Albert-Ludwigs-Universität
Freiburg

Deutsche Gesellschaft für Kristallographie

14. Jahrestagung

3. bis 6. April 2006



Referate

Oldenbourg Verlag · München

Inhaltsverzeichnis

I Plenarvorträge **1**

L. Bohatý: Non-centrosymmetric crystals and their properties . . . 3
J. H. Bilgram: Controlling of Complex Structures . . . 3
P. Luger: Schnelle Elektronendichtebestimmung - eine Routinemethode der Zukunft? . . . 4
C. Kerfeld, S. Tanaka, Y. Tsai, M. Beeby, M. Sawaya, T. Yeates: Structures of the Shell Subunits of the Carboxysome: A primitive bacterial organelle . . . 4
T. Baumbach, D. Lübbert, P. Mikulik, L. Helfen, P. Pernot, C. Landesberger, J. Schreiber, S. Keller, S. P. DenBaars, J. Baruchel: Microdiffraction Imaging of Semiconductor Materials . . . 5
G. E. Schulz: Protein Associations . . . 5

II Mikrosymposien **7**

Elektronenmikroskopie (AK 3) **9**

F. Krumeich, R. Nesper: Strukturuntersuchungen an Niob-Wolfram-Oxiden mittels Z-Kontrast . . . 9
H. Kirmse, I. Häusler, I. Hähnert, W. Neumann, F. M. Kiesling, P. Rudolph: TEM-Untersuchungen der Struktur und Bildung von As-Ausscheidungen GaAs . . . 9
L. A. Schmitt, R. Theissmann, K. A. Schoenau, M. Knapp, H. Kungl, H. Fuess: TEM Untersuchungen zur Domänenstruktur und -orientierung in PZT Keramik . . . 10
H. Hofmeister, K.-D. Schicke, M. Dubiel: Konfiguration von Kontaktzwillingen in Ag Nanopartikeln im Glas . . . 10
I. Häusler, H. Schwabe, H. Kirmse, W. Neumann: Bestimmung der Ge-Konzentration von (Si,Ge)-Inseln mittels TEM . . . 11

Kristallchemie und Hochdruck (TS 2) **12**

J. S. Knyrim, H. Huppertz: Hochdrucksynthese und Kristallstruktur des silicat-ähnlichen Hafniumborates β-HfB_2O_5 . . . 12
S. Lowitzer, B. Winkler, M. Tucker: Thermoelastic behaviour of graphite from in situ high-(P,T) neutron diffraction . . . 12
C. Hejny, S. Falconi, L. F. Lundegaard, M. I. McMahon: Phasenumwandlungen bei Tellur bei hohen Drucken und Temperaturen . . . 13
F. Liebau, X. Wang: Stoichiometric valence and structural valence: distinct properties of atoms . . . 13
R. Demchyna, Y. Prots, U. Schwarz: Crystal Structure of HfPdGe solved from multi-twinned Specimen . . . 14
S. Lange, T. Nilges: Silber(I)-Tellur(id)-bromide: partiell reduzierte Materialien mit hohen Ionenmobilitäten 14
N. Vojteer, H. Hillebrecht: Das erste Lithiumboridsilicid: $Li_2B_{12}Si_2$ . . . 15

Mineralogische und technische Kristallographie (AK 15) **16**

H. Küppers, F. Liebau: Die Durchlässigkeit von Fenstern in Zeolithen . . . 16
C. Weidenthaler, M. Mamatha, F. Schüth: In-situ X-ray Diffraction Studies on the Dehydrogenation of Potential Hydrogen Storage Materials . . . 16
T. Wroblewski, A. Buffet: Recrystallization of metals investigated by X-ray diffraction imaging . . . 17
U. Precht, H. J. Pentinghaus: Röntgenografische Untersuchungen der strukturellen Relaxation in Alkalisilikatgläsern . . . 17

Instrumentierung von Großgeräten (TS 4) **18**

W. Leitenberger, U. Pietsch, T. Panzner, A. Pucher, Y. Bodenthin, T. Sant: Experiments with synchrotron radiation at the BESSY EDR-beamline . . . 18

A. Senyshyn, H. Boysen, M. Hölzel, F. Elf, H. Fuess, R. Gilles: Powder diffractometers with positional sensitive multidetector: data treatment, correction and analysis - example of instrument SPODI . . . 18
R. U. Barz, T. B. Bekker: Synchrotron topography of hydrothermally grown emerald single crystals 19
A. Hofmann, S. van Smaalen, E. Rödel, P. Luger: Accurate charge density of Tri-alanine. A comparison of multipole refinement and MEM . . . 19
C. Paulmann, R. Peters, K. Petermann, U. Bismayer: Studies of disorder-induced diffuse scattering in $NaGd(WO_4)_2$:Yb^{3+} crystals . . . 20

Pulverdiffraktometrie (AK 13) 21
A. Leineweber: Kartesische Parametrisierung von Mikrodehnungsverbreiterung . . . 21
K. Sugimoto, R. E. Dinnebier: Chlorartinite, a volcanic exhalation product also found in industrial magnesia floors . . . 21
A. Zuev: Die Berechnung der totalen Instrumentenfunktion in Röntgenpulverdiffraktometrie . . . 22
S. Brühne, T. Proffen, E. Uhrig, M. Feuerbacher, C. Hu, W. Assmus, M. U. Schmidt: Real atomic structure from analysis of synchrotron, neutron and in-house X-ray pair distribution functions (PDFs) . . . 22
J. Birkenstock, T. Messner, R. X. Fischer: Determination of sample effects and background in XRD data using BRASS . . . 23
R. Haberkorn, H. P. Beck: Spielarten der Verzerrungen - Bestimmung aus der Form von Beugungsprofilen und deren Interpretation . . . 23

