

Erwin Weiss, Hansgeorg Hensel und Heinrich Kühr

Röntgenographische und kernmagnetische Breitlinienresonanz-Untersuchung der Lithiumhalogenid-monohydrate

Aus dem Institut für Anorganische Chemie der Universität Hamburg

(Eingegangen am 7. August 1968)

Die aus Pulverdiagrammen bestimmten Strukturen der Lithiumhalogenid-monohydrate sind trotz der verschiedenen Kristallsysteme sehr ähnlich.

Grundstruktur ist die kubische Zelle von $\beta\text{-LiJ}\cdot\text{H}_2\text{O}$ ($a = 4.29_6 \text{ \AA}$) bzw. der oberhalb 33° vorliegenden Modifikation von $\beta\text{-LiBr}\cdot\text{H}_2\text{O}$ ($a = 4.02_7 \text{ \AA}$). In dieser bilden die Halogenid-Ionen ein primitives Gitter (0, 0, 0) und schließen die rotierenden Wassermoleküle in ihrem Zentrum ($\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2}$) ein. Die Lithium-Ionen besetzen statistisch ein Drittel der Lagen in den Flächenmitten (0, $\frac{1}{2}, \frac{1}{2}$; $\frac{1}{2}, 0, \frac{1}{2}$; $\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, 0$).

Hiervon leiten sich die Strukturen der (α -)Tieftemperaturmodifikation von $\text{LiBr}\cdot\text{H}_2\text{O}$ (rhom-bisch: $a = 7.97_4$, $b = 4.05_4$, $c = 4.01_6 \text{ \AA}$) durch Aneinanderfügen zweier und die von $\alpha\text{-LiCl}\cdot\text{H}_2\text{O}$ (tetragonal: $a = 7.66_9$, $c = 7.74_2 \text{ \AA}$) durch Aneinanderfügen von acht der-artiger Zellen unter geringfügigen Verschiebungen der Halogenid- und Lithiumlagen ab. Ursache dieser Strukturänderungen ist die zunehmende Fixierung der Wassermoleküle infolge des ihnen zur Verfügung stehenden verringerten Raums.

Kernmagnetische Breitlinienresonanz-Untersuchungen bestätigen die Fixierung der Wasser-moleküle in den α -Modifikationen und den bereits bekannten Umwandlungspunkt von $\text{LiBr}\cdot\text{H}_2\text{O}$. Darüber hinaus konnte die Existenz von $\alpha\text{-LiJ}\cdot\text{H}_2\text{O}$ und $\beta\text{-LiCl}\cdot\text{H}_2\text{O}$ bewiesen, und ihre Umwandlungspunkte konnten festgelegt werden.

Von den Strukturen der Lithiumhalogenid-monohydrate, $\text{LiX}\cdot\text{H}_2\text{O}$ ($\text{X} = \text{Cl}$, Br , J), ist bisher nur diejenige des Jodids bekannt¹⁾. Sie ist vom Perowskit-Typ, wobei die Jodid-Ionen ein einfaches kubisches Gitter bilden, in dessen Hohlräume die Wassermoleküle und Lithium-Ionen eingebaut sind.

Nach Kessis²⁾ soll beim Lithiumbromid-monohydrat oberhalb 33° eine kubische β -Modifikation und unterhalb des Umwandlungspunktes eine tetragonale α -Modi-

¹⁾ E. Weiss, Z. anorg. allg. Chem. **341**, 203 (1965).

²⁾ J.-J. Kessis, Bull. Soc. chim. France **32**, 48 (1965).

fikation vorliegen. Dagegen kennt man beim Lithiumchlorid-monohydrat nur eine tetragonale Modifikation, für die verschiedene Gitterkonstanten mit einer³⁾, zwei⁴⁾ bzw. acht²⁾ Formeleinheiten in der Elementarzelle vorgeschlagen wurden.

Ziel der vorliegenden Untersuchungen war es, die Strukturen dieser Verbindungen aus ihren Pulverdiagrammen abzuleiten und damit auch die hinsichtlich der Gitterkonstanten bestehenden Unklarheiten zu beseitigen.

Darstellung der Präparate und Röntgenmessungen

$\text{LiBr} \cdot \text{H}_2\text{O}$ wurde aus einer bei 120° gesättigten wäßrigen Lösung durch langsames Abkühlen auf 70° auskristallisiert, bei ca. 90° abfiltriert und während mehrerer Stunden bei 20°/10⁻³ Torr getrocknet.

$\text{LiCl} \cdot \text{H}_2\text{O}$ wurde analog durch Kristallisation zwischen 90 und 40° erhalten und ebenfalls bei 20°/10⁻³ Torr getrocknet.

Analysen und röntgenographische Untersuchungen bestätigten, daß die Präparate keine höher oder niedriger hydratisierten Phasen enthielten.

Die stark hygroskopischen Präparate wurden in einem mit einer Kunststoff-Folie verschlossenen Präparatehalter⁵⁾ mit Hilfe eines Zählrohr-Goniometers und unter Verwendung von Cu-K_α-Strahlung ($\lambda = 1,5418 \text{ \AA}$) vermessen. Bei der Untersuchung der Hochtemperaturmodifikation von $\text{LiBr} \cdot \text{H}_2\text{O}$ wurde der Präparatehalter durch eine elektrische Heizung auf 36° erwärmt.

Alle untersuchten Substanzen ergaben Diagramme mit scharfen Linien bis zu Reflexionswinkeln 2Θ ca. 150°, wobei oberhalb 40° i. a. eine $K_{\alpha 1}/K_{\alpha 2}$ -Aufspaltung beobachtet und dann mit dem Wert $\lambda = 1,5405 \text{ \AA}$ für die $K_{\alpha 1}$ -Linien gerechnet wurde. Die Gitterkonstanten wurden über die Summe der kleinsten Fehlerquadrate von $\sin^2\Theta_{\text{beob.}} - \sin^2\Theta_{\text{ber.}}$ mit einem hierfür geschriebenen ALGOL-Rechenprogramm⁶⁾ festgelegt.

