup>  | 0,98(2)           |
| Mn3 - O2              | 2,187(2)                | Cl1 - OH <sup>11</sup>  | 0,98(2)           |
| Mn3 - O2 <sup>7</sup> | 2,188(2)                | OH - OH <sup>14</sup>   | 1,70(4)           |
| Mn3 - O2 <sup>9</sup> | 2,188(2)                | OH - OH <sup>11</sup>   | 1,70(4)           |
| Mn3 - O2 <sup>2</sup> | 2,188(2)                |                         |                   |
| Symmetriecode:        | 1=-x+5/4,z-1/4,y+1/4    | 2=-x+3/2,y+0,-z+1       |                   |
| 3=x-1,-y+1,-z+1/2     | 4=-x+7/4,-z+3/4,-y+3/4  | 5=y+3/4,-x+5/4,-z+3/4   |                   |
| 6=-y+1,z,x-1/2        | 7=-z+5/4,-y+3/4,x-1/4   | 8=z+1/2,-x+1,y          |                   |
| 9=z+1/4,-y+3/4,-x+5/4 | 10=-z+5/4,-y+1/4,-x+5/4 | 11=-z+3/2,-x+1,y+1/2    |                   |
| 12=z+1/4,-y+1/4,x-1/4 | 13=y+3/4,x+1/4,-z+1/4   | 14=-y+1,z-1/2,-x+3/2    |                   |

Die zusätzliche positive Ladung des Kupfers muss, um die Elektroneutralität im Material zu wahren, ausgeglichen werden. Aus der Messung mittels Mikrosonde geht hervor, dass Chlor zu einem größeren Anteil vorhanden ist. Jedoch muss auf Basis der Ergebnisse der Mikrosondenanalyse ebenfalls angenommen werden, dass das vorhandene Chlor aufgrund seiner Ladung von -I nur die Hälfte der Ladung des Kupfers ausgleicht. Deswegen wurde die Hydroxy-Gruppe (OH<sup>-</sup>) (durch Raman-Analyse mögliches Vorhandensein bestätigt) bei der Verfeinerung so modelliert, dass diese im gleichen Anteil wie das Chloranion (Cl<sup>-</sup>) in die Struktur eingebaut ist. Beide Anionen sitzen an etwas unterschiedlichen Positionen im Kristallgitter. In Abbildung 29 ist sowohl das Chloranion als auch das Sauerstoffatom der OH-Gruppe in der Kristallstruktur dargestellt.

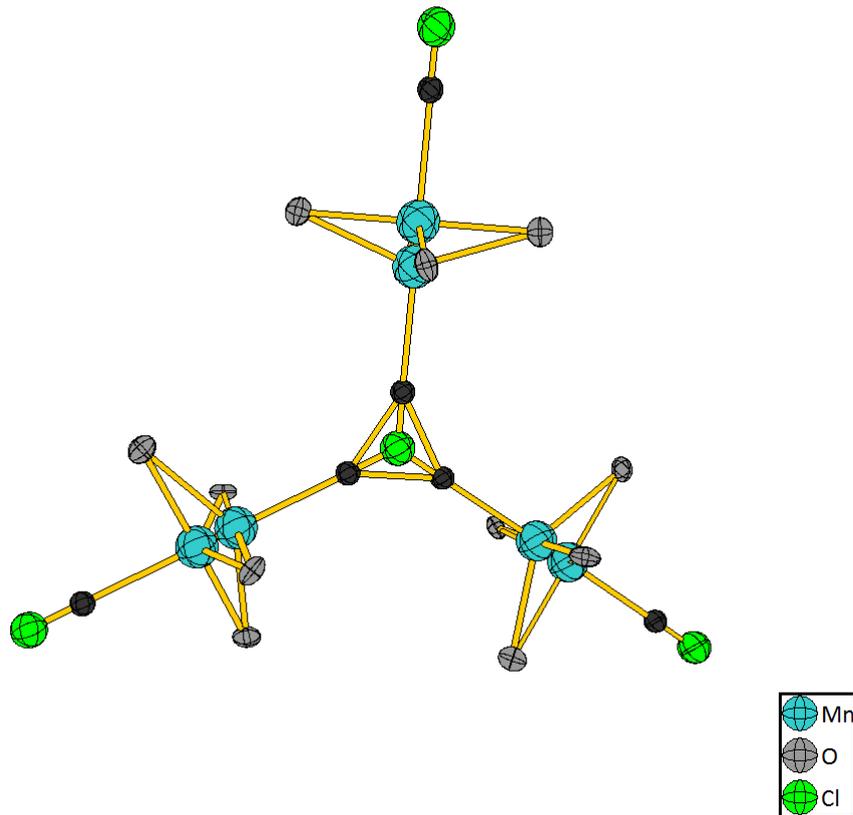


Abbildung 29: Position des Chloranions und Aufspaltung der Mn4-Lage im natürlichen Magnussonit. (Mn4 in Hellblau, O in Grau, O aus der OH-Gruppe in Schwarz und Cl in Grün; alle mit ellipsoider Darstellung mit 70% Wahrscheinlichkeit.)

Ein weiterer Unterschied zur Struktur des synthetischen Materials betrifft eine der Manganpositionen. Es konnte eine statistische Aufspaltung der Lage des verzerrt von Sauerstoff umgebenen Mn4 (daher sind jeweils zwei Mn4-Atome übereinander in der Darstellung abgebildet) festgestellt werden. Diese tritt vermutlich aufgrund von Wechselwirkungen mit dem in der Hydroxy-Gruppe vorhandenen Sauerstoffatom (schwarz dargestellt) auf (2,13 Å). Dieses ist unterbesetzt (Besetzungsfaktor 0,134(2)). Um die Koordination näher zu bestimmen, wurde die Berechnung des Geometrieindex  $\tau_5$  [24] für das Mn4-Atom durchgeführt. Es ergibt sich nach Formel 1 für  $\tau_5$  ein Wert von 0,7. Es handelt sich um eine trigonal-bipyramidale Anordnung.

Das zusätzlich in die Struktur eingebaute  $\text{Cl}^-$  Anion zeigt ebenfalls Unterbesetzung (Besetzungsfaktor 0,402(7)) und weist als einzige Wechselwirkung und drei symmetrieverwandte schwache Bindungen (3,115(1) Å) zu Mn4 auf. Die schwachen Wechselwirkungen führen zu den großen anisotropen Auslenkungsparametern des Chloratoms. Die genauen Bindungslängen und Bindungswinkel sind in 10 Anhang angeführt.

## 7. Nickel- und Kobaltarsenite

Die Oxoarsenat(III)-Verbindungen mit Nickel,  $\text{NiAs}_2\text{O}_4$ , und Kobalt,  $\text{CoAs}_2\text{O}_4$ , sind bereits bekannt und erfolgreich synthetisiert worden. Die Verbindung  $\text{CoAs}_2\text{O}_4$  wurde ursprünglich mit den Edukten Kaliumchlorid, Kobalhydroxid und Arsen(III)oxid im Verhältnis 1:1:1 mittels Hydrothermalsynthese bei  $200\text{ }^\circ\text{C}$  gewonnen. Die ursprüngliche Synthese des  $\text{NiAs}_2\text{O}_4$  erfolgte unter Hydrothermalbedingungen ausgehend von Nickelnitrat und Arsen(III)oxid im Verhältnis 1:1 und bei einem pH-Wert von 2,5. [3]

Damit diese Substanzen weiteren Messungen zur näheren Charakterisierung unterzogen werden können, wird phasenreines Material in größerer Menge benötigt. Zu diesem Zweck wurden ebenfalls Hydrothermalsynthesen, mit unterschiedlichen Ausgangssubstanzen und -bedingungen, durchgeführt. Als Ausgangsmaterial diente Arsen(III)oxid und ein entsprechendes wasserlösliches Metallsalz. Sonstige Parameter (z.B. pH-Wert) und Produktbehandlung wurden wie in Kapitel 2.2 beschrieben eingestellt und durchgeführt. Weitere, verwendete Parameter sind eine festgelegte Temperatur von  $210\text{ }^\circ\text{C}$ , Reaktionsdauer zwischen 42 und 288 Stunden und Reaktionsansätze bezogen auf das gewünschte Reaktionsprodukt von 100 mg.

### 7.1. Hydrothermalsynthesen mit Nickelsalzen

Die für die Synthesen verwendeten Nickelsalze sind in der Tabelle 31 angegeben. Die Reaktionsbedingungen wurden auch mit denen in der Versuchsanleitung der erstmaligen Synthese verwendeten Bedingungen abgeglichen, und es wurde versucht, diese im Rahmen der gegebenen Möglichkeiten einzustellen. So wurden auch Synthesen mit Nickelnitrat bei ungefähr gleichen Temperaturen und gleicher Reaktionsdauer durchgeführt. Der pH-Wert im sauren Bereich wurde mittels HCl eingestellt. Lediglich die Abkühlung auf Raumtemperatur erfolgte wesentlich rascher. [3]

Tabelle 31: Wasserlösliche Nickelsalze; verwendet im Zuge der Hydrothermalversuche.

|   |  |  |
|---|--|--|
| Nickelchlorid                             | Nickelacetat   | Nickelnitrat   |
| $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ | $\text{Ni}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ | $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ |

Einige Reaktionsansätze mit  $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  führten zu dem Reaktionsprodukt  $\text{H}_{2,04}\text{Ni}_{6,48}(\text{AsO}_4)(\text{OH})_3$  [38]. Hier fand eine Oxidation des  $\text{As}^{3+}$  zum  $\text{As}^{5+}$  statt. Alle weiteren Produkte ergaben keine für eine Messung geeigneten Einkristalle. Teilweise lagen die Produkte in amorphem Zustand vor. Die Beugungsdiagramme der polykristallinen Reaktionsprodukte konnten nicht eindeutig zugeordnet werden. Hier lag in den meisten Fällen eine Mischung von Edukten und verschiedenen Ni- und As-haltigen Substanzen, wie beispielsweise  $\text{Ni}(\text{OH})_2$  vor. Die Zielsubstanz  $\text{NiAs}_2\text{O}_4$  konnte nicht eindeutig identifiziert werden.

## 7.2. Hydrothermalsynthesen mit Kobaltsalzen

Sämtliche bei den Hydrothermalsynthesen verwendeten Kobaltsalze sind in der Tabelle 32 angeführt. Auch hier wurden Versuche mit ähnlichen Bedingungen wie in der Literatur durchgeführt. Es wurde jedoch statt  $\text{Co}(\text{OH})_2$  eines der in nachstehender Tabelle aufgelisteten Salze verwendet. Auch wurde statt  $\text{KCl}$   $\text{NaOH}$  zugegeben und der pH-Wert so auf ca. 6 eingestellt. Die finale Reaktionszeit und -temperatur wurden ähnlich eingestellt. Lediglich die Abkühlung auf RT erfolgte schneller. [3]

Tabelle 32: Wasserlösliche Kobaltsalze; verwendet im Zuge der Hydrothermalversuche.

|   |  |  |
|---|--|--|
| Kobaltsulfat                              | Kobaltacetat   | Kobaltnitrat   |
| $\text{CoSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ | $\text{Co}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ | $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ |

Wie auch bei den Versuchen mit Nickel, kam es zu keiner erfolgreichen Synthese der Zielsubstanz  $\text{CoAs}_2\text{O}_4$ . Es konnten lediglich aus Ansätzen mit Kobaltnitrat Einkristalle gewonnen werden, die eine Analyse mittels Einkristalldiffraktometrie möglich gemacht haben. Diese ergaben  $\text{NaCo}_3(\text{AsO}_4)(\text{HAsO}_4)_2$  [39] als Produkt. Auch hier fand als eine Oxidation des eingesetzten  $\text{As}^{3+}$  zu  $\text{As}^{5+}$  statt. Weitere Produkte konnten, mittels XRPD nicht eindeutig identifiziert werden.

## 8. Fazit und Ausblick

Die Kristallisationsversuche mittels Hydrothermalsynthese ermöglichten die Bildung zweier bis dato unbekannter Mangan-Oxoarsenate(III), des Pyroarsenits  $\text{Mn}_2\text{As}_2\text{O}_5$  und des synthetischen Magnussonits,  $\text{Mn}_3(\text{AsO}_3)_2 \cdot 0,33\text{H}_2\text{O}$ . Die ursprüngliche Zielsubstanz der Form  $\text{MnAs}_2\text{O}_4$  konnte unter den beschriebenen Bedingungen nicht hergestellt werden, und es konnten außerdem keine konkreten Anhaltspunkte gewonnen werden, ob die Synthese dieser Verbindung allgemein möglich ist. In Bezug auf weitere Syntheseveruche für  $\text{MnAs}_2\text{O}_4$  ist eine Erhöhung der Reaktionstemperatur und des Druckes notwendig, um so weitere Reaktionsparameter zu verändern und zu validieren. Jedoch müssen zu diesem Zweck andere technische Versuchsbedingungen und Reaktionsgefäße wie z.B. Hochdruckautoklaven zur Verfügung stehen.

Gründe für die erfolglosen Syntheseveruche der Verbindungen  $\text{NiAs}_2\text{O}_4$  und  $\text{CoAs}_2\text{O}_4$  konnten nicht näher bestimmt werden. Ein eventueller Wechsel der Edukte bzw. ein stufenweiser Abkühlungsprozess könnte ein möglicher Ansatz für weitere Syntheseveruche sein.

Die erfolgreiche Strukturlösung und Kristallstrukturverfeinerung des Pyroarsenits  $\text{Mn}_2\text{As}_2\text{O}_5$  konnte durchgeführt werden. Die monokline Substanz kristallisiert in der Raumgruppe  $I2/a$  und besteht aus  $[\text{As}_2\text{O}_5]^{4-}$ -Einheiten sowie unterschiedlich koordinierten  $\text{Mn}^{2+}$ -Kationen. Die mehrfache Synthese von phasenreinem Produkt war möglich und dadurch auch weitere Charakterisierungen.

Weiters konnte reproduzierbar das Mineral Magnussonit  $\text{Mn}_3\text{As}_2\text{O}_6 \cdot 0,33 \text{H}_2\text{O}$  auf synthetischem Weg hergestellt werden. Eine Strukturlösung bei RT ergab ein kubisches Kristallsystem in der Raumgruppe  $Ia\bar{3}d$ . Ein davon leicht abweichendes Modell konnte auch für die Strukturverfeinerung des natürlichen Minerals herangezogen werden. Dabei waren komplementäre Raman-Messungen und Mikrosondenanalysen hilfreich. Für das natürliche arsenhaltige Mineral konnte die Summenformel  $\text{Mn}_3\text{As}_2\text{O}_6 \cdot 0,134[\text{Cu}(\text{Cl}/\text{OH})_2]$  ermittelt werden.

Synthetischer Magnussonit durchläuft beim Abkühlen zwei reversible Phasenumwandlungen. Die vollständige strukturelle Charakterisierung des synthetischen Magnussonits bei tiefen Temperaturen ist noch ausständig. Die Strukturanalyse einer weiteren Modifikation (Modifikation I), die beim schnellen Abkühlen auf 100 K entsteht, konnte erfolgreich in der Raumgruppe  $Ia\bar{3}$  durchgeführt werden. Bei der Phasenumwandlung bei langsamer Abkühlung (ca. 250 K) konnte ein Abstieg in das weniger symmetrische tetragonale Kristallsystem festgestellt werden. Eine endgültige Strukturlösung für diese Modifikation II ist noch ausständig.