Kristallographie und Spektroskopie (TS 3) 24
F. Haarmann, M. Armbrüster, Y. Grin: Local ordering in $Cu_{1-x}Al_2$ . . . 24
M. Fechtelkord: Ordering of F/OH anions as a function of the Al/Mg cation distribution in the octahedral sheets of phlogopite studied by solid state NMR spectroscopy . . . 24
K. Garbev, G. Beuchle, L. Black, B. Gasharova: Structural Features of Poorly Crystalline Calcium Silicate Hydrates of Type C-S-H (I). A Spectroscopic Study . . . 25
B. Gasharova, K. Garbev, G. Beuchle: α-C_2SH - Dellaite Phase Transition: Single Crystal SR-IR, powder XRD and ^{29}SiNMR study . . . 25
S.-U. Weber, M. Grodzicki, C. A. Geiger, W. Lottermoser, G. Tippelt, G. Amthauer: ^{57}Fe-Mössbauer spectroscopic measurements and theoretical calculations of natural lawsonite . . . 26
M. Merz, S. Schuppler, Y. U. Idzerda, S. V. Shiryaev, S. N. Ustinovich, S. N. Barilo: X-ray diffraction and x-ray absorption of bismuthates: Competition between bipolaronic and charge-density wave states . . . 26

Biologische Strukturen I: New Structures (TS 1) 27
W. Blankenfeldt, N. H. Thomae, J. S. Wray, M. Gautel, I. Schlichting: Solving the structure of a beanpole: the story of ΔS2 from cardiac myosin II . . . 27
C. Schleberger, H. Barth, K. Aktories, G. E. Schulz: Structure of the ADP-ribosylating component of the binary toxin C2 from *Clostridium botulinum* . . . 27
G. S. Kachalova, M. D. Hartmann, M. Bruning, G. P. Bourenkov, A. Oberschall, N. Strizhov, H. D. Bartunik: Structures and mechanisms of the shikimate pathway enzymes AroK, AroA, and AroF from *M. tuberculosis* . . . 28
M. Hothorn, A. Wachter, R. Gromes, T. Stuwe, T. Rausch, K. Scheffzek: A two-component regulatory mechanism controls the key enzyme in plant glutathione biosynthesis . . . 28
G. Wille, D. Meyer, A. Steinmetz, E. Hinze, R. Golbik, K. Tittmann: Structures of reaction intermediates in the catalytic cycle of pyruvate oxidase . . . 29
G. Hagelueken, T. M. Adams, L. Wiehlmann, U. Widow, H. Kolmar, B. Tümmler, D. W. Heinz, W.-D. Schubert: The crystal structure of SdsA1, an alkylsulfatase from *Pseudomonas aeruginosa*, defines an independent, third mechanistic class of sulfatases. . . . 29

Strukturelle Phasenumwandlungen (TS 6) 30
S. Haussühl, E. Haussühl, J. Liebertz: Anomalous elastic behaviour of åkermanite and hardystonite near the NC-N transition . . . 30
G. Schuck, J. Karpinski, K. Rogacki, N. D. Zhigadlo, S. M. Kazakov: Structural studies of β-pyrochlore single crystals . . . 30
D. Walter, A. Neumann: Crystal structure and thermal stability of lanthanum hydroxide oxide . . . 31
H. Sowa: Orientierungsbeziehungen zwischen vier AgJ-Modifikationen . . . 31
J. Davaasambuu, G. Busse, J. Hallmann, S. Techert: Lichtinduzierte Phasenumwandlung in organischen Einkristallen . . . 32
S. Gorfman, V. Tsirelson, N. Hansen, W. Morgenroth, U. Pietsch: Site selective response of α-$GaPO_4$ crystal to a permanent external electric field . . . 32

Neutronenuntersuchungen an komplexen Überstrukturen (TS 5) **33**
N. Qureshi, H. Fuess, H. Ehrenberg: Magnetische Phasenübergänge und Strukturen des $Co_3V_2O_8$ 33
A. Schneidewind, M. Frontzek, A. Kreyssig, J.-U. Hoffmann, G. Behr, M. Loewenhaupt: Magnetic structures of Tb_2PdSi_3 in fields up to 6.5 T 33
D. Senff, M. Cwik, O. Schumann, A. Schneidewind, P. Link, Y. Sidis, A. Revcolevschi, M. Braden: Magnetic structure of charge ordered systems 34
B. Winkler, S. C. Vogel, D. J. Wilson, V. Milman, D. W. Brown, T. A. Sisneros: In situ observation of the formation of TiC from the elements by neutron diffraction 34

Biologische Strukturen II: Structure Based Drug Design (TS 1) **35**
M. Hennig: Structure based drug discovery in pharmaceutical industry 35
P. Erbel, A. D'Arcy, S. Lim, M. Chaillet, N. Schiering, S. Vasudevan, U. Hommel: Towards a structure of catalytic active Dengue NS3 protease in complex with a truncated NS2B cofactor 35
S. G. Kauschke, N. Heine, G. Dahmann, A. Heckel, N. Stadler, T. Maurer, A. Pautsch: PPAR gamma antagonists for the treatment of diabetes 36
M. Schade, M. Joshi, C. Vargas, K. Moelling, P. Boisguerin, A. Diehl, G. Krause, P. Schmieder, V. Hagen, H. Oschkinat: Fragment-based Lead Discovery by NMR: Novel Modulators of PDZ domains 36
T. Lundqvist: The important role of biophysical methods in modern drug discovery 37

Crystal Engineering und Strukturvorhersage (TS 9) **38**
T. Bredow, G. Geudtner, M. Lerch: Defektbildung im Kationen- und Anionengitter von Zirkondioxid: quantenchemische Rechnungen 38
M. U. Schmidt: Kristall-Engineering an industriellen organischen Farbpigmenten 38
M. T. Kirchner, S. A. Cirkel, R. Boese: Zwischen Cokristallisation und chemischen Reaktionen: Manche tun es, andere nicht! 39
U. Englert, C. Hu, R. Wang: Planbare und überraschende Koordinationspolymere 39