Struktur von $\beta\text{-LiBr} \cdot \text{H}_2\text{O}$

Die bereits von *Kessis*²⁾ gefundene kubische Indizierung ($a = 3,99 \text{ \AA}$) konnte bestätigt und die genauere Gitterkonstante $a = 4,027 \pm 0,002 \text{ \AA}$ abgeleitet werden. Da dieser Wert dem doppelten Ionenradius des Halogenid-Ions entspricht, war eine dem $\text{LiI} \cdot \text{H}_2\text{O}$ analoge Struktur mit einer Formeleinheit in der Elementarzelle zu erwarten. Es wurde auch hier die höchstsymmetrische Raumgruppe $\text{Pm}\bar{3}\text{m} - \text{O}_h^1$ mit folgender Besetzung gewählt (vgl. Abbild. 1 und Tab. 1):

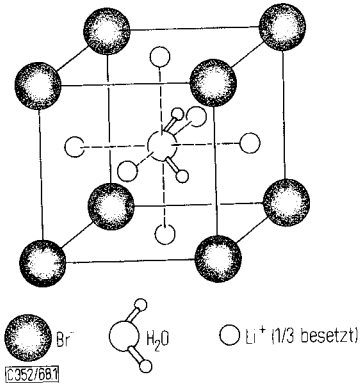
³⁾ X-Ray Powder Data File (Nr. 1–1052), American Society for Testing Materials.

⁴⁾ *S. B. Hendricks*, Z. Kristallogr. **66**, 297 (1928); *R. Rotter*, Věstník ústředního Ústavu geologického **26**, 213 (1951), C. A. **47**, 10946 a (1953).

⁵⁾ *E. Weiss* und *W. Büchner*, Z. anorg. allg. Chem. **330**, 251 (1964).

⁶⁾ Alle Rechnungen erfolgten auf der Telefunken Tr 4-Rechenanlage der Universität Hamburg; Einzelheiten zum Verfeinerungsprogramm für Gitterkonstanten bei *H. Hensel*, Staatsexamensarbeit, Univ. Hamburg 1968.

Br⁻ in (0, 0, 0); H₂O (Schwerpunkt) in (1/2, 1/2, 1/2);
 Li⁺ in (0, 1/2, 1/2), (1/2, 0, 1/2), (0, 1/2, 1/2) (nur zu einem Drittel in statistisch ungeordneter Weise besetzt).



Abbild. 1. Struktur von β-LiBr · H₂O (kubisch)

Dieser Strukturvorschlag konnte durch Intensitätsrechnungen^{7,8)} bestätigt werden mit einem Zuverlässigkeitsindex

$$R = \frac{\sum(|I_{\text{beob.}} - I_{\text{ber.}}|)}{\sum I_{\text{beob.}}} = 0.067$$

Tab. 1. Netzebenenabstände *d* (Å) und Intensitäten von β-LiBr · H₂O (kubisch)

hkl	<i>d</i> _{beob.}	<i>d</i> _{ber.}	<i>I</i> _{ber.}	<i>I</i> _{beob.}	hkl	<i>d</i> _{beob.}	<i>d</i> _{ber.}	<i>I</i> _{ber.}	<i>I</i> _{beob.}
100	4.036	4.0270	51.09	46.9	400	1.0071	1.0067	0.62	0.6
110	2.8542	2.8475	96.21	100	410	0.9770	0.9767	1.15	2.30
111	2.3276	2.3250	17.00	21.5	322	0.9770	0.9767	1.15	
200	2.0158	2.0135	15.85	14.6	330	0.9495	0.9492	0.88	2.64
210	1.8024	1.8009	16.43	16.8	411	0.9495	0.9492	1.76	
211	1.6453	1.6440	23.14	24.0	331	0.9241	0.9239	1.14	1.0
220	1.4246	1.4238	6.75	7.6	420	0.9007	0.9005	1.71	1.6
300	1.3431	1.3424	1.18	6.1	421	0.8789	0.8788	1.76	1.7
221	1.3431	1.3424	4.74		5.92	332	0.8587	0.8586	1.39
310	1.2742	1.2734	6.68	6.6	422	0.8220	0.8220	1.67	1.6
311	1.2151	1.2142	3.57	3.1	500	0.8053	0.8054	0.24	1.22
222	1.1634	1.1625	1.62	1.3	430	0.8053	0.8054	0.98	
320	1.1177	1.1169	2.01	2.1	510	0.7896	0.7898	1.95	5.85
321	1.0768	1.0763	5.81	5.8	431	0.7896	0.7898	3.90	

Struktur von α-LiBr · H₂O

Nach Kessis²⁾ soll sich die kubische β-Modifikation beim Abkühlen unter 33° in eine tetragonale α-Modifikation mit den Gitterkonstanten *a* = 3.95 und *b* = 8.04 Å umwandeln, die Umwandlung jedoch unvollkommen sein, so daß bei Raumtemperatur beide Formen nebeneinander vorliegen.

Das bei Raumtemperatur aufgenommene Diagramm ließ sich jedoch unter diesen Annahmen nicht befriedigend indizieren, selbst dann nicht, wenn für die Gitterkonstante *a* mit dem doppelten Wert gerechnet wurde. Eine genauere Untersuchung ergab,

⁷⁾ Alle Atomformfaktoren aus Intern. Tables for X-Ray Crystallography, The Kynoch Press [Birmingham] 1962. Die Streukurve der Wassermolekel wurde durch die Werte von O⁻ berücksichtigt.