Magnetische Untersuchungen am synthetischen Magnussonit führten vorerst zu keinem eindeutigen Ergebnis. Es konnte jedoch eindeutig festgestellt werden, dass Mangan in der Oxidationsstufe +2

vorliegt. Um die magnetische Struktur endgültig identifizieren zu können, sind zukünftige Neutronenbeugungsmessungen notwendig. Zu diesem Zweck wird eine erhebliche Menge (3 - 4 g) an phasenreinem Probenmaterial benötigt. [3] Durch die in der vorliegenden Arbeit optimierten Reaktionsparameter konnte eine solche Menge erfolgreich hergestellt werden.

## 9. Verzeichnisse

### 9.1. Literaturverzeichnis

- [1] P. L. Smedley, H. B. Nicolli, D. M. J. Macdonald, A. J. Barros und J. O. Tullio, „Hydrogeochemistry of arsenic and other inorganic constituents in groundwaters from La Pampa, Argentina,“ *Appl. Geochem.*, Bd. 17, S. 259-284, 2001.
- [2] P. A. O'Day, „Chemistry and Mineralogy of Arsenic,“ *Elements*, Bd. 2, S. 77-83, 2006.
- [3] T. Dordevic, A. Wittwer, Z. Jaglicic und I. Djerdj, „Hydrothermal synthesis of single crystal  $\text{CoAs}_2\text{O}_4$  and  $\text{NiAs}_2\text{O}_4$  compounds and their magnetic properties,“ *RSC Advances - Royal Society of Chemistry*, Nr. 5, S. 18280-18287, 2015.
- [4] S. Lösel und H. Hillebrecht, „ $\text{Co}_2\text{As}_2\text{O}_5$  - the First Cobalt(II)-Arsenate(III),“ *Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie*, S. 2299-2302, 2008.
- [5] F. Pertlik, „Verfeinerung der Kristallstruktur von synthetischem Trippkeit,  $\text{CuAs}_2\text{O}_4$ ,“ *Tschermaks mineralogische und petrographische Mitteilungen*, Nr. 22, S. 211-217, 1975.
- [6] K. Caslin, R. K. Kremer, F. S. Razavi, A. Munoz, F. Pertlik, J. Liu, M.-H. Whangbo und J. M. Law, „Characterisation of the spin-1/2 linear-chain ferromagnet  $\text{CuAs}_2\text{O}_4$ ,“ *Physical Review B*, Nr. 89, S. 014412, 2014.
- [7] A. Rabenau, „Die Rolle der Hydrothermalsynthese in der präparativen Chemie,“ *Angewandte Chemie*, Bd. 95, Nr. 12, S. 1017-1032, 1985.
- [8] M. Binnewies, R. Glaum, M. Schmidt und P. Schmidt, „Chemische Transportreaktionen,“ De Gruyter, Bereitgestellt von Technische Universität Wien (PDF), 2011.
- [9] W. Massa, Kristallstrukturbestimmung, Stuttgart: Teubner Studienbücher Chemie, 1994.
- [10] GDCh - Gesellschaft Deutscher Chemiker, 2005. [Online]. [https://www.gdch.de/fileadmin/downloads/Netzwerk\\_und\\_Strukturen/Fachgruppen/Analytische\\_Chemie/chemkrist/pulverdiffraktometrie.pdf](https://www.gdch.de/fileadmin/downloads/Netzwerk_und_Strukturen/Fachgruppen/Analytische_Chemie/chemkrist/pulverdiffraktometrie.pdf). [Zugriff am 10 07 2017].
- [11] Universität Augsburg, Institut für Physik, Lehrstuhl für Festkörperchemie, „FP 26 Pulverdiffraktometrie,“ [Online]. [https://www.physik.uni-augsburg.de/exp4/FP\\_A/material/FP26.pdf](https://www.physik.uni-augsburg.de/exp4/FP_A/material/FP26.pdf). [Zugriff am 12 09 2017].
- [12] „HighScore with Plus option,“ PANanalytical, [Online]. <http://www.panalytical.com/Xray-diffraction-software/HighScore-with-Plus-option/Specifications.htm>. [Zugriff am 21 09 2017].

- [13] „XRD Software - DIFFRAC.SUITE,“ Burker, [Online]. <https://www.bruker.com/de/products/x-ray-diffraction-and-elemental-analysis/x-ray-diffraction/xrd-software/topas.html>. [Zugriff am 14 07 2017].
- [14] L. Karuse, R. Herbst-Irmer, G. M. Sheldrick und D. Stalke, „Comparison of silver and molybdenum microfocus X-ray sources for single-crystal structure determination,“ *Journal of Applied Crystallography*, S. 3-10, 2015.
- [15] G. M. Sheldrick, „A short history of SHELX,“ *Acta Cryst., Sec. A: Foundation of Crystallography*, S. 112-122, 2008.
- [16] K. Brandenburg, *Diamond*, Bonn, Germany: Crystal Impact GbR, 1997-2017.
- [17] „Ruhr- Universität Bochum, Mikrosondenanalytik,“ 2016. [Online]. <http://www.ruhr-uni-bochum.de/epma/methode/index.html.de>. [Zugriff am 10 07 2017].
- [18] G. Spieß und T. M. Klapötke, „Eine einfache Einführung in die Raman-Spektroskopie, LMU,“ 1999. [Online]. <http://www.hedm.cup.uni-muenchen.de/download/raman.pdf>. [Zugriff am 10 07 2017].
- [19] H. K. Cammenga und M. Epple, „Grundlagen der Thermischen Analysetechniken und ihre Anwendungen in der präparativen Chemie,“ *Angewandte Chemie*, 1995, S. 1284–1301.
- [20] J. D. Menczel, L. Judovits, R. B. Prime, H. E. Bair, M. Reading und S. Swier, „Differential Scanning Calorimetry (DSC),“ in *Thermal Analysis of Polymers: Fundamentals and Applications*, 2009.
- [21] A. R. West, „Magnetic Properties,“ in *Solid State Chemistry and its Applications, Second Edition, Student Edition*, 2013, S. 451.
- [22] [Online]. <https://en.wikipedia.org/wiki/Magnetochemistry>. [Zugriff am 31 08 2017].
- [23] M. Weil und R. K. Kremer, „Crystal growth and crystal structures of six novel phases in the Mn/As/O/Cl(Br) system, as well as magnetic properties of alpha-Mn<sub>3</sub>(AsO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>,“ *Journal of Solid State Chemistry*, S. 115-126, 2017.
- [24] [Online]. Available: [https://en.wikipedia.org/wiki/Geometry\\_index](https://en.wikipedia.org/wiki/Geometry_index). [Zugriff am 31 07 2017].
- [25] I. D. Brown, „The Bond Valence Model,“ in *The Chemical Bond in Inorganic Chemistry*, 2002, S. 26-34.
- [26] C. Hormillosa, S. Healy und T. Stephen, *Bond Valence Calculator Version 2.00*, 1993.
- [27] „softBV 0.96,“ [Online]. <http://softbv.net/>. [Zugriff am 20 07 2017].
- [28] I. D. Brown und D. Altermatt, *Acta Crystallographica*, B41, S. 244-247, 1985.

- [29] O. C. Gagne und F. C. Hawthorne, *Acta Crystallographica*, B71, S. 561-578, 2015.
- [30] J. Weidlein, U. Müller und K. Dehnicke, „Schwingungsfrequenzen I,“ in *Hauptgruppenelemente*, 1981, S. 110-145.
- [31] R. K. Dr. Kremer, *MPI für Festkörperforschung*, Stuttgart. Persönliche Mitteilung.
- [32] Dr. Füglein, E.; *NETZSCH-Gerätebau*, 2017. Persönliche Mitteilung.
- [33] V. Petříček, M. Dušek und L. Palatinus, „Crystallographic Computing System JANA2006: General features,“ *Zeitschrift für Kristallographie*, Bd. 229, S. 345-352, 2014.
- [34] P. B. Moore und T. Araki, „Magnussonite, manganese arsenite, a fluorite derivative structure,“ *American Mineralogist*, Nr. 64, S. 390-401, 1979.
- [35] P. J. Dunn und R. A. Ramik, „Magnussonite: new chemical data, an occurrence at Sterling Hill, New Jersey, and new data on a related phase from the Brattfors mine, Sweden,“ *American Mineralogist*, S. 800-802, 1984.
- [36] U. Halenius und B. Lindqvist, „Chromophoric divalent iron in optically anisotropic magnussonite,“ *European Journal of Mineralogy*, S. 25-34, 1996.
- [37] Z. Yang, G. Giester, K. Ding und E. Tillmanns, „Crystal structure of nanlingite - the first mineral with a  $[\text{Fe}(\text{AsO}_3)_6]$  configuration,“ *European Journal of Mineralogy*, S. 63-71, 2011.
- [38] R. W. Hughes, L. A. Gerrard, D. J. Price und M. T. Weller, „A Hybrid Metalloarsenate 3D Framework–1D Interrupted Metal Oxide,“ *Inorganic Chemistry*, Bd. 42, S. 4160-4164, 2003.
- [39] K. H. Lii und P. F. Shih, „Hydrothermal Synthesis and Crystal Structures of  $\text{NaCo}_3(\text{PO}_4)(\text{HPO}_4)_2$  and  $\text{NaCo}_3(\text{AsO}_4)(\text{HAsO}_4)_2$ : Synthetic Modifications of the Mineral Alluaudite,“ *Inorganic Chemistry*, Bd. 33, S. 3028-3031, 1994.

## 9.2. Abbildungsverzeichnis

|   |    |
|---|----|
| Abbildung 1: Geräteaufbau eines Röntgenpulverdiffraktometers in Bragg-Brentano-Anordnung. (S = Röntgenröhre, M = Monochromator, O = Drehachse, F = Fokussierkreis und D = Detektor). Der Röntgenstrahl wird über den Monochromator auf die Probeoberfläche geleitet und entstehende Beugungsstrahlung vom Detektor erfasst. Dabei bewegen sich sowohl die Probe als auch der Detektor mit einer definierten Geschwindigkeit. [10] ..... | 15 |
| Abbildung 2: Typischer Kurvenverlauf der Suszeptibilität gegen die Temperatur für verschiedene magnetische Ordnungen. [22].....   | 21 |
| Abbildung 3: Pyroarsenit, Projektion der Kristallstruktur entlang [001]. Es wurde eine Darstellung in Polyederoptik verwendet. Die gewählte Wahrscheinlichkeitsfunktion der Ellipsoide der Atome an den Ecken beträgt 70 %. (Die Atome Mn1, Mn2, Mn3 und Mn5 sind in Blau, Mn4 in Türkis, alle As in Pink und sämtliche O Atome in Grau dargestellt.).....  | 27 |
| Abbildung 4: Darstellung einer der beiden Pyro-Gruppen im Pyroarsenit durch Verknüpfung zweier Arsenatome unter Ausbildung einer Sauerstoffbrücke. ....   | 29 |
| Abbildung 5: Rietveldverfeinerung von Pyroarsenit mit dem Programm Topas. ....  | 35 |
| Abbildung 6: Raman-Spektrum des Pyroarsenits.....   | 36 |
| Abbildung 7: Inverse magnetische Suszeptibilität von $Mn_2As_2O_5$ pro Atom Mn bei verschiedenen Feldstärken. Die dünne, rote Kurve ist mit den Werten des Modells erstellt und repräsentiert das Curie-Weiss-Gesetz.) [31].....  | 37 |
| Abbildung 8: Darstellung der Molsuszeptibilitäten des Pyroarsenits in Abhängigkeit der Feldstärke und der Temperatur. [31].....   | 38 |
| Abbildung 9: Projektion der Kristallstruktur des Magnussonits entlang [100]. Es wurde eine Darstellung in Polyederoptik verwendet. Die gewählte Wahrscheinlichkeitsfunktion der Ellipsoide der Atome an den Ecken beträgt 70 %. (Alle Mn-Atome sind in Blau, alle As in Pink und sämtliche O in Grau dargestellt.).....   | 42 |
| Abbildung 10: Perspektivische Darstellung eines Ausschnitts der Magnussonitstruktur entlang [010]. Es wurde eine Darstellung in Polyederoptik verwendet. Die gewählte Wahrscheinlichkeitsfunktion der Ellipsoide der Atome an den Ecken beträgt 70 %. (Die Atome Mn1 und Mn2 sind in Blau, Mn3 und Mn4 in Türkis und sämtliche O Atome in Grau dargestellt.).....   | 43 |
| Abbildung 11: Rietveldverfeinerung des XRPD von Magnussonit mit dem Programm Topas. (Die blaue Kurve zeigt die Messdaten und der rote Linienverlauf stellt die Simulation auf Basis der Anpassung dar). ....  | 46 |

|   |    |
|---|----|
| Abbildung 12: Überlagerung von Reflexen der temperaturabhängigen XRPD-Messungen bis 825 °C am synthetischen Magnussonit.....  | 47 |
| Abbildung 13: Veränderung des Gitterparameters $a$ des synthetischen Magnussonits basierend auf den temperaturabhängigen XRPD bis 825°C.....  | 48 |
| Abbildung 14: Messergebnisse der Hochtemperatur-DSC- und -TG-Analyse des Magnussonits. (Die pinke Kurve zeigt die DSC-Messung und die blaue Kurve die TG-Messung.).....   | 49 |
| Abbildung 15: Überlagerung aller Reflexe des synthetischen Magnussonits in der Abkühlphase der temperaturabhängigen XRPD-Messung bis 100 K. ....  | 50 |
| Abbildung 16: Überlagerung aller Reflexe des synthetischen Magnussonits in der Aufheizphase der temperaturabhängigen XRPD-Messung bis RT. ....  | 51 |
| Abbildung 17: Messergebnisse der zyklischen Tieftemperatur-DSC des synthetischen Magnussonits. Durchgezogene und gestrichelte Linien geben die beiden Zyklen an. (Die rote Kurve stellt die Aufheizphase und die blaue Kurve die Abkühlphase dar). [32] .....   | 52 |
| Abbildung 18: Inverse magnetische Suszeptibilität von $Mn_3As_2O_6 \cdot 0,33H_2O$ pro Atom Mn bei verschiedenen Feldstärken. Die schwarze Kurve ist mit den Werten in der Tabelle angepasst und repräsentiert das Curie-Weiss-Gesetz. [31] .....   | 53 |
| Abbildung 19: Darstellung der Molsuszeptibilitäten in Abhängigkeit der Feldstärke und der Temperatur des Magnussonits. [31] .....   | 54 |
| Abbildung 20: Darstellung des effektiven magnetischen Moments des synthetischen Magnussonits. [31] .....  | 55 |
| Abbildung 21: Rekonstruktion der Okl-Ebene im reziproken Raum basierend auf CCD-Daten der ersten Messung (240 K). Die grünen Kreise auf der rechten Seite geben die möglichen simulierten Reflexe an; die roten Kreise signalisieren einige der Reflexe, die sich nicht mit dem innen-zentrierten tetragonalen Gitter erklären lassen. .... | 61 |
| Abbildung 22: Rekonstruktion der Okl-Ebene im reziproken Raum basierend auf CCD-Daten der zweiten Messung (150 K). Die grünen Kreise auf der rechten Seite geben die möglichen simulierten Reflexe an. ....   | 61 |
| Abbildung 23: Veränderung der Gitterparameter des synthetischen Magnussonits beim Phasenübergang hin zur Modifikation II auf Basis der temperaturabhängigen XRPD-Messung bis 100 K.....   | 65 |

|  |    |
|--|----|
| Abbildung 24: Veränderung der Gitterparameter des synthetischen Magnussonits beim Phasenübergang hin zur Modifikation II auf Basis der temperaturabhängigen XRPD-Messung bis RT.<br>.....  | 66 |
| Abbildung 25: Rietveldverfeinerung des Beugungsdiagramms bei 98 K der temperaturabhängigen XRPD-Messung mit dem Programm Topas. ....   | 67 |
| Abbildung 26: Aufnahme der Probe des synthetischen Magnussonits mittels Mikrosondenanalyse bei 300facher Vergrößerung (linke Seite) und Aufnahme der Probe des natürlichen Magnussonits mittels Mikrosondenanalyse bei 130facher Vergrößerung (rechte Seite).....        | 69 |
| Abbildung 27: Raman-Spektren des synthetischen und natürlichen Magnussonits. (Die blaue Kurve zeigt den synthetischen und die rote den natürlichen Magnussonit.) .....   | 70 |
| Abbildung 28: Stabilisierung des Kupferkations durch die freien Elektronenpaare des Arsens im natürlichen Magnussonit. Die gestrichelte Bindung symbolisiert die Stabilisierung durch die freien Elektronenpaare, die selbst nicht dargestellt sind.....                 | 73 |
| Abbildung 29: Position des Chloranions und Aufspaltung der Mn <sup>4</sup> -Lage im natürlichen Magnussonit. (Mn <sup>4</sup> in Hellblau, O in Grau, O aus der OH-Gruppe in Schwarz und Cl in Grün; alle mit ellipsoider Darstellung mit 70% Wahrscheinlichkeit.) ..... | 75 |