Oberflächen und Grenzflächen, Biologische Materialien (AK 18) **40**
K. Aldushin, G. Jordan, W. W. Schmahl: Nanoscale alterations of phlogopite in aqueous solutions 40
G. Jordan, K. Aldushin, W. W. Schmahl: Nano-scale kinematics of surface and interlayer reactions 40
U. Magdans, H. Gies, X. Torrelles, J. Rius, K. Angermund: Interaction of glycine with the calcite-{104}-surface in aqueous solution 41
K. Etzel, J. Toporski, W. Depmeier, H. Huber, R. Rachel, M. Thomm, G. Schmalz: Effect of crystallographic orientation on microbial pyrite surface alterations 41
H. Klein, O. Kaltschmidt, L. Raue, A. Preusser: Kristallographische Texturen und anisotrope Eigenschaften von Biomaterialien 42
S. Castorph, R. Hock, M. Baier: News from the crystallographic structure of sea urchine spines of Heterocentrotus mammilatus 42
C. Merkel, E. Griesshaber, R. Neuser, K. Kelm, W. Mader, W. W. Schmahl: Microstructure and microhardness in inarticulate brachiopods 43
S. Zhang, A. Klocke, B. Mihailova, B. Gasharova, B. Güttler, R. Stosch, T. Geisler, U. Bismayer: Laser-Induced Structural changes in Dental Enamel 43

Biologische Strukturen III: New Methods (TS 1) **44**
C. Müller-Dieckmann, M. S. Weiss: On the use of longer X-rays in macromolecular crystallography 44
G. M. Sheldrick: Experimental Phasing of Macromolecules with SHELXC/D/E 44
M. Ruf, C. B. Bauer: Processing Twinned Protein Data Using the Proteum Software Package 45
M. T. Stiebritz, S. Wengrzik, C. M. Jäger, Y. A. Muller: MUMBO: Protein design algorithms to construct new interfaces, to automate ligand docking and even to fit electron densities 45
M. E. Than, S. Henrich, G. P. Bourenkov, H. D. Bartunik, W. Bode: Unequivocal determination of two Ca^{2+}-ions within the proprotein convertase furin 46
S. Fielder, A. Geerlof, M. Groves, C. Hermes, W. Meyer-Klaucke, V. S. Lamzin, J. Müller-Dieckmann, S. Panjikar, A. Popov, M. Rössle, A. Schmidt, Y.-H. Song, D. Svergun, P. A. Tucker, M. S. Weiss, M. Wilmanns: New facilities for structural biology at PETRA III 46

Kristallchemie und komplexe Überstrukturen (TS 7) **47**
C. Graf, T. Doert: Lage- und Besetzungsmodulation in $LnSe_{2-d}$ (Ln = Pr, Gd; $\delta \approx 0{,}15$) 47
S.-H. Park, J. P. Parise, H. Boysen, C. Paulmann: Dynamic and static disorder of lithium in the microporous lithosilicate RUB-29 ($Cs_{14}Li_{24}[Li_{18}Si_{72}O_{172}] \cdot 14\ H_2O$) 47
K. Friese, H. Krüger, V. Kahlenberg, T. Balić-Žunić, H. Emerich, J.-Y. Gesland, A. Grzechnik: Temperature dependent study of KY_3F_{10} 48

M. Trömel, K. Taxer: Bor-Wasserstoff-Bor-Brücken in $LiBH_4$ 48

Hochauflösende Röntgenstreuung und Synchrotron-Strahlung (AK 11) **49**

E. Weidner, F. Frey, B. Pedersen, M. Burghammer: Strukturuntersuchungen an Pyroxen-Einkristallen vom Mars 49

A. Danilewsky, S. Doyle, J. Göttlicher, R. Steininger, P. McNally: Qualitätsprüfung von YB_{66}-Monochromator-Kristallen mit Röntgen-Topographie und -Diffraktometrie 49

D. C. Meyer, A. A. Levin, T. Leisegang, E. Gutmann, P. Paufler, M. Reibold, W. Pompe: Reversible Formierung von Ruddlesden-Popper Phasen in einem (001)-$SrTiO_3$-Einkristall unter Einfluss eines externen elektrischen Feldes 50

H. Schlenz, A. Kirfel, M. Jansen, J. Nuss, U. Wedig, C. Lin, W. Morgenroth: Comparison of the electron density distributions in Zn and Mg 50

J. Härtwig, P. VanWaerenbergh, I. Gierz, J. Hoszowska, A. Rommeveaux, A. Chumakov, G. Carbone, S. H. Connell, M. Rebak, R. Setshedi, D. Dube, L. Mkhonza, R. Burns, J. O. Hansen: Diamonds for X-ray optical applications at 3^{rd} and 4^{th} generation X-ray sources 51

Biologische Strukturen IV: Protein-Protein Interactions (TS 1) **52**

R. Jauch, M. K. Cho, S. Jäkel, K. Schreiter, C. Netter, B. Aicher, M. Zweckstetter, H. Jäckle, M. C. Wahl: Autoinhibition via Reprogrammed Activation Segment in MAP Kinase Interacting Kinases 52

K. Büttner, K. Wenig, K.-P. Hopfner: Structural framework for the mechanism of exosomes in RNA processing 52

D. Kümmel, Y. Roske, J. J. Müller, U. Heinemann: Structure of the Bet3-TPC6 Core of the TRAPP Tethering Complex 53

T. Wollert, D. W. Heinz, W.-D. Schubert: Structure-based re-engineering of Internalin – the intestinal invasin of *Listeria monocytogenes* 53

B. Loll, J. Kern, W. Saenger, A. Zouni, J. Biesiadka: Towards complete cofactor arrangement in the 3.0 Å resolution structure of photosystem II 54

Molekül- und Koordinationsverbindungen mit funktionellen Eigenschaften (TS 8) **54**

C. Näther, I. Jess, V. Suitchmezian: Untersuchungen zur Polymorphie pharmazeutischer Wirkstoffe 55

W. Frank, G. Korrell, F.-G. Wittmer, G. J. Reiß: Kristallographische Charakterisierung von Komponenten der roten Öle der Friedel-Crafts-Reaktion 55