⁸⁾ Unter Annahme eines durchschnittlichen isotropen Temperaturfaktors, dessen Koeffizient sich zu $2\bar{B} = 7.7 \text{ \AA}^2$ ergab.

daß unterhalb 33° nicht zwei Modifikationen nebeneinander vorliegen, sondern daß das α -LiBr·H₂O *rhombisch* kristallisiert. Mit den über die Summe der kleinsten Fehlerquadrate verfeinerten Gitterkonstanten

$$a = 7.974 \pm 0.005, b = 4.054 \pm 0.003, c = 4.016 \pm 0.003 \text{ \AA}$$

lassen sich alle beobachteten Beugungslinien erklären. Die so festgelegte Elementarzelle enthält zwei Formeleinheiten und ergibt einen im Vergleich zur Hochtemperaturmodifikation nur wenig größeren Dichtewert:

$$\begin{aligned} \text{röntgenogr. Dichte } \alpha\text{-LiBr}\cdot\text{H}_2\text{O}: & 2.683 \pm 0.006 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3} (18^\circ) \\ \beta\text{-LiBr}\cdot\text{H}_2\text{O}: & 2.666 \pm 0.006 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3} (36^\circ). \end{aligned}$$

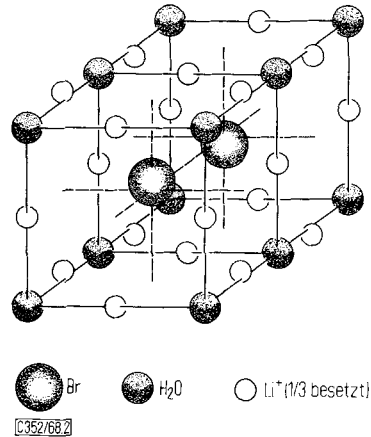
Entsprechend den gefundenen Auslöschungen von Reflexen $hk0$ im Falle von $h = 2n + 1$ sind die Raumgruppen $P2_1ma$, $Pm2a$ und $Pmma$ möglich. Eine eingehende Untersuchung und Intensitätsrechnungen zeigten, daß die Raumgruppe $Pmma\text{-}D_{2h}^{5,11}$ mit folgender Besetzung vorliegt:

- 2 Br⁻ in $(1/4, 1/2, z)$ und $(3/4, 1/2, \bar{z})$;
- 2 H₂O (Schwerpunkte) in $(0, 0, 0)$ und $(1/2, 0, 0)$;
- 2 Li⁺ in $(0, 1/2, 0)$; $(1/2, 1/2, 0)$; $(0, 0, 1/2)$; $(1/2, 0, 1/2)$; $(1/4, 0, z)$; $(3/4, 0, \bar{z})$ (zu einem Drittel in statistisch ungeordneter Weise besetzt).

Die Festlegung der z -Parameter erfolgte mit Hilfe eines ALGOL-Rechenprogramms von Visser^{9,10} nach der Methode von Bhuiya und Stanley¹¹).

Während sich der z -Parameter der Br⁻-Ionen relativ genau (0.450 ± 0.001) festlegen ließ, ist der z_{Li^+} -Wert (0.950) mit einem größeren Fehler behaftet. R ergab sich zu 0.10_3 mit $2\bar{B} = 3.6 \text{ \AA}^2$.

Abbild. 2 zeigt die Struktur von α -LiBr·H₂O und Tab. 2 die gemessenen und berechneten Netzebenenabstände und Intensitäten.



Abbild. 2. Struktur von α -LiBr·H₂O (rhombisch)

⁹) Wir danken Herrn Dr. J. W. Visser, Delft, für die Überlassung dieses Programms.

¹⁰) Atomformfaktoren für Br⁻, Li⁺ und O⁻ nach F. H. Moore, Acta crystallogr. [Copenhagen] **16**, 1169 (1963).

¹¹) A. K. Bhuiya und E. Stanley, Acta crystallogr. [Copenhagen] **16**, 981 (1963).

Tab. 2. Netzebenenabstände d (Å) und Intensitäten von α -LiBr \cdot H₂O (rhombisch)