### 9.3. Tabellenverzeichnis

|  |    |
|--|----|
| Tabelle 1: Wasserlösliche Mangansalze; verwendet im Zuge der Fällungsversuche. ....  | 11 |
| Tabelle 2: Gerätedaten und Einstellungen des Röntgenpulverdiffraktometers Philips X'PERT Pro. ....   | 16 |
| Tabelle 3: Gerätedaten und Messeinstellungen des Einkristalldiffraktometers Bruker KAPPA APEX II.<br>.....                                 | 17 |
| Tabelle 4: Daten und Messeinstellungen für die Mikrosondenanalyse mit dem Gerät JEOL JXA 8530F.<br>.....                                   | 18 |
| Tabelle 5: Geräteparameter und Messeinstellungen für die Analyse mittels Raman-Spektrometer... ..  | 19 |
| Tabelle 6: Angaben zu den verwendeten Reaktionsedukten bei der Hydrothermalsynthese des $Mn_2As_2O_5$ . ....                               | 23 |
| Tabelle 7: Angaben zu den verwendeten Reaktionsedukten bei der Festkörperreaktion von $Mn_2As_2O_5$ .<br>.....                             | 24 |
| Tabelle 8: Kristalldaten, Datensammlung und Parameter der Strukturverfeinerung des Pyroarsenits.<br>.....                                  | 25 |
| Tabelle 9: Atompositionen im Pyroarsenit. ....   | 26 |
| Tabelle 10: Bindungswinkel im Pyroarsenit. ....  | 28 |
| Tabelle 11: Vergleich der Bindungswalenz für Mn1 bis Mn5 im Pyroarsenit. ....  | 30 |
| Tabelle 12: Vergleich der Bindungswalenz für As1 bis As4 im Pyroarsenit. ....  | 33 |
| Tabelle 13: Vergleich der Bindungswalenz für O1 und O2 im Pyroarsenit. ....  | 34 |
| Tabelle 14: Angaben zu den Edukten bei der Hydrothermalsynthese des synthetischen Magnussonits.<br>.....                                   | 39 |
| Tabelle 15: Kristalldaten, Datensammlung und Parameter der Strukturverfeinerung des synthetischen<br>Magnussonits. ....                    | 40 |
| Tabelle 16: Atomlagen im Magnussonit. ....   | 41 |
| Tabelle 17: Bindungswinkel im synthetischen Magnussonit. ....  | 44 |
| Tabelle 18: Bindungslängen im synthetischen Magnussonit. ....  | 44 |
| Tabelle 19: Bindungswalenz im Magnussonit nach Gagné und Hawthorne. ....   | 45 |
| Tabelle 20: Kristalldaten, Datensammlung und Parameter der Strukturverfeinerung der Modifikation I<br>des synthetischen Magnussonits. .... | 56 |

|   |    |
|---|----|
| Tabelle 21: Atomlagen der Modifikation I des synthetischen Magnussonits. ....   | 58 |
| Tabelle 22: Bindungswalenz der Modifikation I des synthetischen Magnussonits nach Gagné und Hawthorne.....                            | 58 |
| Tabelle 23: Bindungslängen der Modifikation I des synthetischen Magnussonits. ....  | 59 |
| Tabelle 24: Kristalldaten, Datensammlung, Parameter der Strukturverfeinerung der Modifikation II des synthetischen Magnussonits ..... | 62 |
| Tabelle 25: Atomparameter der Modifikation II des synthetischem Magnussonits.....   | 63 |
| Tabelle 26: Bindungslängen der Modifikation II.....   | 64 |
| Tabelle 27: Ergebnisse der Mikrosondenanalyse des synthetischen und des natürlichen Magnussonits. ....                                | 68 |
| Tabelle 28: Kristalldaten, Datensammlung, Parameter der Strukturverfeinerung des natürlichen Magnussonits. ....                       | 71 |
| Tabelle 29: Atompositionen im natürlichen Magnussonit.....  | 72 |
| Tabelle 30: Bindungslängen im natürlichen Magnussonit. ....   | 74 |
| Tabelle 31: Wasserlösliche Nickelsalze; verwendet im Zuge der Hydrothermalversuche.....   | 76 |
| Tabelle 32: Wasserlösliche Kobaltsalze; verwendet im Zuge der Hydrothermalversuche. ....  | 77 |

## 10. Anhang

### ad 4 Pyroarsenit

Tabelle ad. 1: Syntheseansätze der phasenreinen Produkte. (Der Ansatz wurde für 0,1 g Produkt berechnet.)

| Edukte   | Ansatz 3-33 | Ansatz 3-34 |
|--|-------------|-------------|
| m ( $\text{Mn}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ) | 0,1850 g    | 0,1864 g    |
| m ( $\text{As}_2\text{O}_3$ )  | 0,0752 g    | 0,0791 g    |
| m (NaOH)   | 0,0302 g    | 0,0314 g    |
| n (pro 1 äq.)  | 0,372 mmol  | 0,372 mmol  |
| Dauer der Reaktion   | 94 h        | 94 h        |
| Volumen Wasser   | 2 ml        | 2 ml        |

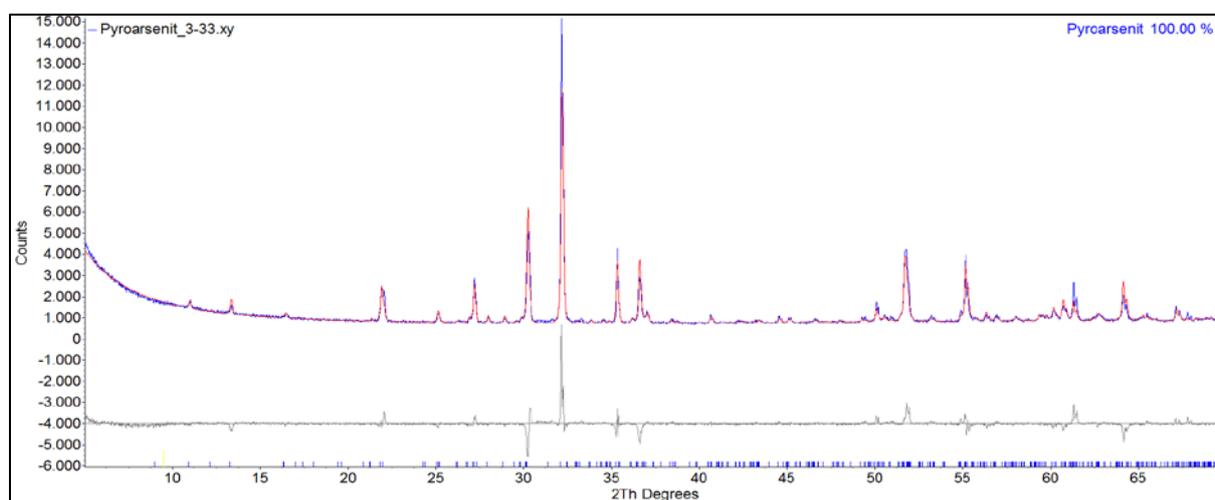


Abbildung ad. 1: Rietveldverfeinerung von Pyroarsenit (3-33) mit dem Programm Topas.

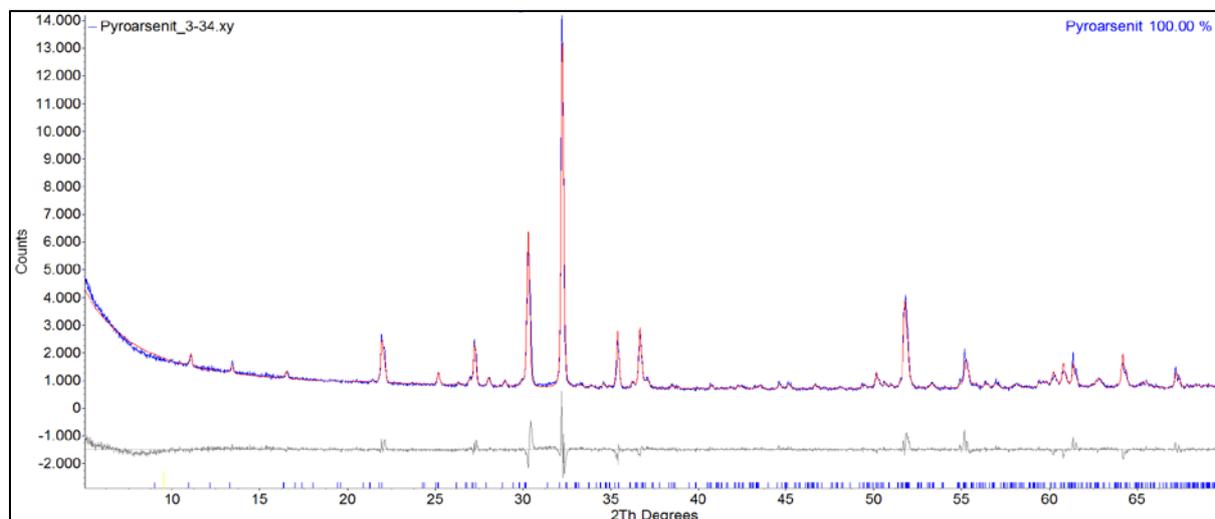


Abbildung ad. 2: Rietveldverfeinerung von Pyroarsenit (3-34) mit dem Programm Topas.

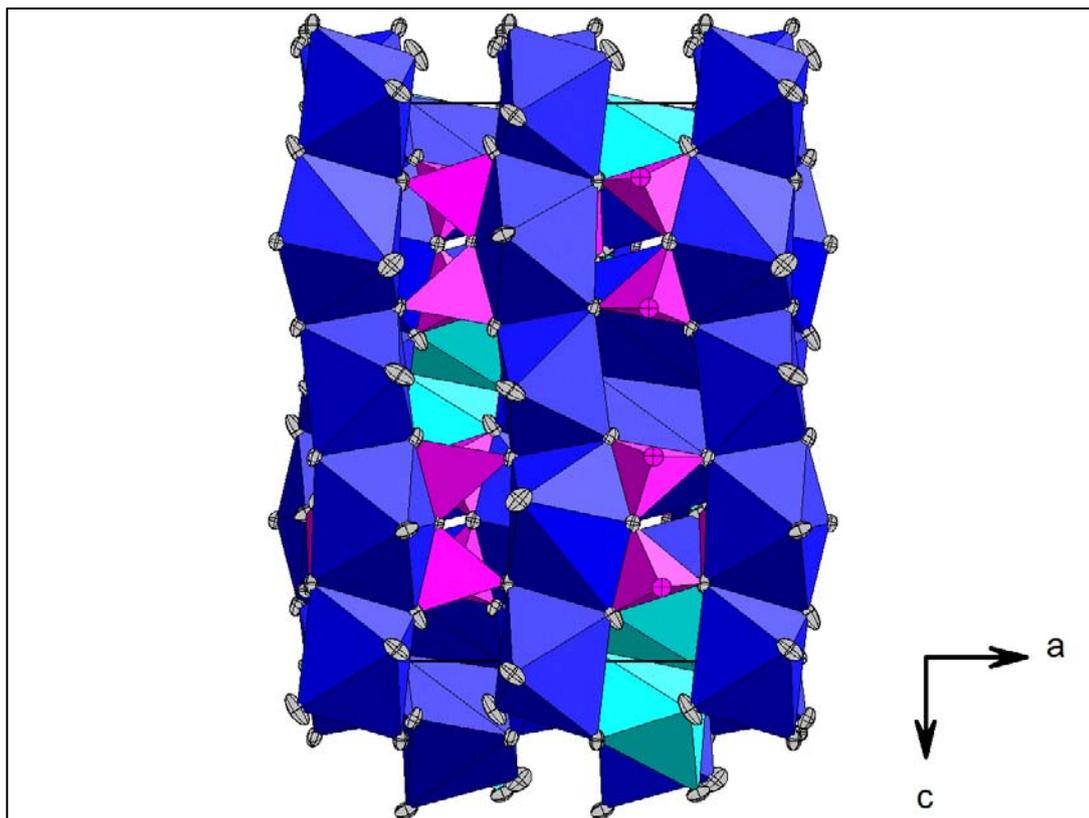


Abbildung ad. 3: Projektion der Kristallstruktur des Pyroarsenits in Richtung  $b$ -Achse. (Die Atome Mn1, Mn2, Mn3 und Mn5 sind in Blau, Mn4 in Türkis, alle As in Pink und sämtliche O in Grau dargestellt.)

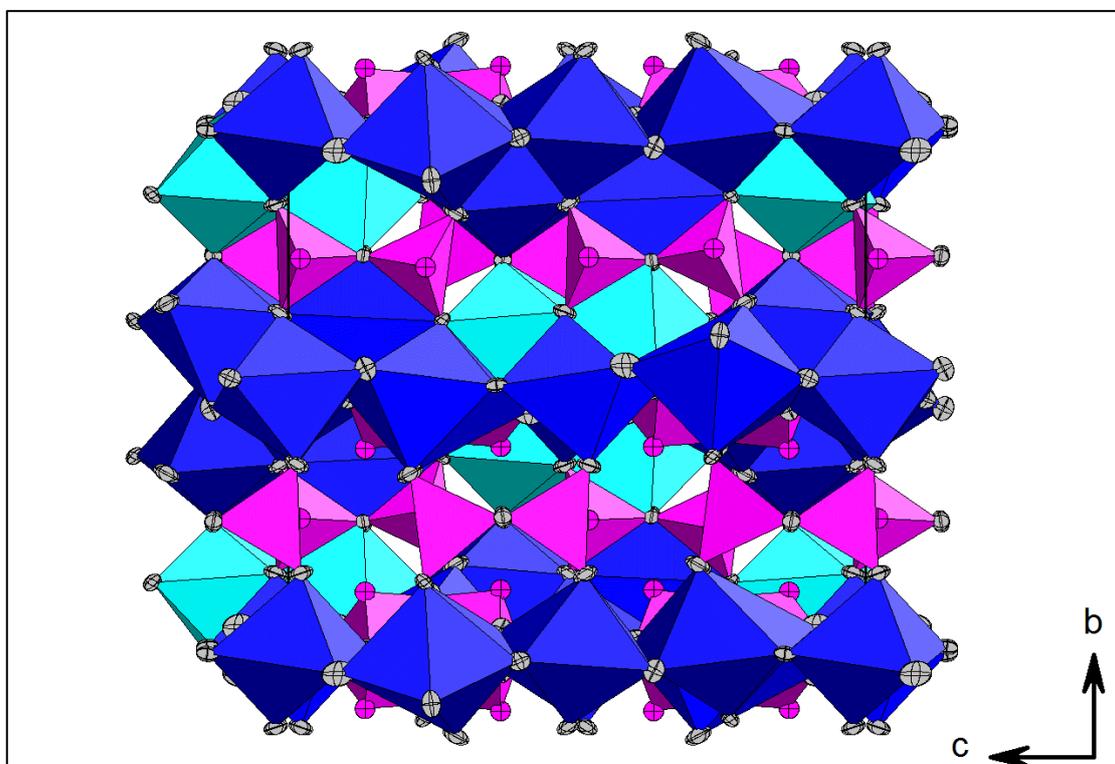


Abbildung ad. 4: Projektion der Kristallstruktur des Pyroarsenits in Richtung  $a$ -Achse. (Die Atome Mn1, Mn2, Mn3 und Mn5 sind in Blau, Mn4 in Türkis, alle As in Pink und sämtliche O in Grau dargestellt.)