J. Monteagudo, P. Held, M. Fleck, P. Becker, L. Bohatý: Zur Kristallographie der Glycin-Metallhalogenide 56

C. Hu, J. W. Bats, M. Bolte, V. Pashchenko, M. Lang, M. U. Schmidt: Polymeric structures of Cu(II)-triazole complexes and their magnetic features 56

K. Müller-Buschbaum, Y. Mokaddem: Tb-Imidazolate und Tb-Benzotriazolate: Lumineszenz von Koordinationspolymeren ohne Konzentrationsquenching 57

D. M. Többens, H. Schottenberger, R. Kaindl, V. Kahlenberg, M. Hummel: Tetrakis(triacetylmethanido)-zirconium(IV), a homoleptic square-antiprismatic chelate complex 57

Quasikristalle, inkommensurable Verbindungen und teilkristalline Strukturen (TS 10) **58**

A. Schönleber, L. Palatinus, S. van Smaalen: The Low Temperature Structures of the Metal(III)-Oxyhalides TiOCl and TiOBr 58

H. Krüger, K. Friese, V. Kahlenberg: The modulated structure of $Na_2Si_3O_7$ 58

R. Kaden, G. Wagner, K. Bente: Cylindrite $Fe_{1\pm m}Sn_{4\pm x}Pb_{3\pm y}Sb_{2\pm z}S_{14}$ – Architecture and physical properties 59

H. Schlenz: Reverse Monte Carlo Simulations of four Ni-doped sodium metaphosphate glasses 59

G. Krauss, Q. Gu, S. Katrych, W. Steurer: Zur Stabilität von d-Al-Co-Ni und i-Zn-Mg-Dy bei hohen Drücken und Temperaturen 60

K. H. Hassdenteufel, W. Steurer, A. R. Oganov: Ab initio-Simulationen an einem Approximanten von dekagonalem Al-Co-Ni 60

III Poster **61**

Biologische Strukturen I: New Structures (AK 1) **63**

C. Chan, R. Paul, U. Jenal, T. Schirmer: Structural basis of activity and allosteric control of diguanylate cyclase 63

N. Sträter, K. Paithankar, R. Schultz-Heienbrok: Structure-Function Relationships of the Domain Mobility of 5'-Nucleotidase 63

R. Ganesan, P. R. E. Mittl, S. Jelakovic, M. G. Grütter: Crystal structure of caspase-3/DEVD-chloromethyl ketone complex: implications for substrate recognition and catalysis 64
S. Kutter, M. Spinka, S. Relle, G. Wille, M. S. Weiss, G. Hübner, S. König: The crystal structure of pyruvate decarboxylase from *Kluyveromyces lactis*. Further arguments for the substrate activation mechanism . 64
G. S. Kachalova, E. Rogulin, R. Artyukh, T. Perevyazova, L. Zheleznaya, N. Matvienko, H. D. Bartunik: Crystal structure of the site-specific DNA nickase N.BspD6I 65
C. R. Büttner, D. W. Heinz, H. H. Niemann: Crystal structure of the type III secretion chaperone SycT from *Yersinia enterocolitica* 65
K. Niefind, M. Kuzu, W. Hummel, D. Schomburg: First structure of a water-producing NADH oxidase . . 66
L. Shkolnaya, G. P. Bourenkov, N. Strizhov, H. D. Bartunik: Crystal structures of glutamyl- and tyrosyl-tRNA synthetases from *Mycobacterium tuberculosis* 66
A. Oberschall, G. P. Bourenkov, N. Strizhov, H. D. Bartunik: Crystal structure of a universal stress protein (USP) from *Mycobacterium tuberculosis* 67
Y. Carius, G.-W. Kohring, F. Giffhorn, A. J. Scheidig: Crystal Structure of Galactitol-Dehydrogenase . . 67
M. A. Klieber, O. Scholz, P. Gmeiner, W. Hillen, Y. A. Muller: Structural insight into the discrimination of tetracycline derivatives by a new variant of the repressor protein *TetR* 68
M. Bublitz, D. W. Heinz, W.-D. Schubert: Peptidoglycan and Pathogenesis: Characterization of a Listerial Autolysin 68
K. Fischer, A. Llamas, M. Tejada Jimenez, R. R. Mendel, E. Fernandez, G. Schwarz: Function and Structure of the Molybdenum Cofactor Carrier Protein MCP from *Chlamydomonas rheinhardtii* 69
C. Bieniossek, T. Schalch, M. Bumann, M. Meister, R. Meier, U. Baumann: The molecular architecture of the metalloprotease FtsH 69
S. Weyand, G. Kefala, M. S. Weiss: The High Resolution Structure of DapC (Rv0858c) from *M. tuberculosis* 70
J. W. A. Koetter, G. E. Schulz: Crystal structure of 6-hydroxy-D-nicotine oxidase from *Arthrobacter nicotinovorans* 70
D. P. Kloer, C. Hagel, J. Heider, G. E. Schulz: Structure of ethylbenzene dehydrogenase: insights into anaerobic hydrocarbon degradation 71
T. Schulte, P. M. Wrench, S. P. Sharples, R. G. Hiller, E. Hofmann: The structure of high-salt peridinin-chlorophyll-protein from *A.carterae* shows a modified pigment arrangement as compared to the major allele of peridin-chlorophyll-proteins 71
J. Krauße, A. Westendorf, R. H. Müller, N. Sträter: Determination of the Oligomeric Structure of the 2-Oxoglutarate Dependent Dioxygenase RdpA by X-ray Crystallography and Small Angle X-ray Scattering 72
S. Kutter, G. Wille, S. Relle, M. S. Weiss, G. Hübner, S. König: Crystal structure of pyruvate decarboxylase from *Kluyveromyces lactis*. Implications for the substrate activation mechanism 72