hkl	$d_{ber.}$	$d_{beob.}$	$I_{ber.}$	$I_{beob.}$	hkl	$d_{ber.}$	$d_{beob.}$	$I_{ber.}$	$I_{beob.}$
010	4.0540	4.064	17.60		522	1.0632	1.0636	0.41	
001	4.0160	4.026	15.41	50.61	711	1.0580	—	0.11	0.4
200	3.9870	3.997	17.60		332	1.0330	1.0333	0.34	
101	3.5868	3.596	4.15	4.0	323	1.0298	1.0303	0.65	0.99
011	2.8531	2.8578	30.51		503	1.0253	1.0256	0.32	0.2
210	2.8426	2.8480	33.23	94.36	040	1.0135	1.0139	0.34	0.2
201	2.8294	2.8366	30.62		004	1.0040	—	0.05	0
111	2.6863	2.6921	3.84	4.2	531	0.9986	—	0.09	0
211	2.3202	2.3238	15.80	14.3	800	0.9968	0.9968	0.32	
301	2.2165	2.2189	0.94	0.9	104	0.9961	0.9959	0.44	
020	2.0270	2.0286	5.92	5.2	513	0.9940	0.9942	0.63	1.56
002	2.0080	2.0098	4.07	4.0	702	0.9908	0.9913	0.17	
400	1.9935	1.9947	5.56	4.5	041	0.9827	0.9826	0.29	0.62
102	1.9472	1.9481	2.35	3.64	240	0.9823	0.9823	0.33	0.4
311	1.9448	1.9458	1.30		432	0.9772	0.9773	0.39	
021	1.8096	1.8097	2.80		141	0.9753	—	0.08	
220	1.8069	1.8077	3.17		014	0.9746	—	0.01	
012	1.7994	1.8007	1.86	15.61	423	0.9745	0.9748	0.18	1.06
202	1.7934	1.7951	1.81	18.6	204	0.9736	—	0.01	
410	1.7889	1.7895	3.17		622	0.9724	0.9725	0.38	
401	1.7856	1.7866	2.80		810	0.9679	0.9682	0.31	
121	1.7647	1.7656	0.83	0.9	801	0.9674	0.9675	0.28	1.34
112	1.7552	1.7562	2.93	2.9	114	0.9674	—	0.75	1.1
221	1.6478	1.6483	8.39		721	0.9641	—	0.08	0
212	1.6401	1.6412	6.41	23.16	712	0.9625	0.9628	0.28	0.3
411	1.6341	1.6348	8.36		241	0.9541	0.9543	0.93	0.8
302	1.6022	1.6032	1.12	1.2	033	0.9510	—	0.19	0
321	1.4958	1.4964	0.43	0.3	630	0.9475	0.9474	0.50	
312	1.4901	1.4906	1.53	1.5	214	0.9467	—	0.15	
501	1.4822	1.4788	0.21	0.4	133	0.9443	0.9446	0.55	2.69
022	1.4265	1.4271	2.02		603	0.9431	—	0.20	2.5
420	1.4213	1.4219	2.86	6.89	811	0.9410	0.9411	0.91	
402	1.4147	1.4156	2.02		304	0.9392	—	0.38	
122	1.4043	1.4048	1.30	1.4	233	0.9251	0.9253	0.20	0.2
511	1.3921	1.3927	0.35	0.3	631	0.9222	0.9223	0.60	
030	1.3513	1.3510	0.53	0.4	341	0.9217	—	0.07	0.88
222	1.3432	1.3432	1.20		613	0.9186	0.9187	0.20	0.6
421	1.3399	1.3401	1.82		532	0.9172	0.9174	0.26	
003	1.3388	—	0.14	4.90	314	0.9150	0.9150	0.67	1.42
412	1.3357	1.3364	1.23	4.2	523	0.9149	—	0.49	1.1
600	1.3290	1.3297	0.51		042	0.9048	0.9049	0.37	
103	1.3202	1.3209	0.87	0.8	440	0.9035	0.9034	0.53	0.89
031	1.2808	1.2811	1.41	2.94	024	0.8997	—	0.08	0.7
230	1.2798	1.2802	1.54	2.9	142	0.8990	0.8990	0.27	
013	1.2712	1.2718	0.58		404	0.8967	—	0.08	
203	1.2690	1.2692	0.61		333	0.8954	0.8954	0.51	2.82
131	1.2646	—	0.23		820	0.8945	—	0.52	2.2
610	1.2629	1.2627	1.49	7.16	124	0.8940	0.8942	0.71	
601	1.2617	1.2617	1.36	7.7	802	0.8928	0.8930	0.36	
322	1.2570	1.2574	0.85		722	0.8902	0.8905	0.27	
113	1.2553	1.2558	1.60		242	0.8824	0.8823	0.33	0.83
502	1.2488	1.2490	0.42		441	0.8814	0.8814	0.49	0.7
231	1.2194	1.2198	1.49	1.4	224	0.8776	—	0.02	0
213	1.2111	1.2117	0.48		414	0.8756	—	0.02	0
611	1.2047	1.2052	1.45	1.93	821	0.8731	0.8730	0.49	0.7
521	1.1965	—	0.17		812	0.8719	0.8721	0.34	0.83
303	1.1956	1.1963	0.57	1.34	703	0.8676	0.8677	0.24	0.3
512	1.1935	1.1942	0.60	1.1	901	0.8652	—	0.03	0
422	1.1601	1.1608	1.60	1.76	433	0.8584	0.8583	0.35	
331	1.1538	—	0.16	1.6	632	0.8569	0.8567	0.63	
313	1.1468	1.1475	1.04	0.9	342	0.8565	—	0.27	
032	1.1211	1.1215	0.30		623	0.8551	0.8549	0.37	
430	1.1186	1.1190	0.50		324	0.8522	0.8520	0.71	3.27
023	1.1171	—	0.14		731	0.8512	—	0.07	3.5
620	1.1114	1.1118	0.50	3.21	504	0.8497	0.8496	0.35	
403	1.1113	1.1113	0.14	3.3	713	0.8483	0.8480	0.51	
132	1.1102	1.1099	0.46		911	0.8462	—	0.07	0
602	1.1083	1.1090	0.30		541	0.8366	—	0.07	0
123	1.1063	1.1070	0.88		514	0.8316	0.8313	0.70	0.5
701	1.0959	—	0.06	0	442	0.8239	0.8236	0.79	0.6
232	1.0793	1.0795	1.03		424	0.8200	0.8198	0.19	0.1
431	1.0775	1.0777	1.36		822	0.8171	0.8172	0.82	
223	1.0756	1.0760	0.60	5.95	533	0.8168	0.8166	0.58	1.40
413	1.0718	1.0717	0.58	5.6	050	0.8108	—	0.17	
621	1.0712	1.0717	1.36		902	0.8106	0.8106	0.16	0.33
612	1.0690	1.0694	1.03		043	0.8080	0.8079	0.10	0.2

Tab. 2 (Fortsetzung)

hkl	$d_{\text{ber.}}$	$d_{\text{beob.}}$	$I_{\text{ber.}}$	$I_{\text{beob.}}$	hkl	$d_{\text{ber.}}$	$d_{\text{beob.}}$	$I_{\text{ber.}}$	$I_{\text{beob.}}$
034	0.8059	—	0.02	3.74 3.0	921	0.7958	—	0.09	0
640	0.8057	0.8057	0.35		912	0.7949	—	0.36	1.60
143	0.8039	0.8036	0.59		051	0.7948	0.7944	0.59	
005	0.8032	—	0.00		250	0.7945		0.65	
830	0.8022	—	0.35		243	0.7919	0.7917	0.55	0.66
134	0.8018	0.8016	0.81		151	0.7909	—	0.11	
604	0.8011	—	0.01		641	0.7902	0.7898	1.29	1.50
803	0.7995	0.7993	0.10		234	0.7899	0.7895	0.21	
105	0.7992	0.7990	0.45						
732	0.7990		0.31						
723	0.7976	0.7974	0.59						
10.00	0.7974		0.17						

Struktur von $\text{LiCl} \cdot \text{H}_2\text{O}$

$\text{LiCl} \cdot \text{H}_2\text{O}$ kristallisiert tetragonal mit acht Formeleinheiten in der Elementarzelle, wie bereits von *Kessiss*²⁾ gefunden wurde. Die verbesserten Gitterkonstanten sind

$a = 7.669 \pm 0.004$ und $c = 7.74_2 \pm 0.004$ Å; $c/a = 1.01_0 \pm 0.001$; Röntgengichte $1.76_2 \pm 0.002$ g · cm⁻³.