Tabelle ad. 2: Auflistung aller Bindungslängen im Pyroarsenit.

| Bindung           |   |                 | Bindungslänge [Å]    | Bindung            |   |                  | Bindungslänge [Å] |
|-------------------|---|-----------------|----------------------|--------------------|---|------------------|-------------------|
| As1               | - | O2              | 1,736(4)             | Mn2                | - | O9 <sup>h</sup>  | 2,269(4)          |
| As1               | - | O8              | 1,727(4)             | Mn2                | - | O3 <sup>j</sup>  | 2,213(3)          |
| As1               | - | O1 <sup>a</sup> | 1,871(4)             | Mn2                | - | O10 <sup>j</sup> | 2,852(4)          |
| As2               | - | O6              | 1,739(3)             | Mn3                | - | O1               | 2,314(4)          |
| As2               | - | O7              | 1,752(4)             | Mn3                | - | O4               | 2,470(4)          |
| As2               | - | O3 <sup>j</sup> | 1,838(4)             | Mn3                | - | O6               | 2,498(4)          |
| As3               | - | O1              | 1,860(4)             | Mn3                | - | O7               | 2,176(4)          |
| As3               | - | O4              | 1,763(3)             | Mn3                | - | O8               | 2,107(4)          |
| As3               | - | O9              | 1,709(4)             | Mn3                | - | O8 <sup>a</sup>  | 2,538(4)          |
| As4               | - | O3              | 1,835(4)             | Mn3                | - | O9 <sup>j</sup>  | 2,117(4)          |
| As4               | - | O5              | 1,779(4)             | Mn4                | - | O1               | 2,230(4)          |
| As4               | - | O10             | 1,722(4)             | Mn4                | - | O2               | 2,093(4)          |
| Mn1               | - | O6              | 2,287(4)             | Mn4                | - | O5               | 2,155(4)          |
| Mn1               | - | O8              | 2,233(4)             | Mn4                | - | O10              | 2,382(4)          |
| Mn1               | - | O7 <sup>a</sup> | 2,115(3)             | Mn4                | - | O2 <sup>a</sup>  | 2,580(4)          |
| Mn1               | - | O6 <sup>b</sup> | 2,287(4)             | Mn4                | - | O4 <sup>j</sup>  | 2,100(4)          |
| Mn1               | - | O8 <sup>b</sup> | 2,233(4)             | Mn5                | - | O2               | 2,243(4)          |
| Mn1               | - | O7 <sup>d</sup> | 2,115(3)             | Mn5                | - | O10              | 2,059(4)          |
| Mn2               | - | O4              | 2,275(3)             | Mn5                | - | O5 <sup>a</sup>  | 2,348(3)          |
| Mn2               | - | O7              | 2,455(3)             | Mn5                | - | O2 <sup>c</sup>  | 2,243(4)          |
| Mn2               | - | O6 <sup>f</sup> | 2,159(4)             | Mn5                | - | O10 <sup>c</sup> | 2,059(4)          |
| Mn2               | - | O5 <sup>h</sup> | 2,183(3)             | Mn5                | - | O5 <sup>e</sup>  | 2,348(3)          |
| Symmetriecode:    |   |                 | a=1/2-x,y,1-z        | b=-x,-y,1-z        |   |                  |                   |
| c=-x,1-y,1-z      |   |                 | d=-1/2+x,-y,z        | e=-1/2+x,1-y,z     |   |                  |                   |
| f=1/2+x,-y,z      |   |                 | g=1/2+x,1-y,z        | h=1-x,-1/2+y,1/2-z |   |                  |                   |
| i=1-x,1/2+y,1/2-z |   |                 | j= 1/2-x,1/2-y,1/2-z |                    |   |                  |                   |

Tabelle ad. 3: Bindungswerten für O3 bis O10 im Pyroarsenit im Vergleich.

| Bindung            | Länge [Å] | Bindungswert [v.u.] [28] | Bindungswert [v.u.] [29] |
|--------------------|-----------|--------------------------|--------------------------|
| Mn2-O3             | 2,2124    | 0,319                    | 0,322                    |
| As2-O3             | 1,8376    | 0,877                    | 0,863                    |
| As4-O3             | 1,8345    | 0,884                    | 0,869                    |
| <b>BV-Summe O3</b> |           | <b>2,142 ± 0,142</b>     | <b>2,154 ± 0,015</b>     |
| Mn2-O4             | 2,275     | 0,270                    | 0,277                    |
| Mn3-O4             | 2,4702    | 0,159                    | 0,174                    |
| Mn4-O4             | 2,1003    | 0,432                    | 0,422                    |
| As3-O4             | 1,7626    | 1,074                    | 1,030                    |
| <b>BV-Summe O4</b> |           | <b>1,962 ± 0,038</b>     | <b>1,955 ± 0,045</b>     |
| Mn2-O5             | 2,1833    | 0,345                    | 0,345                    |
| Mn4-O5             | 2,1554    | 0,373                    | 0,369                    |
| Mn5-O5             | 2,3479    | 0,221                    | 0,233                    |
| As4-O5             | 1,7795    | 1,026                    | 0,990                    |
| <b>BV-Summe O5</b> |           | <b>1,991 ± 0,009</b>     | <b>1,987 ± 0,013</b>     |
| Mn1-O6             | 2,2867    | 0,261                    | 0,270                    |
| Mn2-O6             | 2,1592    | 0,369                    | 0,366                    |
| Mn3-O6             | 2,4977    | 0,148                    | 0,163                    |
| As2-O6             | 1,7394    | 1,144                    | 1,088                    |
| <b>BV-Summe O6</b> |           | <b>1,966 ± 0,034</b>     | <b>1,965 ± 0,035</b>     |
| Mn1-O7             | 2,1147    | 0,416                    | 0,407                    |
| Mn2-O7             | 2,4553    | 0,166                    | 0,180                    |
| Mn3-O7             | 2,1762    | 0,352                    | 0,351                    |
| As2-O7             | 1,752     | 1,105                    | 1,056                    |
| <b>BV-Summe O7</b> |           | <b>2,065 ± 0,065</b>     | <b>2,044 ± 0,044</b>     |
| Mn1-O8             | 2,2334    | 0,302                    | 0,306                    |
| Mn3-O8             | 2,5378    | 0,133                    | 0,148                    |
| As1-O8             | 1,7267    | 1,183                    | 1,121                    |

|              |        |                      |                      |
|--------------|--------|----------------------|----------------------|
| Mn3*-O8      | 2,1065 | 0,425                | 0,415                |
| BV-Summe O8  |        | <b>2,068 ± 0,068</b> | <b>2,039 ± 0,039</b> |
| Mn2-O9       | 2,2691 | 0,274                | 0,281                |
| Mn3-O9       | 2,1174 | 0,413                | 0,405                |
| As3-O9       | 1,7085 | 1,243                | 1,170                |
| Mn4-O9       | 3.0781 |                      | 0,040                |
| BV-Summe O9  |        | <b>1,993 ± 0,007</b> | <b>1,957 ± 0,043</b> |
| Mn2-O10      | 2,8524 | 0,057                | 0,069                |
| Mn4-O10      | 2,3824 | 0,202                | 0,214                |
| Mn5-O10      | 2,0593 | 0,483                | 0,465                |
| As4-O10      | 1,7215 | 1,200                | 1,135                |
| BV-Summe O10 |        | <b>1,984 ± 0,016</b> | <b>1,959 ± 0,041</b> |

Tabelle ad. 4: Auflistung aller Bindungswinkel im Pyroarsenit.

| Bindung                    | Bindungswinkel [°] | Bindung                                  | Bindungswinkel [°] |
|----------------------------|--------------------|--|--------------------|
| O2 - As1 - O8              | 106,99(19)         | O4 - Mn2 - O6 <sup>f</sup>               | 95,36(14)          |
| O1 <sup>a</sup> - As1 - O2 | 90,84(19)          | O4 - Mn2 - O5 <sup>h</sup>               | 94,20(14)          |
| O1 <sup>a</sup> - As1 - O8 | 90,48(19)          | O4 - Mn2 - O9 <sup>h</sup>               | 175,38(16)         |
| O6 - As2 - O7              | 95,45(17)          | O3 <sup>j</sup> - Mn2 - O4               | 90,44(13)          |
| O3 <sup>j</sup> - As2 - O6 | 100,23(18)         | O4 - Mn2 - O10 <sup>j</sup>              | 76,06(13)          |
| O3 <sup>j</sup> - As2 - O7 | 89,53(15)          | O6 <sup>f</sup> - Mn2 - O7               | 72,01(13)          |
| O1 - As3 - O4              | 90,89(18)          | O5 <sup>h</sup> - Mn2 - O7               | 170,78(13)         |
| O1 - As3 - O9              | 93,89(19)          | O7 - Mn2 - O9 <sup>h</sup>               | 93,13(14)          |
| O4 - As3 - O9              | 108,78(18)         | O3 <sup>j</sup> - Mn2 - O7               | 65,36(14)          |
| O3 - As4 - O5              | 98,60(15)          | O7 - Mn2 - O10 <sup>j</sup>              | 118,81(11)         |
| O3 - As4 - O10             | 90,88(18)          | O5 <sup>h</sup> - Mn2 - O6 <sup>f</sup>  | 99,93(13)          |
| O5 - As4 - O10             | 95,37(17)          | O6 <sup>f</sup> - Mn2 - O9 <sup>h</sup>  | 82,29(15)          |
| O6 - Mn1 - O8              | 83,06(15)          | O3 <sup>j</sup> - Mn2 - O6 <sup>f</sup>  | 135,73(16)         |
| O6 - Mn1 - O7 <sup>a</sup> | 103,67(12)         | O6 <sup>f</sup> - Mn2 - O10 <sup>j</sup> | 164,34(14)         |
| O6 - Mn1 - O6 <sup>b</sup> | 180                | O5 <sup>h</sup> - Mn2 - O9 <sup>h</sup>  | 90,13(15)          |
| O6 - Mn1 - O8 <sup>b</sup> | 96,94(15)          | O3 <sup>j</sup> - Mn2 - O5 <sup>h</sup>  | 123,41(15)         |
| O6 - Mn1 - O7 <sup>d</sup> | 76,33(12)          | O5 <sup>h</sup> - Mn2 - O10 <sup>j</sup> | 68,20(12)          |

|                 |       |                   |            |                  |       |                    |            |
|-----------------|-------|-------------------|------------|------------------|-------|--------------------|------------|
| 07 <sup>a</sup> | - Mn1 | - O8              | 80,16(15)  | 03 <sup>j</sup>  | - Mn2 | - O9 <sup>h</sup>  | 88,52(14)  |
| 06 <sup>b</sup> | - Mn1 | - O8              | 96,94(15)  | 09 <sup>h</sup>  | - Mn2 | - O10 <sup>j</sup> | 107,13(14) |
| 08              | - Mn1 | - O8 <sup>b</sup> | 180        | 03 <sup>j</sup>  | - Mn2 | - O10 <sup>j</sup> | 58,45(14)  |
| 07 <sup>d</sup> | - Mn1 | - O8              | 99,84(15)  | 01               | - Mn3 | - O4               | 65,24(13)  |
| 06 <sup>b</sup> | - Mn1 | - O7 <sup>a</sup> | 76,33(12)  | 01               | - Mn3 | - O6               | 172,72(15) |
| 07 <sup>a</sup> | - Mn1 | - O8 <sup>b</sup> | 99,84(15)  | 01               | - Mn3 | - O7               | 110,49(13) |
| 07 <sup>a</sup> | - Mn1 | - O7 <sup>d</sup> | 180        | 01               | - Mn3 | - O8               | 106,47(15) |
| 06 <sup>b</sup> | - Mn1 | - O8 <sup>b</sup> | 83,06(15)  | 01               | - Mn3 | - O8 <sup>a</sup>  | 63,40(14)  |
| 06 <sup>b</sup> | - Mn1 | - O7 <sup>d</sup> | 103,67(12) | 01               | - Mn3 | - O9 <sup>j</sup>  | 101,35(15) |
| 07 <sup>d</sup> | - Mn1 | - O8 <sup>b</sup> | 80,16(15)  | 04               | - Mn3 | - O6               | 107,53(12) |
| 04              | - Mn2 | - O7              | 82,35(14)  | 04               | - Mn3 | - O7               | 84,02(11)  |
| 04              | - Mn3 | - O8              | 163,68(14) | 02               | - Mn5 | - O10              | 79,66(15)  |
| 04              | - Mn3 | - O8 <sup>a</sup> | 109,33(13) | 02               | - Mn5 | - O5 <sup>a</sup>  | 85,74(14)  |
| 04              | - Mn3 | - O9 <sup>j</sup> | 82,50(14)  | 02               | - Mn5 | - O2 <sup>c</sup>  | 180        |
| 06              | - Mn3 | - O7              | 66,70(12)  | 02               | - Mn5 | - O10 <sup>c</sup> | 100,34(15) |
| 06              | - Mn3 | - O8              | 80,74(15)  | 02               | - Mn5 | - O5 <sup>e</sup>  | 94,26(14)  |
| 06              | - Mn3 | - O8 <sup>a</sup> | 120,37(14) | 05 <sup>a</sup>  | - Mn5 | - O10              | 98,78(14)  |
| 06              | - Mn3 | - O9 <sup>j</sup> | 77,86(14)  | 02 <sup>c</sup>  | - Mn5 | - O10              | 100,34(15) |
| 07              | - Mn3 | - O8              | 112,29(14) | 010              | - Mn5 | - O10 <sup>c</sup> | 180        |
| 07              | - Mn3 | - O8 <sup>a</sup> | 72,46(13)  | 05 <sup>e</sup>  | - Mn5 | - O10              | 81,22(14)  |
| 07              | - Mn3 | - O9 <sup>j</sup> | 135,93(15) | 02 <sup>c</sup>  | - Mn5 | - O5 <sup>a</sup>  | 94,26(14)  |
| 08              | - Mn3 | - O8 <sup>a</sup> | 76,66(15)  | 05 <sup>a</sup>  | - Mn5 | - O10 <sup>c</sup> | 81,22(14)  |
| 08              | - Mn3 | - O9 <sup>j</sup> | 85,67(17)  | 05 <sup>a</sup>  | - Mn5 | - O5 <sup>e</sup>  | 180        |
| 08 <sup>a</sup> | - Mn3 | - O9 <sup>j</sup> | 151,29(15) | 02 <sup>c</sup>  | - Mn5 | - O10 <sup>c</sup> | 79,66(15)  |
| 01              | - Mn4 | - O2              | 107,69(16) | 02 <sup>c</sup>  | - Mn5 | - O5 <sup>e</sup>  | 85,74(14)  |
| 01              | - Mn4 | - O5              | 100,65(13) | 05 <sup>e</sup>  | - Mn5 | - O10 <sup>c</sup> | 98,78(14)  |
| 01              | - Mn4 | - O10             | 166,04(15) | As3              | - O1  | - Mn3              | 102,96(18) |
| 01              | - Mn4 | - O2 <sup>a</sup> | 64,14(14)  | As3              | - O1  | - Mn4              | 119,3(2)   |
| 01              | - Mn4 | - O4 <sup>j</sup> | 102,26(14) | As1 <sup>a</sup> | - O1  | - As3              | 116,06(16) |
| 02              | - Mn4 | - O5              | 135,87(15) | Mn3              | - O1  | - Mn4              | 104,82(13) |
| 02              | - Mn4 | - O10             | 75,84(15)  | As1 <sup>a</sup> | - O1  | - Mn3              | 105,00(19) |
| 02              | - Mn4 | - O2 <sup>a</sup> | 80,82(15)  | As1 <sup>a</sup> | - O1  | - Mn4              | 107,01(19) |
| 02              | - Mn4 | - O4 <sup>j</sup> | 96,66(15)  | As1              | - O2  | - Mn4              | 138,5(2)   |
| 05              | - Mn4 | - O10             | 69,37(14)  | As1              | - O2  | - Mn5              | 115,2(2)   |
| 02 <sup>a</sup> | - Mn4 | - O5              | 82,04(12)  | As1              | - O2  | - Mn4 <sup>a</sup> | 97,98(18)  |