Biologische Strukturen III: New Methods (AK 1) 73
A. Coetzee, B. Schierbeek, F. van Meurs, G. Witte, U. Curth, D. J. Manstein, R. Fedorov: Improving data quality – the role of data collection strategy 73
C. Brinkmann, M. S. Weiss, E. Weckert: Comparison of hen egg-white lysozyme in 6 different packings . . 73
U. Mueller, M. Fieber-Erdmann, M. Fuchs, R. Förster, W. Eberhardt: The BESSY PX Beamlines: Current operational status and development plans 74
A. Meents, A. Wagner, R. Schneider, C. Pradervand, E. Pohl, C. Schulze-Briese: Reduction of radiation damage with X-ray data collection at 15K: A systematic study 74
M. Zehnder, I. Vartaniants, E. Weckert: Computational studies of radiation damage in protein crystals . . 75
B. Kauffmann, M. S. Weiss, V. S. Lamzin, A. Schmidt: How to avoid premature decay of your macromolecular crystal - a chemist's approach to combat physical reality. 75
J. Müller-Dieckmann: High-Throughput Crystallization at the EMBL Hamburg 76
I. Dix, G. M. Sheldrick: The EU BioXhit test crystal project 76
R. Herbst-Irmer: Non-merohedral Twinning in Protein Crystallography 77
S. Panjikar, V. Parthasarathy, V. S. Lamzin, M. S. Weiss, P. A. Tucker: Auto-Rickshaw: An automated crystal structure determination as an efficient tool to validate an X-ray diffraction experiment 77

Biologische Strukturen IV: Protein-Protein Interactions (AK 1) 78
A. Lammens, A. Schele, K.-P. Hopfner: Structural and Biochemical Studies on the *Pfu* SMC ATPase . . . 78
K. Fütterer, L. J. Alderwick, G. S. Besra, V. Molle, L. Kremer: Molecular Structure of EmbR, a Response Element of Ser/Thr Kinase Signalling in *M. tuberculosis* 78
S. Panneerselvam, A. Marx, E.-M. Mandelkow, E. Mandelkow: Catalytic and ubiquitin-associated (UBA) domains of MARK2/Par-1 79

S. Honnappa, W. Jahnke, J. Seelig, M. O. Steinmetz: Control of intrinsically disordered stathmin by multisite phosphorylation . . . 79
L. Hemsath, R. Dvorsky, D. Fiegen, M.-F. Carlier, M. R. Ahmadian: A Novel Electrostatic Steering Mechanism of Cdc42 Recognition by Wiskott-Aldrich Syndrome Proteins . . . 80
S. Russo, U. Baumann: Crystal Structure of a Dodecameric Tetrahedral-shaped Aminopeptidase . . . 80
A. Itzen, O. Pylypenko, R. S. Goody, A. Rak: Nucleotide exchange via local protein unfolding – structure of Rab8 in complex with Mss4 . . . 81
S. Bhattacharya, J. J. Müller, Y. Roske, A. Turnbull, C. Scheich, V. Sievert, C. Quedenau, F. Götz, H. Delbrück, K. Büssow, U. Heinemann: Crystallographic studies on the human growth arrest and DNA damage induced protein GADD45γ . . . 81

Hochdruckkristallographie (AK 2) 82
S. C. Vogel, D. W. Brown, H. M. Volz, Y. Wang, J. Zhang: High Pressure Deformation Study of Zirconium 82
E. Füglein, D. Walter: Pressure dependency of the thermal transformation from MOOH to M_2O_3 (M=Fe, La) 82
E. A. Juarez-Arellano, A. Friedrich, K. Knorr, A. Lieb, B. Winkler, M. Amboage, M. Hanfland, W. Schnick: High-pressure study on isotypic $SrYb[Si_4N_7]$ nitridosilicate and $MYb[Si_{4-x}Al_xO_xN_{7-x}]$ (M = Sr, Ba, x = 2) sialons . . . 83
J. M. Engel, H. Ahsbahs, H. Ehrenberg: Die Hochdruckphase von $K_2Co_2(MoO_4)_3$ . . . 83
B. Lazic, V. Kahlenberg, J. Konzett: On a high pressure modification of $CaAl_2O_4$ isostructural with m-$CaGa_2O_4$ . . . 84
A. Ullrich, R. Miletich: Static compression and strain evaluation in $NaTi^{3+}Si_2O_6$ clinopyroxene . . . 84
A. Grzechnik, W. A. Crichton, W. G. Marshall, K. Friese: High-pressure behaviours of $PbWO_4$ and $BaWO_4$ scheelites . . . 85
A. Grzechnik: Li_2ZrF_6 at high pressures and high temperatures . . . 85
A. Grzechnik, T. Balić-Žunić, E. Makovicky, J.-Y. Gesland, K. Friese: Compressibility mechanism in garnet $Li_3Na_3In_2F_{12}$ . . . 86
A. Friedrich, L. Wiehl, E. Haussühl, J. Schreuer, B. Winkler: Pressure-induced phase transition of . . $((CH_3)_3NCH_2COO)_3MnZnCl_4$ . . . 86
M. Trömel, K. Taxer: Die Wertigkeit von Eisen und Osmium unter hohen Drücken . . . 87
D. Cinato, S. Johännтgen, R. Miletich: Development of an internally heated gasket applicable to XRD at HP-HT conditions in diamond-anvil cells . . . 87
C. Lathe, F. Schilling, H. J. Müller, H. J. Reichmann, J. Lauterjung: MAX200x HASYLAB HARWI-II High pressure experiments . . . 88

Nichtkristalline und Partiellkristalline Strukturen (AK 4) 89
B. Müller: Integrale Strukturinvarianten . . . 89