Aus den Auslöschungen der Reflexe $hk0$ für $h + k = 2n + 1$ und hhl für $l = 2n + 1$ ergibt sich die Raumgruppe $P4_2/nmc - D_{4h}^{15}$.

Eine eingehendere Diskussion und Intensitätsrechnungen führten zu folgenden Punktlagenbesetzungen:

8 H_2O in (f)⁷⁾ $(x, x, 0)$ usw. mit x ca. 0.25

4 Cl^- in (d) $(0, \frac{1}{2}, z)$ usw. mit z ca. 0.25

4 Cl^- in (c) $(0, 0, z)$ usw. mit z ca. 0.25

8 Li^+ in (e) $(\frac{1}{4}, \frac{1}{4}, \frac{1}{4})$ usw.

oder

8 Li^+ in (g) $(0, x, z)$ usw. mit x ca. 0.25, z ca. 0.5

oder

8 Li^+ in (g) $(0, x, z)$ usw. mit x ca. 0.25, z ca. 0

Die Verfeinerung der Cl^- - und H_2O -Lagen erfolgte wiederum nach dem Verfahren von *Bhuiya* und *Stanley*¹¹⁾.

An Hand der beobachteten Intensitäten konnte nicht festgestellt werden, wie die möglichen Lithium-Lagen besetzt sind. Daher wurde in Analogie zu den anderen Monohydraten ebenfalls eine Besetzungswahrscheinlichkeit von $\frac{1}{3}$ angenommen. Bei den abschließenden Rechenzyklen wurden die Koordinaten der beiden letzten Lithium-Lagen nach sterischen und elektrostatischen Gesichtspunkten mitgeführt.

Der Zuverlässigkeitsindex erreichte bei $R = 0.12$ ein Minimum ($2\bar{B} = 3.95$ Å²) mit folgenden Parameterwerten:

Li^+ ($\frac{1}{3}$ besetzt): $(\frac{1}{4}, \frac{1}{4}, \frac{1}{4})$; $(0, 0.260, 0.483)$; $(0, 0.241, 0.984)$;

Cl^- : $(0, \frac{1}{2}, 0.215)$; $(0, 0, 0.231)$;