|                  |       |                    |            |                  |       |                    |            |
|------------------|-------|--------------------|------------|------------------|-------|--------------------|------------|
| O4 <sup>j</sup>  | - Mn4 | - O5               | 109,71(12) | Mn4              | - O2  | - Mn5              | 103,87(17) |
| O2 <sup>a</sup>  | - Mn4 | - O10              | 103,90(14) | Mn4              | - O2  | - Mn4 <sup>a</sup> | 94,91(15)  |
| O4 <sup>j</sup>  | - Mn4 | - O10              | 90,56(13)  | Mn4 <sup>a</sup> | - O2  | - Mn5              | 90,71(14)  |
| O2 <sup>a</sup>  | - Mn4 | - O4 <sup>j</sup>  | 164,10(12) | As2 <sup>j</sup> | - O3  | - As4              | 137,33(18) |
| As4              | - O3  | - Mn2 <sup>j</sup> | 116,3(2)   | As2              | - O7  | - Mn3              | 103,50(15) |
| As2 <sup>j</sup> | - O3  | - Mn2 <sup>j</sup> | 104,14(18) | As2              | - O7  | - Mn1 <sup>a</sup> | 136,7(2)   |
| As3              | - O4  | - Mn2              | 110,09(15) | Mn2              | - O7  | - Mn3              | 98,31(13)  |
| As3              | - O4  | - Mn3              | 100,19(18) | Mn1 <sup>a</sup> | - O7  | - Mn2              | 102,14(12) |
| As3              | - O4  | - Mn4 <sup>j</sup> | 127,23(19) | Mn1 <sup>a</sup> | - O7  | - Mn3              | 111,01(17) |
| Mn2              | - O4  | - Mn3              | 95,27(14)  | As1              | - O8  | - Mn1              | 114,0(2)   |
| Mn2              | - O4  | - Mn4 <sup>j</sup> | 108,06(14) | As1              | - O8  | - Mn3              | 134,1(2)   |
| Mn3              | - O4  | - Mn4 <sup>j</sup> | 111,17(13) | As1              | - O8  | - Mn3 <sup>a</sup> | 101,03(19) |
| As4              | - O5  | - Mn4              | 99,57(14)  | Mn1              | - O8  | - Mn3              | 103,80(17) |
| As4              | - O5  | - Mn5 <sup>a</sup> | 106,46(15) | Mn1              | - O8  | - Mn3 <sup>a</sup> | 95,46(15)  |
| As4              | - O5  | - Mn2 <sup>i</sup> | 122,72(18) | Mn3              | - O8  | - Mn3 <sup>a</sup> | 100,30(16) |
| Mn4              | - O5  | - Mn5 <sup>a</sup> | 99,53(13)  | As3              | - O9  | - Mn2 <sup>i</sup> | 115,9(2)   |
| Mn2 <sup>i</sup> | - O5  | - Mn4              | 113,92(17) | As3              | - O9  | - Mn3 <sup>j</sup> | 140,9(2)   |
| Mn2 <sup>i</sup> | - O5  | - Mn5 <sup>a</sup> | 111,67(13) | Mn2 <sup>i</sup> | - O9  | - Mn3 <sup>j</sup> | 103,13(17) |
| As2              | - O6  | - Mn1              | 120,6(2)   | As4              | - O10 | - Mn4              | 93,13(18)  |
| As2              | - O6  | - Mn3              | 92,13(13)  | As4              | - O10 | - Mn5              | 162,4(3)   |
| As2              | - O6  | - Mn2 <sup>d</sup> | 132,3(2)   | As4              | - O10 | - Mn2 <sup>j</sup> | 94,39(18)  |
| Mn1              | - O6  | - Mn3              | 91,02(14)  | Mn4              | - O10 | - Mn5              | 100,24(16) |
| Mn1              | - O6  | - Mn2 <sup>d</sup> | 106,44(14) | Mn2 <sup>j</sup> | - O10 | - Mn4              | 84,67(13)  |
| Mn2 <sup>d</sup> | - O6  | - Mn3              | 94,86(15)  | Mn2 <sup>j</sup> | - O10 | - Mn5              | 98,26(15)  |
| As2              | - O7  | - Mn2              | 97,75(14)  |                  |       |                    |            |

## ad 5 Magnussonit

Tabelle ad. 5: Syntheseansätze der phasenreinen Produkte. (Der Ansatz wurde für 0,1 g Produkt ( $MnAs_2O_4$ ) berechnet.)

| Edukte                            | Ansatz 3-6 | Ansatz 3-15 | Ansatz 3-17 | Ansatz 3-18 |
|-----------------------------------|------------|-------------|-------------|-------------|
| m ( $Mn(CH_3COO)_2 \cdot 4H_2O$ ) | -          | 0,0914 g    | -           | -           |
| m ( $MnCl_2 \cdot 4H_2O$ )        | 0,0736 g   | -           | -           | -           |
| m ( $MnSO_4 \cdot H_2O$ )         | -          | -           | 0,0638      | -           |
| M ( $Mn(NO_3)_2 \cdot 4H_2O$ )    | -          | -           | -           | 0,0939 g    |
| m ( $As_2O_3$ )                   | 0,0738 g   | 0,0747 g    | 0,0749 g    | 0,0746 g    |
| m (NaOH)                          | 0,0901 g   | 0,0882 g    | 0,0895 g    | 0,0897 g    |
| n (pro 1 äq.)                     | 0,372 mmol | 0,372 mmol  | 0,372 mmol  | 0,372 mmol  |
| Dauer der Reaktion                | 42 h       | 141 h       | 120 h       | 120 h       |
| Volumen Wasser                    | 2 ml       | 2 ml        | 2 ml        | 2 ml        |

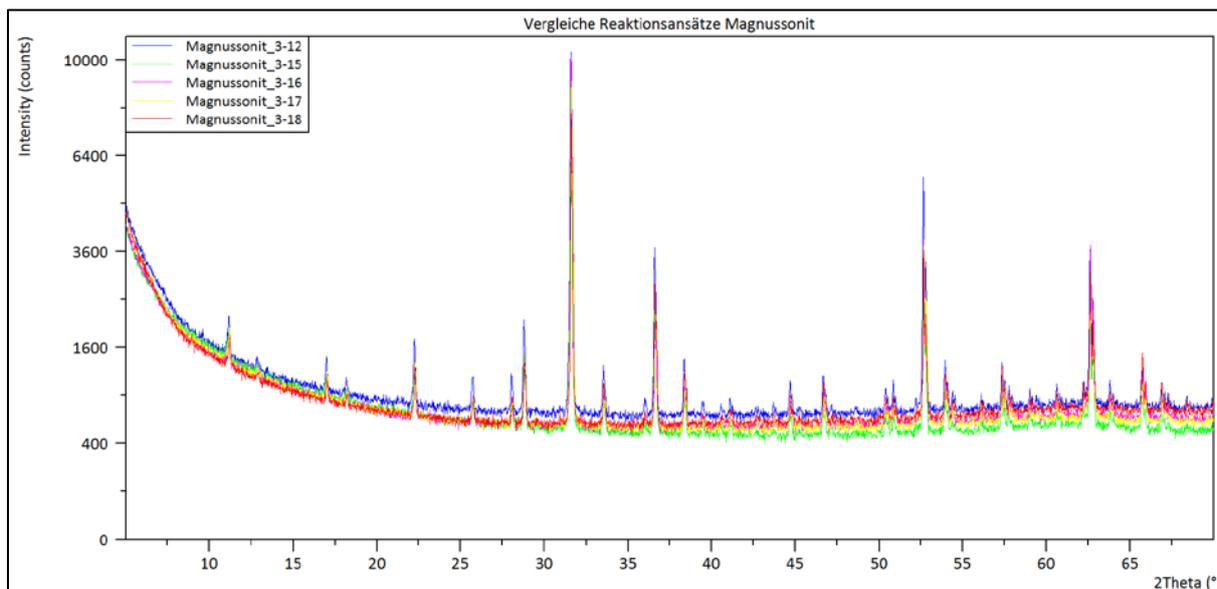


Abbildung ad. 5: Übereinandergelegte Beugungsdiagramme einiger Magnussonit-Fractionen.

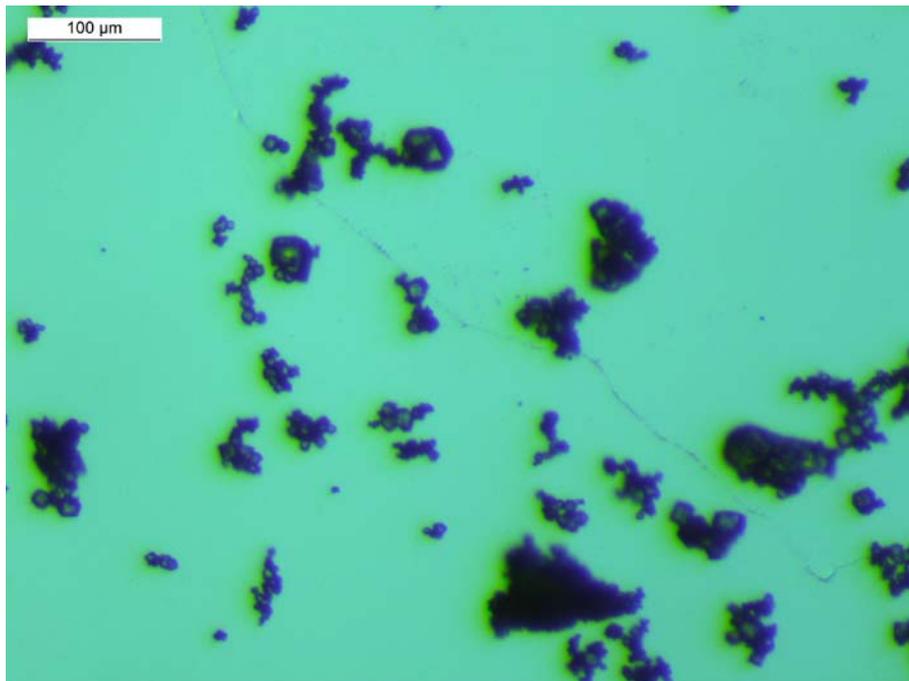


Abbildung ad. 6: Kristallfotos des synthetischen Magnussonits von unten beleuchtet.

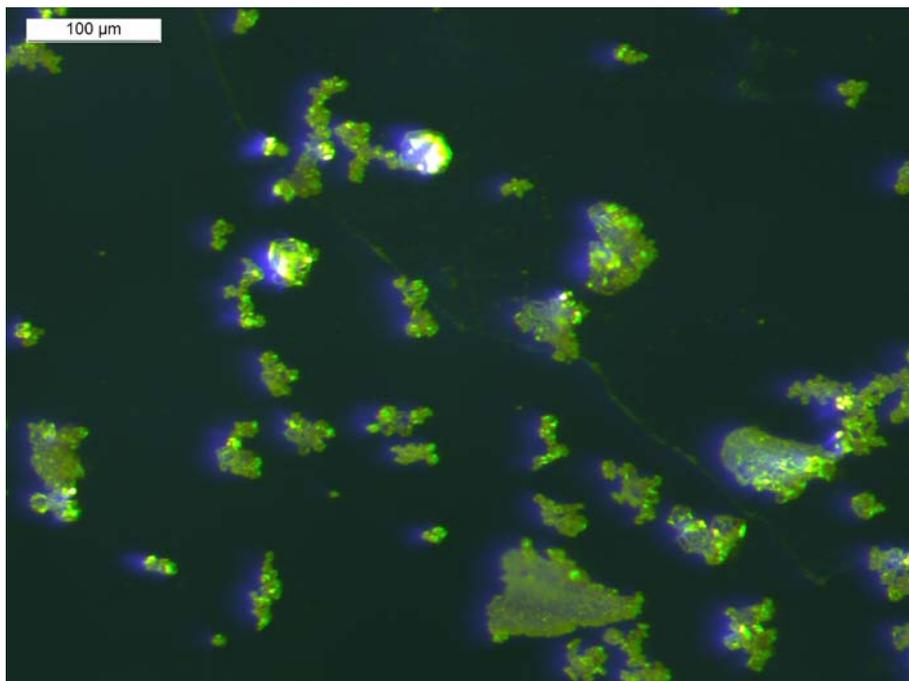


Abbildung ad. 7: Kristallfotos des synthetischen Magnussonits von oben beleuchtet.