Kristallphysik und Strukturelle Phasenumwandlungen (AK 5 und TS 6) 90
B. Mihailova, B. Güttler, T. Malcherek, C. Paulmann, R. Stosch, M. Gospodinov, U. Bismayer: Effect of B"-site cation on the local structure of perovskite-type relaxor ferroelectrics . . . 90
D. Klimm, S. Ganschow, R. Bertram: Segregation in $NaLn(WO_4)_2$ . . . 90
T. Leisegang, D. C. Meyer, P. Paufler, D. Souptel, G. Behr, B. Bergk, O. Ignatchik, J. Wosnitza, A. Ormeci, H. Rosner: Röntgenographische Elektronendichtebestimmung von unterschiedlich synthetisierten YNi_2B_2C-Einkristallen . . . 91
O. Schmidt, S. Gorfman, W. Morgenroth, A. Pucher, U. Pietsch: X-ray diffraction study of piezoelectric tensor in BiB_3O_6 . . . 91
H. Grimmer: The effect of crystal symmetry on the spectral decomposition of the linear elastic tensor . . . 92
P. Becker: Crystal growth and properties of $LaBO_2MoO_4$ . . . 92
L. Bohatý, S. Haussühl, J. Liebertz, P. Becker, W.-D. Stein, M. Braden: Physical properties of PbB_4O_7 and SrB_4O_7 . . . 93
L. Bohatý, S. Haussühl, L. Bayarjargal, P. Becker: Mechanical, thermomechanical and optical properties of *RE*$(HCOO)_3 \cdot 2\ H_2O$ (*RE*=Y,Er) . . . 93
R. Kurtz, C. Paulmann, U. Bismayer: Thermal Stability of Pb doped Neodymium Molybdate . . . 94
L. Wiehl, J. Schreuer, E. Haussühl, K. Removic-Langer, V. Pashchenko, B. Wolf, M. Lang: Structure and Properties of a New Compound of Copper Oxalate with Hydroxypyridine . . . 94
B. Schwarz, H. Weitzel, H. Ehrenberg, H. Fuess: Correlation between structure and magnetic properties in $Cu(Mo_xW_{1-x})O_4$ . . . 95
T. Malcherek, U. Bismayer, R. Miletich, C. Paulmann: Anisotrop-diffuse Streuung in Cadmiumpyroniobat 95
K. Sparta, M. Merz, G. Roth, R. Stern, R. Cerny, T. Kimura: $BaCuSi_2O_6$: Structural phase transition at low temperatures . . . 96

M. Mühlberg, M. Burianek, P. Görler, B. O. Hildmann, B. Joschko, D. Klimm: Untersuchungen zum Existenzfeld von $Ca_xBa_{1-x}Nb_2O_6$ (CBN) . . . 96
A. Neumann, D. Walter: Thermoanalytische- und HT-Röntgenpulverbeugungs-Untersuchungen an Neodymhydroxid $Nd(OH)_3$ . . . 97
G. Beneke, H. Schmidt, R. Müller, M. Merz, G. Heger: The mechanism of the structural phase transition in $RbHCO_3$ . . . 97
K. Konias, F. Hergert, S. Jost, R. Hock, R. Enderle, M. Purwins: Al-Cu-In intermetallic mixed crystals . 98
S. C. Vogel, D. Bhattacharyya, G. B. Viswanathan, D. J. Williams, H. L. Fraser: Phase Transformation Textures in Ti-6Al-4V Alloy . . . 98

Molekülverbindungen (AK 6) 99
M. F. Bräu, A. Pfitzner: Quecksilberhalogenidaddukte . . . 99
D. Hoppe, A. Pfitzner: $Nb_2Cl_{10}(P_4S_{10})_2$ . . . 99
J. Brüning, C. Buchsbaum, E. Alig, L. Fink, M. U. Schmidt: Kristallstrukturbestimmung aus Röntgenpulverdaten: Das gelbe Fluoreszenzpigment $C_{36}H_{26}N_4O_4$ . . . 100
C. Buchsbaum, J. M. Schnorr, M. U. Schmidt: Bestimmung der Kristallstruktur von $6,6'-(CF_3)$2-Thiazin-Indigo aus Labor-Pulverdaten . . . 100
F. Emmerling, R. Köppen, R. Becker: Kristallstruktur von enantiomerenreinem HBCD . . . 101
I. Svoboda, R. Ivaniková, B. Papánková, A. Mašlejová, H. Fuess: Synthesis, Crystal Structure and Magnetic properties of Complexes of the Type $[M(R_1COO)_2(R_2Im)_2(H_2O)_2]$ (M = Ni,Co; R_1 = H, CH_3; Im = Imidazole, $R_2 = CH_3$) . . . 101
Y. Wang, U. Englert: Chiral Coordination Polymers . . . 102
J. M. Rubin-Preminger, U. Englert: Hydrogen bond motifs in substituted pyridine dimethylglyoxime cobalt (III) complexes . . . 102
C. Q. Ton, O. Söntgen, G. Wagner, E. Egert: Auf dem Weg zum Design wasserstoffbrücken-gebundener Dimere . . . 103
V. W. Kuyitila, H. G. Thomas, G. Raabe: The Structure of Dicarboxylicaciddimethylestertetramethoxytriphenylene: The Molecular Structure in the Solid State and Quantum-Chemical *ab initio* Calculations 103
C. B. Hübschle, B. Dittrich, P. Luger: Visualisierung von experimentell bestimmten Ladungsdichte-Eigenschaften mit MOLISO . . . 104
T. Wagner, E. Görlach: Zooming in on Friedel Pairs - Single Reflection Intensities from a CCD detector . 104
W. Kraus, S. Juran, F. Emmerling, H. Stephan: Strukturelle Charakterisierung neuer Bispidinderivate und ihrer Kupfer(II)-Komplexe . . . 105
S. Wallus, W. Frank: Kaliumethansulfonat-Wasser (5/4): Kristallographische Charakterisierung eines "Scheinmonohydrates" . . . 105