H_2O : $(0.254, 0.254, 0)$

Tab. 3. Netzebenenabstände und Intensitäten von LiCl · H₂O

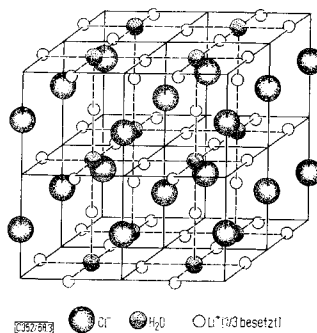
hkl	<i>d</i> _{ber.}	<i>d</i> _{beob.}	<i>I</i> _{ber.}	<i>I</i> _{beob.}	hkl	<i>d</i> _{ber.}	<i>d</i> _{beob.}	<i>I</i> _{ber.}	<i>I</i> _{beob.}
011	5.4484	5.475	0.66	0.5	116	1.2553	—	0.09	0
110	5.4229	—	0.00	0	235	1.2519	—	0.16	0
002	3.8710	3.873	4.57	16.61	253	1.2469	—	0.04	0
020	3.8345	3.837	12.04		352	1.2453	—	0.00	0
012	3.4557	3.461	3.18	2.8	161	1.2444	—	0.01	0
021	3.4362	—	0.00	0	026	1.2230	1.2237	0.79	1.1
112	3.1507	—	0.08	0	062	1.2137	1.2131	1.79	
121	3.1358	3.124	0.62	0.9	260	1.2126	—	1.99	6.4
022	2.7242	2.7264	64.31	99.46	126	1.2077	—	0.61	
220	2.7114	2.7133	35.15		100	045	1.2046	—	0.00
122	2.5671	2.5665	2.75	3.4	344	1.2021	1.2032	0.38	5.08
013	2.4459	2.4467	0.79	2.0	054	1.2021	—	0.19	
031	2.4274	2.4263	0.17	0.17	162	1.1988	—	0.12	5.08
130	2.4252	—	0.00		0	261	1.1980	—	
131	2.3143	—	0.00	0	145	1.1900	—	0.16	0
222	2.2208	2.2212	6.18	5.0	154	1.1876	—	0.03	
023	2.1410	—	0.00	0.56	451	1.1836	—	0.00	0
032	2.1332	2.1382	0.56		2.3	353	1.1718	—	
123	2.0621	2.0549	0.61	0.64	226	1.1652	—	0.08	0
132	2.0552	—	0.03		0.7	262	1.1571	1.1576	
231	2.0510	—	0.01	0	036	1.1519	—	0.20	0
004	1.9355	1.9360	4.17	4.6	245	1.1493	—	0.00	
040	1.9173	1.9167	11.11	10.9	254	1.1471	—	0.25	0
014	1.8767	1.8769	1.30	1.6	063	1.1454	—	0.00	
232	1.8641	1.8653	0.78	1.3	452	1.1442	—	0.08	0
041	1.8610	—	0.00	0	136	1.1392	—	0.12	
114	1.8229	—	0.11	0	163	1.1328	—	0.05	0
033	1.8162	—	0.16	0	361	1.1310	—	0.00	
141	1.8086	—	0.04	0	444	1.1104	1.1106	1.25	1.2
330	1.8076	—	0.00	0	236	1.1032	1.1037	0.42	
133	1.7673	—	0.00	0	263	1.0975	—	0.00	0
024	1.7279	1.7278	0.41	0.5	362	1.0964	—	0.08	
042	1.7181	1.7158	1.10	2.50	017	1.0947	—	0.11	0
240	1.7149		1.40		3.0	345	1.0897	—	
124	1.6856	1.6860	1.30	1.70	055	1.0897	—	0.05	0
142	1.6765	1.6777	0.40		1.2	354	1.0879	—	
241	1.6743	—	0.000	0	453	1.0864	—	0.06	0
233	1.6414	1.6421	0.41	0.4	071	1.0848	—	0.01	
332	1.6379	—	0.00	0	550	1.0846	—	0.00	0
224	1.5753	1.5757	4.75	5.3	170	1.0846	—	0.00	
242	1.5679	1.5681	12.17	13.3	155	1.0789	—	0.00	0
034	1.5431	1.5440	0.55	0.7	171	1.0741	—	0.00	
043	1.5390	—	0.00	0	046	1.0705	—	0.01	0
015	1.5178	—	0.25	0	064	1.0666	—	0.11	
134	1.5128	—	0.10	0	460	1.0635	1.0643	0.28	0.57
143	1.5089	—	0.20	0	027	1.0627	—	0.00	
341	1.5046	1.5043	0.04	0.24	146	1.0602	1.0607	0.29	0.57
051	1.5046		0.00		0.3	164	1.0564	—	
150	1.5040	—	0.00	0	072	1.0542	—	0.03	0
151	1.4764	—	0.00	0	461	1.0536	—	0.00	
025	1.4358	—	0.00	0	127	1.0526	—	0.18	0
234	1.4315	1.4324	0.63	0.4	336	1.0502	—	0.04	
243	1.4283	—	0.00	0	255	1.0482	—	0.15	0
342	1.4260	1.4269	0.19	0.29	363	1.0453	—	0.06	
052	1.4260		0.10		0.4	552	1.0444	—	0.00
125	1.4113	—	0.38	0.46	172	1.0444	—	0.00	0
152	1.4019	1.4105	0.00		0.2	271	1.0438	—	
251	1.4006	—	0.07	0.77	246	1.0311	1.0313	0.76	4.21
044	1.3621	1.3622	3.24		2.8	264	1.0276	1.0273	
440	1.3557	1.3561	2.23	2.5	462	1.0255	1.0257	1.85	4.21
144	1.3411	1.3411	0.59	1.0	454	1.0185	1.0188	0.21	
252	1.3366		0.18		0.2	272	1.0165	—	0.06
035	1.3244	—	0.15	0	037	1.0151	—	0.08	0
334	1.3211	—	0.03	0	073	1.0085	—	0.01	
343	1.3185	1.3174	0.08	0.15	370	1.0070	—	0.00	0
053	1.3185		0.07		0.2	137	1.0063	—	
350	1.3152	—	0.00	0	355	1.0024	—	0.00	0
135	1.3051	—	0.00	0	173	0.9999	—	0.00	
153	1.2995	—	0.00	0	371	0.9986	—	0.00	0
351	1.2967	—	0.00	0	346	0.9874	0.9877	0.24	
006	1.2903	—	0.00	0	056	0.9874		1.12	0.12
244	1.2835	1.2839	0.33	0.96	065	0.9857	—	0.00	0
442	1.2795	1.2803	0.39		0.9	364	0.9844	—	
060	1.2782	—	0.24	0.3	463	0.9833	—	0.00	0
016	1.2725	1.2736	0.29		0	237	0.9813	—	
061	1.2611	—	0.00	0	156	0.9793	—	0.07	0

Tab. 3 (Fortsetzung)

hkl	$d_{ber.}$	$d_b.$	$I_{beob.}$	$I_{beob.}$	hkl	$d_{ber.}$	$d_{beob.}$	$I_{ber.}$	$I_{beob.}$			
165	0.9777	—	0.09	0	175	0.8884	—	0.00	0			
273	0.9753	—	0.07	0	571	0.8857	—	0.00	0			
372	0.9746	—	0.00	0	266	0.8837	—	0.10	0			
561	0.9741	—	0.01	0	238	0.8809	0.8807	0.21	0.7			
008	0.9678	—	0.05	0	662	0.8802		0.29		0.5		
018	0.9601	0.9602	0.15	1.19	456	0.8779	0.8779	0.21	1.1			
080	0.9586	0.9580	0.55		465	0.8767	—	0.00		0		
047	0.9580	—	0.00		564	0.8757	—	0.13		0		
256	0.9562	0.9565	0.28		283	0.8749	—	0.00		0		
265	0.9547	—	0.00		382	0.8744	—	0.04		0		
074	0.9534	—	0.09		257	0.8735	—	0.10		0		
118	0.9527	—	0.08		275	0.8710	—	0.04		0		
562	0.9518	—	0.05		572	0.6888	—	0.00		0		
081	0.9514	—	0.00		048	0.8639	—	0.17		0		
147	0.9507	—	0.15		0	084	0.8590	0.8582		0.67	2.18	
455	0.9474	—	0.07	0	148	0.8585	0.27		2.0			
554	0.9462	—	0.01	0	480	0.8574	0.8572	0.98	2.0			
174	0.9462	—	0.02	0	366	0.8557		0.26		0		
471	0.9441	—	0.01	0	019	0.8549	—	0.09		0		
181	0.9441	—	0.00	0	474	0.8537	—	0.16		0		
028	0.9383	—	0.01	0	184	0.8537	—	0.16		0		
373	0.9381	—	0.00	0	338	0.8532	—	0.07		0		
446	0.9347	—	0.02	0	481	0.8522	—	0.00		0		
464	0.9321	—	0.18	0.8	383	0.8478	—	0.03		0		
128	0.9314	0.9317	0.21		0.8	091	0.8470	—		0.00	0	
082	0.9305		0.18		0.8	190	0.8469	—		0.00	0	
280	0.9300		0.22		0	357	0.8465	—	0.00	0		
247	0.9295		—		0.00	375	0.8442	—	0.00	0		
274	0.9253		—		0.14	0	248	0.8428	—	0.02	0	
472	0.9238		—		0.04	0	573	0.8427	—	0.00	0	
182	0.9238		—		0.04	0	191	0.8418	—	0.00	0	
281	0.9234		—		0.00	0	029	0.8394	—	0.00	0	
356	0.9211		—		0.07	0	284	0.8383	—	0.19	0	
365	0.9197		—	0.06	0	482	0.8372	0.8372	0.40	0.4		
563	0.9178	—	0.02	0	067	0.8364	—		0.00		0	
228	0.9115	—	0.12	0	076	0.8352	—	0.11	0			
066	0.9081	—	0.28	0	129	0.8344	—	0.21	0			
038	0.9050	0.9050	0.13	2.17	092	0.8322	—	0.02	0			
282	0.9043		1.40		2.0	167	0.8314	—	0.14		0	
660	0.9038		0.39		0	556	0.8303	—	0.03		0	
166	0.9018		—		0.25	176	0.8303	—	0.07		0	
138	0.8988		—		0.14	0	565	0.8293	—		0.11	0
083	0.8986		—		0.00	0	192	0.8273	—		0.00	0
347	0.8971		—		0.12	0	671	0.8271	—	0.00	0	
057	0.8971		—		0.08	0	291	0.8271	—	0.02	0	
075	0.8944		—		0.05	0	466	0.8207	0.8203	0.62	1.94	
374	0.8933		—		0.02	0	664	0.8189		0.58		2.1
473	0.8925	—	0.02	0	348	0.8185	0.8183	0.30	2.1			
183	0.8925	—	0.03	0	058	0.8185		0.15		0		
381	0.8916	—	0.01	0	267	0.8172	—	0.00		0		
570	0.8915	—	0.00	0	276	0.8160	—	0.29		0		
157	0.8910	—	0.00	0								