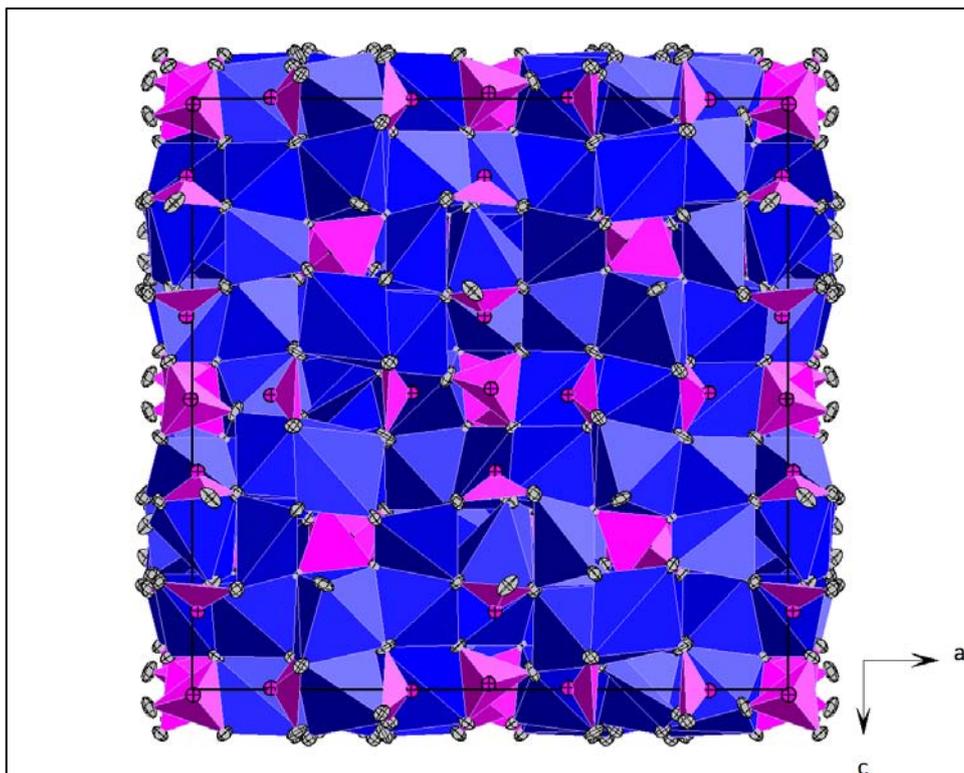


Abbildung ad. 8: Projektion der Kristallstruktur des synthetischen Magnussonits in Richtung  $b$ -Achse. (Die Atome  $Mn1$ ,  $Mn2$ ,  $Mn3$  und  $Mn4$  sind in Blau, alle As in Pink und sämtliche O in Grau dargestellt.)

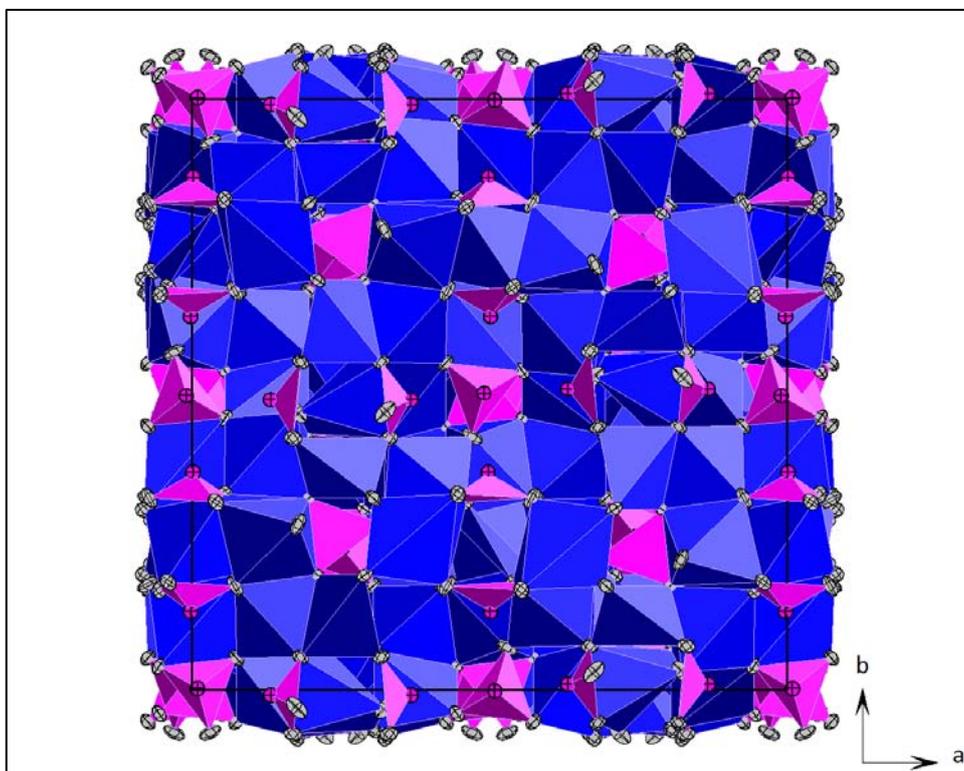


Abbildung ad. 9: Projektion der Kristallstruktur des synthetischen Magnussonits in Richtung  $c$ -Achse. ((Die Atome  $Mn1$ ,  $Mn2$ ,  $Mn3$  und  $Mn4$  sind in Blau, alle As in Pink und sämtliche O in Grau dargestellt.)

Tabelle ad. 6: Bindungswinkel im synthetischen Magnussonit.

| Bindung         |                         |  | Bindungswinkel [Å] | Bindung          |                          |  | Bindungswinkel [Å] |
|-----------------|-------------------------|--|--------------------|------------------|--------------------------|--|--------------------|
| O3 <sup>a</sup> | - Mn1 - O3              |  | 120,48(16)         | O1 <sup>f</sup>  | - Mn2 - O3 <sup>h</sup>  |  | 91,92(10)          |
| O3 <sup>a</sup> | - Mn1 - O2 <sup>b</sup> |  | 132,48(9)          | O3 <sup>g</sup>  | - Mn2 - O3 <sup>h</sup>  |  | 167,72(14)         |
| O3              | - Mn1 - O2 <sup>b</sup> |  | 95,68(10)          | O2               | - Mn3 - O2 <sup>g</sup>  |  | 102,39(5)          |
| O3 <sup>a</sup> | - Mn1 - O2 <sup>c</sup> |  | 95,68(10)          | O2               | - Mn3 - O2 <sup>j</sup>  |  | 102,39(5)          |
| O3              | - Mn1 - O2 <sup>c</sup> |  | 132,48(9)          | O2 <sup>g</sup>  | - Mn3 - O2 <sup>j</sup>  |  | 124,82(12)         |
| O2 <sup>b</sup> | - Mn1 - O2 <sup>c</sup> |  | 77,49(11)          | O2               | - Mn3 - O2 <sup>a</sup>  |  | 124,82(12)         |
| O3 <sup>a</sup> | - Mn1 - O1 <sup>c</sup> |  | 95,81(8)           | O2 <sup>g</sup>  | - Mn3 - O2 <sup>a</sup>  |  | 102,39(5)          |
| O3              | - Mn1 - O1 <sup>c</sup> |  | 78,45(8)           | O2 <sup>j</sup>  | - Mn3 - O2 <sup>a</sup>  |  | 102,39(5)          |
| O2 <sup>b</sup> | - Mn1 - O1 <sup>c</sup> |  | 122,68(8)          | O1 <sup>k</sup>  | - Mn4 - O1 <sup>a</sup>  |  | 86,92(12)          |
| O2 <sup>c</sup> | - Mn1 - O1 <sup>c</sup> |  | 67,40(8)           | O1 <sup>k</sup>  | - Mn4 - O1 <sup>l</sup>  |  | 97,10(12)          |
| O3 <sup>a</sup> | - Mn1 - O1 <sup>b</sup> |  | 78,45(8)           | O1 <sup>b</sup>  | - Mn4 - O1 <sup>l</sup>  |  | 158,46(13)         |
| O3              | - Mn1 - O1 <sup>b</sup> |  | 95,81(8)           | O1 <sup>k</sup>  | - Mn4 - O1               |  | 158,46(13)         |
| O2 <sup>b</sup> | - Mn2 - O1 <sup>b</sup> |  | 67,40(8)           | O1 <sup>b</sup>  | - Mn4 - O1               |  | 97,09(12)          |
| O2 <sup>c</sup> | - Mn2 - O1 <sup>b</sup> |  | 122,68(8)          | O1 <sup>l</sup>  | - Mn4 - O1               |  | 86,92(12)          |
| O1 <sup>c</sup> | - Mn2 - O1 <sup>b</sup> |  | 168,55(11)         | O3               | - As1 - O1               |  | 104,56(11)         |
| O2 <sup>d</sup> | - Mn2 - O2              |  | 80,38(12)          | O3               | - As1 - O2               |  | 96,28(12)          |
| O2 <sup>d</sup> | - Mn2 - O1 <sup>e</sup> |  | 99,52(8)           | O1               | - As1 - O2               |  | 92,76(11)          |
| O2              | - Mn2 - O1 <sup>e</sup> |  | 172,11(9)          | As1              | - O1 - Mn4               |  | 132,27(13)         |
| O2 <sup>d</sup> | - Mn2 - O1 <sup>f</sup> |  | 172,11(9)          | As1              | - O1 - Mn2 <sup>h</sup>  |  | 120,26(11)         |
| O2              | - Mn2 - O1 <sup>f</sup> |  | 99,52(8)           | As1              | - O1 - Mn1 <sup>b</sup>  |  | 96,84(10)          |
| O1 <sup>e</sup> | - Mn2 - O1 <sup>f</sup> |  | 81,68(12)          | As1              | - O2 - Mn3               |  | 110,40(11)         |
| O2 <sup>d</sup> | - Mn2 - O3 <sup>g</sup> |  | 108,95(9)          | As1              | - O2 - Mn2               |  | 124,46(12)         |
| O2              | - Mn2 - O3 <sup>g</sup> |  | 80,71(10)          | As1              | - O2 - Mn1 <sup>b</sup>  |  | 102,60(10)         |
| O1 <sup>e</sup> | - Mn2 - O3 <sup>g</sup> |  | 91,92(10)          | As1              | - O3 - Mn1               |  | 143,77(14)         |
| O1 <sup>f</sup> | - Mn2 - O3 <sup>g</sup> |  | 78,74(9)           | As1              | - O3 - Mn2 <sup>f</sup>  |  | 114,92(12)         |
| O2 <sup>d</sup> | - Mn2 - O3 <sup>h</sup> |  | 80,72(10)          | Mn1              | - O3 - Mn2 <sup>f</sup>  |  | 101,04(9)          |
| O2              | - Mn2 - O3 <sup>h</sup> |  | 108,95(9)          | O1W <sup>m</sup> | - O1W - O1W <sup>n</sup> |  | 60                 |
| O1 <sup>e</sup> | Mn2 O3 <sup>h</sup>     |  | 78,74(9)           |                  |                          |  |                    |

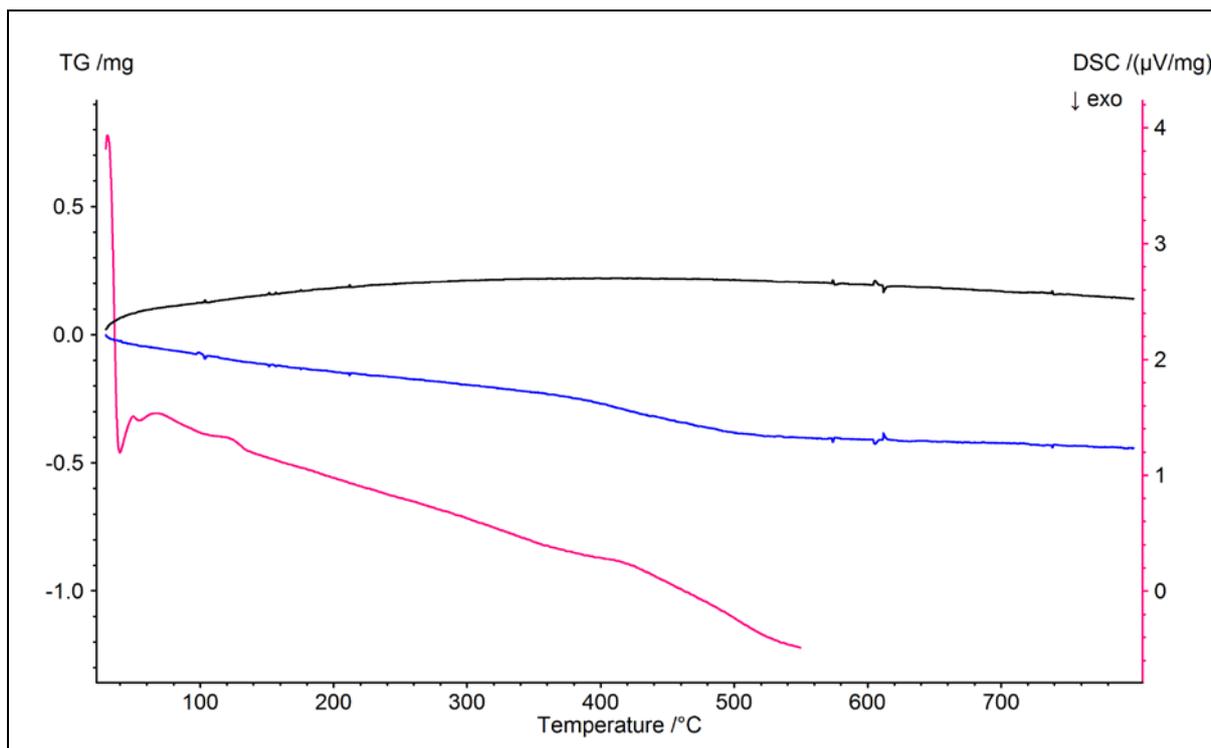


Abbildung ad. 10: Hochtemperatur-DSC und TG Messkurven des synthetischen Magnussonits (inkl. TG Blindmessung in schwarz dargestellt).

Tabelle ad. 7: Bindungswinkel der Modifikation I des synthetischen Magnussonits.