Theoretische Kristallographie (AK 9) 106
D. Orobengoa, C. Capillas, M. I. Aroyo, J. M. Perez-Mato: SITESYM-A computer program for calculating site-symmetry induced representations of space groups . . . 106
K. A. Gernoth: Symmetries in crystalline one- and two-body densities and generalized Patterson functions: Monte Carlo studies of He quantum crystals . . . 106
A. Kirfel, K. F. Fischer, H. Zimmermann: High Resolution Structure Determination without Fourier Inversion: the Role of Inequalities . . . 107
H. Zimmermann, A. Kirfel, K. F. Fischer: High Resolution Structure Determination without Fourier Inversion: two- and three-dimensional Structures . . . 107
B. Müller: Duale Wirkungsbereichspolyeder und Dirichlet-Konstruktionen . . . 108

Neutronenstreuung (AK 7) 109
M. Meven, V. Hutanu, G. Heger: HEiDi und seine Anwendungen . . . 109
J. Repper, M. Hofmann, U. Garbe, C. Krempaszky: Bestimmung von Eigenspannungen und Texturen mittels Neutronen in IN718-Flachstauchproben . . . 109
U. Garbe, M. Hofmann, H.-G. Brokmeier: Textur- und Spannungsanalyse am neuen Materialwissenschaftlichen Diffraktometer STRESS-SPEC des FRM-2 . . . 110
W. Kockelmann, A. Kirfel, M. J. Gutmann, L. C. Chapon, P. G. Radaelli: Neutron TOF Diffraction Tomography in Archaeometry: First Test Experiments . . . 110
R. Gilles, D. Mukherji, M. Hoelzel, P. Strunz, D. M. Többens, B. Barbier: Neutron and X-ray measurements on embedded and extracted precipitates of superalloys . . . 111
D. Schaniel, T. Woike, J. Schefer, K. W. Krämer, H. U. Güdel: Lichtinduzierte Isonitrosyl-Konfiguration in $Na_2[Fe(CN)_5NO]\cdot 2\,H_2O$ . . . 111
O. Kovalev, H. Gies: Structure and dynamic of acetone intercalated RUB-18, a layered silicic acid . . . 112

O. Schumann, P. Steffens, M. Braden, Y. Sidis, A. Gukasov, J. Kulda, S. Nakatsuji, Y. Maeno: Magnetismus in 214-Ruthenaten . . . 112
E. Mashkina, M. Göbbels, F. Seifert, A. Magerl: Oxygen mobility in $Sr(Ti_{0.2}Fe_{0.8})O_{3-\delta}$ . . . 113
H. Kohlmann, F. Werner, K. Yvon: Die Kristallstrukturen von SmD_3 und $SmMg_2D_7$ mit Neutronenbeugung 113
H. Kohlmann: Neutronenpulverbeugung mit hoch absorbierendem ^{nat}Sm und ^{nat}Eu . . . 114
W.-D. Stein, P. Becker, L. Bohatý, A. Cousson, Y. Sidis, K. Hradil, M. Braden: Structure and lattice dynamics in bismuth triborate . . . 114

Hochauflösende Röntgenstreuung und Synchrotron-Strahlung (AK 11) 115
J. Angelkort, S. van Smaalen, M. Niemeyer, S. O. Hauber: Charge Density Study on $Eu(SC_{36}H_{49})_2$ . . . 115
J. Netzel, S. van Smaalen: Accurate Charge Density of α-Glycine by the Maximum Entropy Method . . . 115
A. Preusser, H. Klein: Darstellung des Orientierungs- und Ortsraumes mittels Hochenergie-Synchrotronstrahlung . . . 116
R. Flaig, G. Evans, A. Grant, K. McAuley, T. Sorensen, E. Duke: Phase 1 Beamlines for Macromolecular Crystallography on Diamond . . . 116
M. Hagelstein, T. Baumbach: Das Ausbauprogramm der Synchrotronstrahlungsquelle ANKA . . . 117
S. K. J. Johnas, E. Weckert: Intensity calibration of a CCD-detector for accurate crystal structure determination . . . 117
C. Paulmann, W. Morgenroth, T. Malcherek: CCD data collection software at crystallographic beamlines D3 and F1 . . . 118

Kristallographie und Spektroskopie (AK 12 und TS 3) 119
K. Schwendtner, U. Kolitsch, E. Tillmanns: $K(H_3O)M^{3+}(HAsO_4)_2(H_2AsO_4)$ (M^{3+} = In, Ga, Fe) – three members of a novel structure type . . . 119
S. Schnabel, C. Röhr: Alkalimetallthiooxovanadate $A_3VS_xO_{4-x}$ (A=Na,K und x=1-4) – Darstellung und Charakterisierung . . . 119
J. Göttlicher, S. Mangold, A. N. Sapozhnikov, V. Tauson: Sulfur Speciation in Lazurites with XANES Spectroscopy and XPS . . . 120
W. Lottermoser, W. Treutmann, A. K. Schaper, G. Redhammer, A. Lichtenberger, G. Amthauer: ^{57}Fe Mössbauer spectroscopy on multi-walled carbon nanotubes with metal filling . . . 120
S.-U. Weber, W. Lottermoser, J. Ponahlo, G. Amthauer, A. Bieniok: ^{57}Fe-Mössbauer spectroscopic and X-ray single-crystal investigation of natural alexandrite . . . 121
M. M. Murshed, T. M. Gesing: Synthesis and structural studies on a series of alumo-gallosilicate hydrohydroxy sodalites . . . 121
A. Wozniak, B. Marler, H. Gies: Investigation of water and lithium sites during partial hydration of zeolite Li-LSX . . . 122