Abbild. 3 zeigt die Struktur von $\text{LiCl} \cdot \text{H}_2\text{O}$ und Tab. 3 die Netzebenenabstände und Intensitäten.

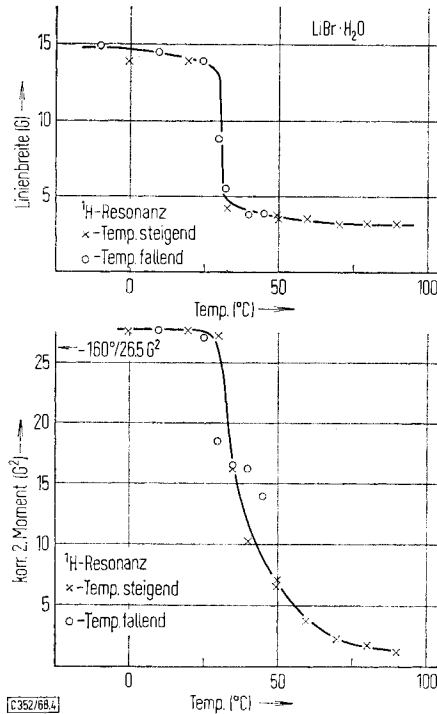
Abbild. 3. Struktur von $\text{LiCl} \cdot \text{H}_2\text{O}$



Kernmagnetische Breitlinienresonanz-Untersuchungen

Mit Hilfe der Kernmagnetischen Resonanz¹²⁾ läßt sich zeigen, daß *alle drei Lithiumhalogenid-monohydrate in einer α - und in einer β -Modifikation auftreten*, wobei die Phasenumwandlungspunkte ungefähr bestimmt werden können. Ferner lassen sich Aussagen über das Verhalten der Wassermoleküle in den beiden Modifikationen gewinnen.

$\text{LiBr} \cdot \text{H}_2\text{O}$ zeigt folgenden Gang des zweiten Moments bzw. der Linienbreite des Protonenresonanzspektrums mit der Temperatur (Abbild. 4).



Abbild. 4. Linienbreite und 2. Moment der ^1H -NMR-Spektren von $\text{LiBr} \cdot \text{H}_2\text{O}$

Aus diesen Diagrammen ist ohne weiteres zu erkennen, daß bei etwa 30° eine Phasenumwandlung auftritt. Für den Phasenübergang von $\alpha\text{-LiBr} \cdot \text{H}_2\text{O}$ in $\beta\text{-LiBr} \cdot \text{H}_2\text{O}$ wurde von *Kessis*²⁾ mittels anderer Methoden ein Umwandlungspunkt von 33° bestimmt.

Auch aus den ^7Li -Resonanzen kann auf eine Phasenumwandlung geschlossen werden, da sich bei der angegebenen Temperatur die Linienbreite stark ändert und außerdem nur unterhalb 30° eine Aufspaltung des Resonanzsignals in drei Linien zu beobachten ist, wie sie für eine Quadrupolaufspaltung infolge der nicht-kubischen Umgebung der Lithium-Ionen zu erwarten ist.

¹²⁾ Die Untersuchungen wurden mit einem Varian VF16-Kernresonanzspektrometer ausgeführt.

Da das $\text{LiJ} \cdot \text{H}_2\text{O}$ bei den entsprechenden Untersuchungen ein völlig analoges Verhalten zeigt, kann geschlossen werden, daß auch hier eine *bisher nicht bekannte niedrigersymmetrische α -Modifikation unterhalb von -5° existiert*. Röntgenographisch konnte diese Modifikation mangels einer geeigneten Apparatur noch nicht gesichert werden.

Die Verhältnisse beim $\text{LiCl} \cdot \text{H}_2\text{O}$ sind etwas komplizierter, da hier die Umwandlung in die kubische β -Modifikation erst bei etwa 95° erfolgt, während bei $98-100^\circ$ schon die Zersetzung in $\text{LiCl} + \text{H}_2\text{O}$ auftritt. Die Befunde der Kernresonanz beweisen jedoch eindeutig die *Existenz einer kubischen Modifikation oberhalb von 95°* , wenn man bei der Diskussion der Ergebnisse die Existenz eines bisher nie nachgewiesenen niedrigen Hydrats ausschließt. Röntgenographisch dürfte diese neue Modifikation wegen ihres schmalen Existenzbereiches nur schwierig zu untersuchen sein.