| Bindung                                 | Bindungswinkel [°] | Bindung                                   | Bindungswinkel [°] |
|---|--------------------|---|--------------------|
| O3B <sup>1</sup> -Mn1 -O3A              | 118,72(9)          | Mn4 <sup>2</sup> -Mn4 -O1B <sup>11</sup>  | 91,5(10)           |
| O3B <sup>1</sup> -Mn1 -O2A <sup>2</sup> | 134,48(10)         | O1A -Mn4 -O1B <sup>11</sup>               | 172,07(10)         |
| O3A -Mn1 -O 2A <sup>2</sup>             | 90,81(9)           | Mn4 <sup>2</sup> -Mn4 -O1B <sup>12</sup>  | 76,3(9)            |
| O3B <sup>1</sup> -Mn1 -O2B <sup>3</sup> | 101,20(10)         | O1A -Mn4 -O1B <sup>12</sup>               | 86,6(2)            |
| O3A -Mn1 -O2B <sup>3</sup>              | 131,88(10)         | O1B <sup>11</sup> -Mn4 -O1B <sup>12</sup> | 93,81(14)          |
| O2A <sup>2</sup> -Mn1 -O2B <sup>3</sup> | 77,69(7)           | Mn4 <sup>2</sup> -Mn4 -O1A <sup>2</sup>   | 71,6(10)           |
| O3B <sup>1</sup> -Mn1 -O1B <sup>3</sup> | 98,48(9)           | O1A -Mn4 -O1A <sup>2</sup>                | 98,25(13)          |
| O3A -Mn1 -O1B <sup>3</sup>              | 79,68(9)           | O1B <sup>11</sup> -Mn4 -O1A <sup>2</sup>  | 85,6(2)            |
| O2A <sup>2</sup> -Mn1 -O1B <sup>3</sup> | 121,73(8)          | O1B <sup>12</sup> -Mn4 -O1A <sup>2</sup>  | 147,83(9)          |
| O2B <sup>3</sup> -Mn1 -O1B <sup>3</sup> | 68,27(8)           | Mn4 <sup>2</sup> -Mn4 -O1W                | 176,0(15)          |
| O3B <sup>1</sup> -Mn1 -O1A <sup>2</sup> | 77,13(9)           | O1A -Mn4 -O1W                             | 87,0(2)            |
| O3A -Mn1 -O1A <sup>2</sup>              | 92,38(9)           | O1B <sup>11</sup> -Mn4 -O1W               | 85,3(2)            |
| O2A <sup>2</sup> -Mn1 -O1A <sup>2</sup> | 67,16(8)           | O1B <sup>12</sup> -Mn4 -O1W               | 106,2(3)           |
| O2B <sup>3</sup> -Mn1 -O1A <sup>2</sup> | 123,56(8)          | O1A <sup>2</sup> -Mn4 -O1W                | 105,8(3)           |

|  |            |   |            |
|--|------------|---|------------|
| O1B <sup>3</sup> -Mn1 -O1A <sup>2</sup>  | 167,81(7)  | O3A -As1A -O 1A                           | 103,12(10) |
| O2A-Mn2 -O1B <sup>4</sup>                | 173,45(9)  | O1B -As1B -O2B                            | 92,18(11)  |
| O2A -Mn2 -O1A <sup>5</sup>               | 98,29(9)   | As A -O1A -Mn4                            | 127,06(15) |
| O1B <sup>4</sup> -Mn2 -O1A <sup>5</sup>  | 82,09(7)   | As A -O1A -Mn4 <sup>2</sup>               | 136,07(15) |
| O2A -Mn2 -O2B <sup>6</sup>               | 80,56(7)   | Mn4 -O1A -Mn4 <sup>2</sup>                | 12,14(7)   |
| O1B <sup>4</sup> -Mn2 -O2B <sup>6</sup>  | 100,03(9)  | As1A -O1A -Mn2 <sup>7</sup>               | 121,31(13) |
| O1A <sup>5</sup> -Mn2 -O2B <sup>6</sup>  | 171,50(10) | Mn4 -O1A -Mn2 <sup>7</sup>                | 96,61(14)  |
| O2A -Mn2 -O3A <sup>7</sup>               | 107,29(9)  | Mn4 <sup>2</sup> -O1A -Mn2 <sup>7</sup>   | 94,52(14)  |
| O1B <sup>4</sup> -Mn2 -O3A <sup>7</sup>  | 79,12(9)   | As1A -O1A -Mn1 <sup>2</sup>               | 97,00(11)  |
| O1A <sup>5</sup> -Mn2 -O3A <sup>7</sup>  | 96,21(9)   | Mn4 -O1A -Mn1 <sup>2</sup>                | 116,98(11) |
| O2B <sup>6</sup> -Mn2 -O3A <sup>7</sup>  | 76,23(8)   | Mn4 <sup>2</sup> -O1A -Mn1 <sup>2</sup>   | 105,36(10) |
| O2A -Mn2 -O3B <sup>8</sup>               | 85,70(9)   | Mn2 <sup>7</sup> -O1A -Mn1 <sup>2</sup>   | 94,28(9)   |
| OB <sup>4</sup> -Mn2 -O3B <sup>8</sup>   | 88,02(9)   | As1B -O1B -Mn4 <sup>16</sup>              | 125,94(13) |
| O1A <sup>5</sup> -Mn2 -O3B <sup>8</sup>  | 77,12(9)   | As1B -O1B -Mn4 <sup>17</sup>              | 136,06(15) |
| O2B <sup>6</sup> -Mn2 -O 3B <sup>8</sup> | 111,08(9)  | Mn4 <sup>16</sup> -O1B -Mn4 <sup>17</sup> | 12,22(6)   |
| O3A <sup>7</sup> -Mn2 -O 3B <sup>8</sup> | 166,28(8)  | As1B -O1B -Mn2 <sup>18</sup>              | 118,20(13) |
| O2B <sup>8</sup> -Mn3 -O2B <sup>10</sup> | 114,12(13) | Mn4 <sup>16</sup> -O1B -Mn2 <sup>18</sup> | 96,81(14)  |
| O2B <sup>8</sup> -Mn3 -O2A               | 100,57(10) | Mn4 <sup>17</sup> -O1B -Mn2 <sup>18</sup> | 94,33(14)  |
| O2B <sup>10</sup> -Mn3 -O2A              | 103,08(10) | As1B -O1B -Mn1 <sup>19</sup>              | 97,53(10)  |
| O2B <sup>8</sup> -Mn3 -O2A <sup>2</sup>  | 103,08(10) | Mn4 <sup>16</sup> -O1B -Mn1 <sup>19</sup> | 119,12(11) |
| O2B <sup>10</sup> -Mn3 -O2A <sup>2</sup> | 100,57(10) | Mn4 <sup>17</sup> -O1B -Mn1 <sup>19</sup> | 107,75(10) |
| O2A -Mn3 -O2A <sup>2</sup>               | 135,72(13) | Mn2 <sup>18</sup> -O1B -Mn1 <sup>19</sup> | 96,60(9)   |
| O2B <sup>8</sup> -Mn3 -O3A <sup>2</sup>  | 73,96(8)   | As1A -O2A -Mn2                            | 128,02(13) |
| O2B <sup>10</sup> -Mn3 -O3A <sup>2</sup> | 167,97(9)  | As1A -O2A -Mn3                            | 102,91(10) |
| O2A -Mn3 -O3A2                           | 83,38(8)   | Mn2 -O2A -Mn3                             | 120,10(11) |
| O2A <sup>2</sup> -Mn3 -O3A <sup>2</sup>  | 68,22(8)   | As1A -O2A -Mn1 <sup>2</sup>               | 102,93(11) |
| O2B <sup>8</sup> -Mn3 -O3A               | 167,97(9)  | Mn2 -O2A -Mn1 <sup>2</sup>                | 101,59(9)  |
| O2B <sup>10</sup> -Mn3 -O3A              | 73,96(8)   | Mn3 -O2A -Mn1 <sup>2</sup>                | 94,23(9)   |
| O2A -Mn3 -O3A                            | 68,21(8)   | As1B -O2B -Mn3 <sup>20</sup>              | 119,15(11) |
| O2A <sup>2</sup> -Mn3 -O3A               | 83,38(8)   | As1B -O2B -Mn2 <sup>21</sup>              | 119,80(12) |
| O3A <sup>2</sup> -Mn3 -O3A               | 99,63(10)  | Mn3 <sup>20</sup> -O2B -Mn2 <sup>21</sup> | 111,40(10) |
| Mn4 <sup>2</sup> -Mn4 -O1A               | 96,3(10)   | As1B -O2B -Mn1 <sup>19</sup>              | 101,00(11) |
| O3A -As1A -O 2A                          | 93,96(11)  | Mn3 <sup>20</sup> -O2B -Mn1 <sup>19</sup> | 100,14(10) |
| O1A -As1A -O 2A                          | 92,79(12)  | Mn2 <sup>21</sup> -O2B -Mn1 <sup>19</sup> | 100,12(9)  |
| O3B -As1B -O 1B                          | 105,51(10) | As1A -O3A -Mn1                            | 146,79(13) |

|                            |            |   |            |
|----------------------------|------------|---|------------|
| O3B -As1B -O 2B            | 98,98(11)  | As1A -O3A -Mn2 <sup>5</sup>               | 111,99(12) |
| Mn1 -O3A -Mn5              | 100,01(10) | As 1B -O 3B -Mn1 <sup>22</sup>            | 137,69(13) |
| As1A -O3A -Mn3             | 93,90(10)  | As 1B -O 3B -Mn2 <sup>23</sup>            | 116,27(12) |
| Mn1 -O3A -Mn3              | 90,27(9)   | Mn1 <sup>22</sup> -O3B -Mn2 <sup>23</sup> | 99,94(10)  |
| Mn2 <sup>5</sup> -O3A -Mn3 | 97,77(8)   | O1W <sup>13</sup> -O1W -O1W <sup>14</sup> | 59,998(1)  |

Tabelle ad. 8: Bindungswinkel der Modifikation II des synthetischen Magnussonits.

| Bindung   | Bindungswinkel [°] | Bindung   | Bindungswinkel [°] |
|---|--------------------|---|--------------------|
| O1_1 <sup>i</sup> —Mn1_1—O1_1 <sup>ii</sup>     | 170,0(4)           | O1_1 <sup>xiv</sup> —Mn2_2—O2_2                   | 95,7(5)            |
| O1_1 <sup>i</sup> —Mn1_1—O2_1 <sup>i</sup>      | 68,8(4)            | O1_1 <sup>xiv</sup> —Mn2_2—O2_3 <sup>xvi</sup>    | 171,5(5)           |
| O1_1 <sup>i</sup> —Mn1_1—O2_1 <sup>ii</sup>     | 119,7(5)           | O1_1 <sup>xiv</sup> —Mn2_2—O3_1 <sup>xvii</sup>   | 74,5(5)            |
| O1_1 <sup>i</sup> —Mn1_1—O3_1                   | 80,1(5)            | O1_1 <sup>xiv</sup> —Mn2_2—O3_3 <sup>xviii</sup>  | 94,6(5)            |
| O1_1 <sup>i</sup> —Mn1_1—O3_1 <sup>iii</sup>    | 95,3(5)            | O1_2 <sup>xv</sup> —Mn2_2—O2_2                    | 174,2(6)           |
| O1_1 <sup>ii</sup> —Mn1_1—O2_1 <sup>i</sup>     | 119,7(5)           | O1_2 <sup>xv</sup> —Mn2_2—O2_3 <sup>xvi</sup>     | 105,6(5)           |
| O1_1 <sup>ii</sup> —Mn1_1—O2_1 <sup>ii</sup>    | 68,8(4)            | O1_2 <sup>xv</sup> —Mn2_2—O3_1 <sup>xvii</sup>    | 96,3(5)            |
| O1_1 <sup>ii</sup> —Mn1_1—O3_1                  | 95,3(5)            | O1_2 <sup>xv</sup> —Mn2_2—O3_3 <sup>xviii</sup>   | 80,5(5)            |
| O1_1 <sup>ii</sup> —Mn1_1—O3_1 <sup>iii</sup>   | 80,1(5)            | O2_2—Mn2_2—O2_3 <sup>xvi</sup>                    | 77,1(5)            |
| O2_1 <sup>i</sup> —Mn1_1—O2_1 <sup>ii</sup>     | 79,3(6)            | O2_2—Mn2_2—O3_1 <sup>xvii</sup>                   | 77,9(5)            |
| O2_1 <sup>i</sup> —Mn1_1—O3_1                   | 135,3(6)           | O2_2—Mn2_2—O3_3 <sup>xviii</sup>                  | 105,1(5)           |
| O2_1 <sup>i</sup> —Mn1_1—O3_1 <sup>iii</sup>    | 89,9(6)            | O2_3 <sup>xvi</sup> —Mn2_2—O3_1 <sup>xvii</sup>   | 107,7(5)           |
| O2_1 <sup>ii</sup> —Mn1_1—O3_1                  | 89,9(6)            | O2_3 <sup>xvi</sup> —Mn2_2—O3_3 <sup>xviii</sup>  | 83,3(5)            |
| O2_1 <sup>ii</sup> —Mn1_1—O3_1 <sup>iii</sup>   | 135,3(6)           | O3_1 <sup>xvii</sup> —Mn2_2—O3_3 <sup>xviii</sup> | 169,0(5)           |
| O3_1—Mn1_1—O3_1 <sup>iii</sup>                  | 125,2(7)           | O2_1—Mn3_1—O2_1 <sup>ii</sup>                     | 119,4(6)           |
| O1_2 <sup>v</sup> —Mn1_2—O1_3 <sup>vii</sup>    | 164,0(5)           | O2_1—Mn3_1—O2_2 <sup>iv</sup>                     | 103,8(6)           |
| O1_2 <sup>v</sup> —Mn1_2—O2_2 <sup>v</sup>      | 65,1(6)            | O2_1—Mn3_1—O2_2 <sup>xix</sup>                    | 102,7(5)           |
| O1_2 <sup>v</sup> —Mn1_2—O2_3 <sup>vii</sup>    | 126,0(5)           | O2_1 <sup>ii</sup> —Mn3_1—O2_2 <sup>iv</sup>      | 102,7(5)           |
| O1_2 <sup>v</sup> —Mn1_2—O3_2                   | 93,0(5)            | O2_1 <sup>ii</sup> —Mn3_1—O2_2 <sup>xix</sup>     | 103,8(6)           |
| O1_2 <sup>v</sup> —Mn1_2—O3_3 <sup>viii</sup>   | 81,8(5)            | O2_2 <sup>iv</sup> —Mn3_1—O2_2 <sup>xix</sup>     | 125,9(6)           |
| O1_3 <sup>vii</sup> —Mn1_2—O2_2 <sup>v</sup>    | 125,7(5)           | O2_3—Mn3_3—O2_3 <sup>xx</sup>                     | 126,5(4)           |
| O1_3 <sup>vi</sup> —Mn1_2—O2_3 <sup>vii</sup>   | 70,0(4)            | O2_3—Mn3_3—O2_3 <sup>xxi</sup>                    | 101,7(4)           |
| O1_3 <sup>vii</sup> —Mn1_2—O3_2                 | 74,6(5)            | O2_3—Mn3_3—O2_3 <sup>xxii</sup>                   | 101,7(4)           |
| O1_3 <sup>vii</sup> —Mn1_2—O3_3 <sup>viii</sup> | 96,5(5)            | O2_3 <sup>xx</sup> —Mn3_3—O2_3 <sup>xxi</sup>     | 101,7(4)           |
| O2_2 <sup>v</sup> —Mn1_2—O2_3 <sup>vii</sup>    | 75,6(5)            | O2_3 <sup>xx</sup> —Mn3_3—O2_3 <sup>xxii</sup>    | 101,7(4)           |
| O2_2 <sup>v</sup> —Mn1_2—O3_2                   | 97,6(5)            | O2_3 <sup>xxi</sup> —Mn3_3—O2_3 <sup>xxii</sup>   | 126,5(4)           |

|   |                                |   |          |
|---|--------------------------------|---|----------|
| O2_2 <sup>v</sup> —Mn1_2—O3_3 <sup>viii</sup>   | 128,5(6)                       | O1_1—Mn4_1—O1_1 <sup>ii</sup>                     | 103,3(5) |
| O2_3 <sup>vii</sup> —Mn1_2—O3_2                 | 128,8 (5)                      | O1_1—Mn4_1—O1_2 <sup>xxiii</sup>                  | 158,5(5) |
| O2_3 <sup>vii</sup> —Mn1_2—O3_3 <sup>viii</sup> | 96,5 (5)                       | O1_1—Mn4_1—O1_2 <sup>xxiv</sup>                   | 88,0(5)  |
| O3_2—Mn1_2—O3_3 <sup>viii</sup>                 | 123,6 (5)                      | O1_1 <sup>ii</sup> —Mn4_1—O1_2 <sup>xxiii</sup>   | 88,0(5)  |
| O1_3 <sup>ix</sup> —Mn2_1—O1_3 <sup>x</sup>     | 71,1 (5)                       | O1_1 <sup>ii</sup> —Mn4_1—O1_2 <sup>xxiv</sup>    | 158,5(5) |
| O1_3 <sup>ix</sup> —Mn2_1—O2_1                  | 103,7(5)                       | O1_2 <sup>xxiii</sup> —Mn4_1—O1_2 <sup>xxiv</sup> | 87,7(6)  |
| O1_3 <sup>ix</sup> —Mn2_1—O2_1 <sup>xi</sup>    | 167,0(5)                       | O1_3—Mn4_3—O1_3 <sup>xx</sup>                     | 103,3(5) |
| O1_3 <sup>ix</sup> —Mn2_1—O3_2 <sup>iv</sup>    | 79,9(5)                        | O1_3—Mn4_3—O1_3 <sup>xxv</sup>                    | 81,7(5)  |
| O1_3 <sup>ix</sup> —Mn2_1—O3_2 <sup>xii</sup>   | 87,5(5)                        | O1_3—Mn4_3—O1_3 <sup>xxvi</sup>                   | 156,2(5) |
| O1_3 <sup>x</sup> —Mn2_1—O2_1                   | 167,0(5)                       | O1_3 <sup>xx</sup> —Mn4_3—O1_3 <sup>xxv</sup>     | 156,2(5) |
| O1_3 <sup>x</sup> —Mn2_1—O2_1 <sup>xi</sup>     | 103,7(5)                       | O1_3 <sup>xx</sup> —Mn4_3—O1_3 <sup>xxvi</sup>    | 81,7(5)  |
| O1_3 <sup>x</sup> —Mn2_1—O3_2 <sup>iv</sup>     | 87,5(5)                        | O1_3 <sup>xxv</sup> —Mn4_3—O1_3 <sup>xxvi</sup>   | 103,3(5) |
| O1_3 <sup>x</sup> —Mn2_1—O3_2 <sup>xii</sup>    | 79,9(5)                        | O1_1—As1_1—O2_1                                   | 94,2(6)  |
| O2_1—Mn2_1—O2_1 <sup>xi</sup>                   | 83,8(6)                        | O1_1—As1_1—O3_1                                   | 106,9(6) |
| O2_1—Mn2_1—O3_2 <sup>iv</sup>                   | 79,8(5)                        | O2_1—As1_1—O3_1                                   | 90,7(7)  |
| O2_1—Mn2_1—O3_2 <sup>xii</sup>                  | 112,2(5)                       | O1_2—As1_2—O2_2                                   | 82,5(7)  |
| O2_1 <sup>xi</sup> —Mn2_1—O3_2 <sup>iv</sup>    | 112,2(5)                       | O1_2—As1_2—O3_2                                   | 100,6(7) |
| O2_1 <sup>xi</sup> —Mn2_1—O3_2 <sup>xii</sup>   | 79,8(5)                        | O2_2—As1_2—O3_2                                   | 97,5(6)  |
| O3_2 <sup>iv</sup> —Mn2_1—O3_2 <sup>xii</sup>   | 164,5(5)                       | O1_3—As1_3—O2_3                                   | 97,1(5)  |
| O1_1 <sup>xiv</sup> —Mn2_2—O1_2 <sup>xv</sup>   | 82,0(5)                        | O1_3—As1_3—O3_3                                   | 101,6(5) |
|   |                                | O2_3—As1_3—O3_3                                   | 95,7(5)  |
| Symmetriecode:                                  | i= -y+1/2, x, z-1/4;           | ii= x, -y+1/2, -z+7/4;                            |          |
| iii= y, x, -z+3/2;                              | iv= -x+1, -y-1/2, -z+9/4;      | v= x, -y-3/2, -z+1/4;                             |          |
| vi= -y-1/2, -x, z+1/4;                          | vii= -y+3/2, x, z+3/4;         | viii= y-1/2, -x-1, z+3/4;                         |          |
| ix= y-1/2, -x-1/2, -z+3/2;                      | x= x+1, -y+1, z+1/2;           | xi= -y+1/2, -x+1/2, -z+2;                         |          |
| xii= y+1, x-1/2, z-1/4;                         | xiii= -y+1, x-1, -z+2;         | xiv= y+1/2, x-1, z+1/4;                           |          |
| xv= y+3/2, -x-1/2, -z+5/2;                      | xvi= -y+3/2, -x-3/2, -z+2;     | xvii= -x+1, y-1, z+1/2;                           |          |
| xviii= x+1, -y, z+1/2;                          | xix= -x+1, y+1, z-1/2;         | xx= -x-1, -y+2, z;                                |          |
| xxi= y-3/2, -x+1/2, -z+3/2;                     | xxii= -y+1/2, x+3/2, -z+3/2;   | xxiii= -x+1/2, -y-1/2, z-1/2;                     |          |
| xxiv= -x+1/2, y+1, -z+9/4;                      | xxv= y-3/2, x+3/2, -z+1;       | xxvi= -y+1/2, -x+1/2, -z+1;                       |          |
| xxvii= y, -x+1/2, z+1/4;                        | xxviii= -y, -x-1/2, z-1/4;     | xxix= -y-1, x+1/2, z-3/4;                         |          |
| xxx= y, -x+3/2, z-3/4;                          | xxxi= -x, -y+1/2, -z+9/4;      | xxxii= x-1, y+3/2, -z+9/4;                        |          |
| xxxiii= y+1, -x+1, -z+2;                        | xxxiv= y-1/2, -x+3/2, -z+3/2;  | xxxv= -y-1/2, x+1/2, -z+3/2;                      |          |
| xxxvi= -y-1/2, x-3/2, -z+5/2;                   | xxxvii= -x+1/2, -y-1/2, z+1/2; | xxxviii= -y-3/2, -x+3/2, -z+2;                    |          |
| xxxix= x-1, -y, z-1/2.                          |                                |   |          |

## ad. Vergleich synthetischer und natürlicher Magnussonit bei RT

Tabelle ad. 9: Bindungswinkel des natürlichen Magnussonits.

| Bindung         |   |     |   | Bindungswinkel [°] |            | Bindung           |   |     |   | Bindungswinkel [°] |             |
|-----------------|---|-----|---|--------------------|------------|-------------------|---|-----|---|--------------------|-------------|
| O3              | - | Mn1 | - | O3 <sup>1</sup>    | 124,92(19) | O1 <sup>2</sup>   | - | Mn4 | - | O1                 | 94,68(11)   |
| O3              | - | Mn1 | - | O2 <sup>2</sup>    | 94,60(11)  | OH <sup>11</sup>  | - | Mn4 | - | O1                 | 110,03(7)   |
| O3 <sup>1</sup> | - | Mn1 | - | O2 <sup>2</sup>    | 130,38(9)  | Mn4 <sup>2</sup>  | - | Mn4 | - | O1 <sup>12</sup>   | 69,97(7)    |
| O3              | - | Mn1 | - | O2 <sup>3</sup>    | 130,38(9)  | O1 <sup>10</sup>  | - | Mn4 | - | O1 <sup>12</sup>   | 94,68(11)   |
| O3 <sup>1</sup> | - | Mn1 | - | O2 <sup>3</sup>    | 94,60(11)  | O1 <sup>2</sup>   | - | Mn4 | - | O1 <sup>12</sup>   | 85,41(11)   |
| O2 <sup>2</sup> | - | Mn1 | - | O2 <sup>3</sup>    | 76,12(11)  | OH <sup>11</sup>  | - | Mn4 | - | O1 <sup>12</sup>   | 110,03(7)   |
| O3              | - | Mn1 | - | O1 <sup>3</sup>    | 79,02(8)   | As1 <sup>17</sup> | - | Cu1 | - | As1 <sup>21</sup>  | 85,366(8)   |
| O3 <sup>1</sup> | - | Mn1 | - | O1 <sup>3</sup>    | 95,98(8)   | As1 <sup>18</sup> | - | Cu1 | - | As1 <sup>21</sup>  | 94,634(8)   |
| O2 <sup>2</sup> | - | Mn1 | - | O1 <sup>3</sup>    | 122,52(8)  | As1 <sup>19</sup> | - | Cu1 | - | As1 <sup>21</sup>  | 85,366(8)   |
| O2 <sup>3</sup> | - | Mn1 | - | O1 <sup>3</sup>    | 67,01(7)   | As1 <sup>20</sup> | - | Cu1 | - | As1 <sup>21</sup>  | 94,634(8)   |
| O3              | - | Mn1 | - | O1 <sup>2</sup>    | 95,98(8)   | As1 <sup>17</sup> | - | Cu1 | - | As1 <sup>22</sup>  | 94,634(8)   |
| O3 <sup>1</sup> | - | Mn1 | - | O1 <sup>2</sup>    | 79,02(8)   | As1 <sup>18</sup> | - | Cu1 | - | As1 <sup>22</sup>  | 85,366(8)   |
| O2 <sup>2</sup> | - | Mn1 | - | O1 <sup>2</sup>    | 67,01(7)   | As1 <sup>19</sup> | - | Cu1 | - | As1 <sup>22</sup>  | 94,634(8)   |
| O2 <sup>3</sup> | - | Mn1 | - | O1 <sup>2</sup>    | 122,52(8)  | As1 <sup>20</sup> | - | Cu1 | - | As1 <sup>22</sup>  | 85,366(8)   |
| O1 <sup>3</sup> | - | Mn1 | - | O1 <sup>2</sup>    | 169,29(11) | As1 <sup>21</sup> | - | Cu1 | - | As1 <sup>22</sup>  | 180,000(17) |
| O2 <sup>4</sup> | - | Mn2 | - | O2                 | 80,08(13)  | As1 <sup>17</sup> | - | Cu1 | - | As1 <sup>18</sup>  | 180,000(12) |
| O2 <sup>4</sup> | - | Mn2 | - | O1 <sup>5</sup>    | 99,57(8)   | As1 <sup>17</sup> | - | Cu1 | - | As1 <sup>19</sup>  | 94,634(8)   |
| O2              | - | Mn2 | - | O1 <sup>5</sup>    | 173,20(9)  | As1 <sup>18</sup> | - | Cu1 | - | As1 <sup>19</sup>  | 85,366(8)   |
| O2 <sup>4</sup> | - | Mn2 | - | O1 <sup>6</sup>    | 173,20(9)  | As1 <sup>17</sup> | - | Cu1 | - | As1 <sup>20</sup>  | 85,366(8)   |
| O2              | - | Mn2 | - | O1 <sup>6</sup>    | 99,57(8)   | As1 <sup>18</sup> | - | Cu1 | - | As1 <sup>20</sup>  | 94,634(8)   |
| O1 <sup>5</sup> | - | Mn2 | - | O1 <sup>6</sup>    | 81,59(11)  | As1 <sup>19</sup> | - | Cu1 | - | As1 <sup>20</sup>  | 180,000(12) |
| O2 <sup>4</sup> | - | Mn2 | - | O3 <sup>7</sup>    | 107,67(9)  | O3                | - | As1 | - | O1                 | 105,84(11)  |
| O2              | - | Mn2 | - | O3 <sup>7</sup>    | 79,91(10)  | O3                | - | As1 | - | O2                 | 95,58(13)   |
| O1 <sup>5</sup> | - | Mn2 | - | O3 <sup>7</sup>    | 93,80(10)  | O1                | - | As1 | - | O2                 | 93,00(11)   |
| O1 <sup>6</sup> | - | Mn2 | - | O3 <sup>7</sup>    | 78,86(8)   | O3                | - | As1 | - | Cu1 <sup>13</sup>  | 119,93(9)   |
| O2 <sup>4</sup> | - | Mn2 | - | O3 <sup>8</sup>    | 79,91(10)  | O1                | - | As1 | - | Cu1 <sup>13</sup>  | 120,63(7)   |
| O2              | - | Mn2 | - | O3 <sup>8</sup>    | 107,67(9)  | As1               | - | O1  | - | Mn1 <sup>2</sup>   | 97,51(9)    |
| O1 <sup>5</sup> | - | Mn2 | - | O3 <sup>8</sup>    | 78,86(8)   | Mn4 <sup>2</sup>  | - | O1  | - | Mn1 <sup>2</sup>   | 121,20(11)  |
| O1 <sup>6</sup> | - | Mn2 | - | O3 <sup>8</sup>    | 93,80(10)  | Mn4               | - | O1  | - | Mn1 <sup>2</sup>   | 102,35(10)  |
| O3 <sup>7</sup> | - | Mn2 | - | O3 <sup>8</sup>    | 170,38(16) | Mn2 <sup>8</sup>  | - | O1  | - | Mn1 <sup>2</sup>   | 94,78(8)    |

|                  |   |     |   |                   |            |                  |   |     |   |                   |            |
|------------------|---|-----|---|-------------------|------------|------------------|---|-----|---|-------------------|------------|
| O2               | - | Mn3 | - | O2 <sup>7</sup>   | 102,40(5)  | As1              | - | O2  | - | Mn2               | 126,46(12) |
| O2               | - | Mn3 | - | O2 <sup>9</sup>   | 102,40(5)  | As1              | - | O2  | - | Mn3               | 109,21(11) |
| O2 <sup>7</sup>  | - | Mn3 | - | O2 <sup>9</sup>   | 124,79(11) | Mn2              | - | O2  | - | Mn3               | 114,73(10) |
| O2               | - | Mn3 | - | O2 <sup>2</sup>   | 124,79(11) | As1              | - | O2  | - | Mn1 <sup>2</sup>  | 102,28(10) |
| O2 <sup>7</sup>  | - | Mn3 | - | O2 <sup>2</sup>   | 102,40(5)  | Mn2              | - | O2  | - | Mn1 <sup>2</sup>  | 101,90(9)  |
| O2 <sup>9</sup>  | - | Mn3 | - | O2 <sup>2</sup>   | 102,40(5)  | Mn3              | - | O2  | - | Mn1 <sup>2</sup>  | 96,13(9)   |
| O1 <sup>10</sup> | - | Mn4 | - | O1 <sup>2</sup>   | 179,75(17) | As1              | - | O3  | - | Mn1               | 142,65(14) |
| O1               | - | Mn4 | - | O1 <sup>12</sup>  | 139,95(15) | As1              | - | O3  | - | Mn2 <sup>6</sup>  | 115,82(12) |
| O1 <sup>10</sup> | - | Mn4 | - | OH <sup>11</sup>  | 89,87(8)   | Mn1              | - | O3  | - | Mn2 <sup>6</sup>  | 101,52(9)  |
| O1 <sup>2</sup>  | - | Mn4 | - | OH <sup>11</sup>  | 89,87(8)   | OH               | - | Cl1 | - | OH <sup>14</sup>  | 120,000(5) |
| O11 <sup>0</sup> | - | Mn4 | - | O1                | 85,41(11)  | OH               | - | Cl1 | - | OH <sup>11</sup>  | 120,000(5) |
| O2               | - | As1 | - | Cu1 <sup>13</sup> | 116,13(8)  | OH <sup>14</sup> | - | Cl1 | - | OH <sup>11</sup>  | 120,000(4) |
| As1              | - | O1  | - | Mn4 <sup>2</sup>  | 123,42(12) | Cl1              | - | OH  | - | OH <sup>14</sup>  | 30,001(2)  |
| As1              | - | O1  | - | Mn4               | 138,85(12) | Cl1              | - | OH  | - | OH <sup>11</sup>  | 30,001(1)  |
| Mn4 <sup>2</sup> | - | O1  | - | Mn4               | 19,90(9)   | OH <sup>14</sup> | - | OH  | - | OH <sup>11</sup>  | 60,003(1)  |
| As1              | - | O1  | - | Mn2 <sup>8</sup>  | 120,22(11) | Cl1              | - | OH  | - | Mn4 <sup>14</sup> | 180,0(19)  |
| Mn4 <sup>2</sup> | - | O1  | - | Mn2 <sup>8</sup>  | 97,54(8)   | OH <sup>14</sup> | - | OH  | - | Mn4 <sup>14</sup> | 149,999(2) |
| Mn4              | - | O1  | - | Mn2 <sup>8</sup>  | 93,73(8)   | OH <sup>11</sup> | - | OH  | - | Mn4 <sup>14</sup> | 149,999(3) |