Vergleicht man die experimentell bestimmten Werte der zweiten Momente der α -Modifikationen ($\text{LiBr} \cdot \text{H}_2\text{O}$: $26.0 \pm 2.0 \text{ G}^2$; $\text{LiJ} \cdot \text{H}_2\text{O}$: $28.5 \pm 2.0 \text{ G}^2$) mit den für ein starres Gitter berechneten Werten ($\text{LiBr} \cdot \text{H}_2\text{O}$: 29.9 G^2 ; $\text{LiJ} \cdot \text{H}_2\text{O}$: 28.5 G^2), so kann man an der Übereinstimmung erkennen, daß in diesen Modifikationen die Wassermoleküle im Kristallgitter fixiert sein müssen. Diese Fixierung ist vermutlich auf Wasserstoffbrückenbindungen zu den Halogenid-Ionen zurückzuführen.

Oberhalb der Umwandlungspunkte nimmt das zweite Moment schnell ab und hat 50° über der Umwandlungstemperatur einen Wert von etwa 3 G^2 . Dieser kleine Wert schließt eine einfache Rotation des Wassermoleküls um seine zweizählige Achse aus, da die Rechnung für diesen Fall ein zweites Moment von mindestens 6 G^2 fordert. Die vermutlich vorliegende komplexe Bewegungsform läßt sich nicht exakt beschreiben.

Qualitativ ähnliche Aussagen lassen sich über das Verhalten von $\text{LiCl} \cdot \text{H}_2\text{O}$ machen; hier führt das Einsetzen der „Rotation“ des Wassermoleküls vermutlich aus räumlichen Gründen zu einem Zusammenbruch des Kristallgitters, und es erfolgt Zersetzung in das wasserfreie LiCl und freies Wasser.

Vergleich der Strukturen

Die Strukturen der Lithiumhalogenid-monohydrate sind trotz der verschiedenen Kristallsysteme und Raumgruppen, in denen die Verbindungen kristallisieren, sehr ähnlich.

Die Grundstruktur ist die kubische Zelle von $\beta\text{-LiJ} \cdot \text{H}_2\text{O}$ bzw. von $\beta\text{-LiBr} \cdot \text{H}_2\text{O}$. Hier bilden die Halogenid-Ionen ein primitives Gitter, dessen Kantenlänge sich aus den doppelten Ionenradien der sich berührenden Halogenid-Ionen ergibt. Sie schließen die Wassermolekel in ihrem Zentrum ein, Schwerpunkt in $(\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2})$. Der hierfür zur Verfügung stehende Raum hat an der engsten Stelle einen Radius von 3.1 ($\text{LiJ} \cdot \text{H}_2\text{O}$) bzw. 2.93 \AA ($\beta\text{-LiBr} \cdot \text{H}_2\text{O}$). Die Lithium-Ionen besetzen statistisch ein Drittel der Flächenmitten $(0, \frac{1}{2}, \frac{1}{2})$; $(\frac{1}{2}, 0, \frac{1}{2})$; $(\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, 0)$.

Von dieser Struktur leitet sich die rhombische Elementarzelle von $\alpha\text{-LiBr} \cdot \text{H}_2\text{O}$ (Tiefemperaturmodifikation) in einfacher Weise ab. Verschiebt man in der Raumgruppe Pmma den Ursprung nach $(\frac{1}{4}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2})$, so entsteht die rhombische Elementarzelle durch Aneinanderfügen zweier „kubischer“ Zellen, wobei die Bromid-Ionen nicht mehr genau in den „Ecken“ sitzen, sondern in z -Richtung verschoben sind, und zwar

in der Weise, daß sich eine Verdopplung der Gitterkonstante a ergibt. Der Grund für die Veränderung der Struktur liegt in der festen Lage der Wassermoleküle unterhalb einer Temperatur von 33° mit nunmehr fixierten Wasserstoffbrückenbindungen. Das „Einfrieren“ der Rotation der Wassermoleküle ist im Breitlinien-NMR-Spektrum durch einen deutlichen Anstieg des zweiten Moments erkennbar. Die Lithium-Ionen haben auch hier flächenzentrierte Lagen bezüglich der Bromid-Ionen.

Auch die tetragonale Struktur von $\text{LiCl} \cdot \text{H}_2\text{O}$ läßt sich von der kubischen Elementarzelle ableiten. Verschiebt man in der Raumgruppe $P4_2/nmc$ den Ursprung nach $(0, 0, \frac{1}{4})$, so erhält man eine tetragonale Elementarzelle, die einem „Würfel“ aus acht „kubischen“ Elementarzellen entspricht. Die Chlorid-Ionen sind wiederum in charakteristischer Weise in z -Richtung verschoben. Jedes Wassermolekül ist ebenfalls von acht Halogenid-Ionen umgeben. Der zur Verfügung stehende Hohlraum mißt an seiner engsten Stelle nur noch 2.80 \AA , daher befinden sich die Wassermoleküle mit ihrem Schwerpunkt nicht mehr genau im Zentrum der Hohlräume in einer fixierten Stellung. Die Lithium-Ionen haben eine analoge Lage wie bei den anderen Monohydraten der Lithiumhalogenide.

Aus diesen Ergebnissen läßt sich extrapolieren, daß im Falle eines *hypothetischen* $\text{LiF} \cdot \text{H}_2\text{O}$ mit analoger Struktur der für die Unterbringung der Wassermoleküle verfügbare Hohlraum zu klein wäre. Tatsächlich ist das Lithiumfluorid nicht mehr befähigt, ein Hydrat zu bilden.

Wir danken dem *Fonds der Chemischen Industrie* für Sachbeihilfen.

[352/68]