Pulverdiffraktometrie (AK 13) 123
S. Schorr, M. Tovar, D. Sheptyakov: Electronic similar elements on different structural sites: a solution by neutron powder diffraction . . . 123
M. Baier, A. Magerl, R. Hock: A laboratory high-energy diffractometer for the investigation of polycrystalline materials . . . 123
J. Aufrecht, A. Leineweber, E. J. Mittemeijer: Kugelmahlen von Fe-N-Legierungen: die Natur des erweiterten α-Fe[N]-Mischkristalls . . . 124
S. Jost, F. Hergert, R. Hock, M. Purwins, R. Enderle: Background suppression with a triple beam-stop setup . . . 124
D. Trots, M. Knapp, A. Skomorokhov, H. Fuess: Structural behaviour of superionic copper selenide, $Cu_{2-\delta}Se$ (δ = 0-0.25), in dependence on temperature . . . 125
M. Martinez, E. Schweda: In Situ Untersuchung der Nitridierung von Zirconium-Scandium-Oxiden (II) . . . 125
S. Meyer, E. Schweda: Die Reaktion von ZrO_2/CeO_2 mit NH_3 . . . 126
S.-H. Park, H. Boysen, M. Hölzel: Rietveld analysis with VT neutron powder diffraction data of sogdianite 126
S. Lenser, H.-G. Brokmeier, V. Ventzke, M. Kocak: Materialcharakterisierung und Texturanalyse von lasergeschweißten Al-Legierungen (AA5083H111 und AA6013T6) . . . 127
K. A. Schoenau, M. Knapp, L. A. Schmitt, N. Balke, R. Theissmann, H. Fuess, H. Kungl, M. Leoni, P. Scardi: Reaktion der Domänenstruktur von morphotropen PZT Keramiken auf elektrisches Feld – in-situ Synchrotron Pulverdiffraktion . . . 127
B. Hasse, W. Reimers: Bestimmung von Spannungsfeldern mit hoher Ortsauflösung . . . 128

Computational Crystallography (AK 14) **129**

D. J. Wilson, B. Winkler, V. Milman, P. Murray-Rust, M. Dove: MaterialsGrid: A Dynamic Database of Calculated Crystal Properties . . . 129

M. Kroeker, L. W. Finger, B. H. Toby: DRAWxtl 5.3 . . . 129

T. Bredow, M.-W. Lumey, R. Dronskowski, H. Schilling, J. Pickardt, M. Lerch: Structure and stability of TaON polymorphs . . . 130

V. L. Vinograd, E. A. Juarez-Arellano, J. D. Gale, B. Winkler: Monte Carlo simulation of crystallographic site occupancies in $SrYbSi_2Al_2O_2N_5$ . . . 130

R. Wang, U. Englert: Computersimulation von Molekülverbindungen: Parametrisierung für H-Brückenbindungen und exotische Atomtypen . . . 131

E. Keller, V. Krämer: Isotype "Ionen"größendifferenzen I+II . . . 131

B. Hinrichsen, F. Hergert, R. E. Dinnebier, M. Jansen, R. Hock: Two-dimensional intensity corrections for in situ X-ray powder diffraction . . . 132

R. Paneerselvam, B. Hinrichsen, M. Joswig, R. E. Dinnebier, M. Jansen: Detection of ellipses in powder diffraction patterns using Hough transformation . . . 132

V. Thome, M. Heppenstall-Butler, P. Murray-Rust: Workflows for High-throughput Computational Crystallography . . . 133

Mineralogische und Technische Kristallographie (AK 15) **134**

A. Hösch, C. Kotré, H. McSheep: XRD and microscopic studies on powder components of dental zinc phosphate cements . . . 134

H. Pöllmann, S. Stöber: Synthese und Charakterisierung von Metall-Phenolsulfonathydraten . . . 134

P. B. Kempa, M. Herrmann: Quantitative Analyse von Kaolin . . . 135

I. P. Shakhverdova, N. Pätzke, S. K. Filatov, R. S. Bubnova, A. A. Levin, D. C. Meyer, M. I. Georgievskaya, P. Paufler: Comparison of mechanical properties and structure of glass-like with crystalline phases of some alkali borosilicates and borates . . . 135

M. Zötzl, H. Pöllmann: Einbau von Mg + Si in einen Al-reichen Mn-Brownmillerit durch Rekristallisation aus der Schmelze . . . 136

S. Stöber, M. Zötzl, H. Pöllmann: Kristallchemie im System $Ca_2Mn_{2-2x}Al_{2x}O_{5\pm d}$ mit $0.50 < x < 0.66$ . . . 136

C. Weidenthaler, W. Schmidt: Kristallographische Untersuchungen an quaternären Spinellen . . . 137

U. Kolitsch, M. Wierzbicka, E. Tillmanns: An unusually narrow Si-O-Si angle in the new disilicate $BaKYSi_2O_7$ . . . 137

M. Stockmeier, A. A. Rempel, M. Gomm, A. Magerl: High-accuracy lattice constant measurements on boron and nitrogen doped 6H-SiC single crystals . . . 138

U. Kolitsch, G. Giester: Rankachite, an unusual oxidic Ca-Fe-V-W-mineral from the Clara mine, Central Black Forest: crystal structure and revision of symmetry, unit cell and chemical formula . . . 138

A. Hösch, C. Kotre, H. McSheep: Phasenanalytische Untersuchungen von Sulfatschädigungen an Betonwänden eines Stauwerks . . . 139

Kristallchemie und modulierte Strukturen (AK 16 und TS 7) **140**

I. Kaiser-Bischoff, H. Boysen, M. Lerch, C. Rödel, C. Paulmann: Superstructures in Sc/Mg- and N-doped Zirconia . . . 140

I. Kaiser-Bischoff, G. Geudtner, H. Boysen, T. Bredow: Diffuse Streuung an Zirkonia: Experiment und ab-initio Rechnungen . . . 140

J. M. Simons, M. Merz, G. Heger, A. G. Soldatov, S. V. Shiryaev, S. N. Barilo: $DyBaCo_2O_{5+x}$: Temperaturabhängige Diffraktionsuntersuchungen an Einkristallen und Pulverproben . . . 141

C. Hoch, A. Simon: Tetramethylammoniumamalgam . . . 141

W. Hornfeck, F. R. Wagner, Y. Grin, B. Harbrecht: IrZn - Struktur und Bindung . . . 142

C. Allio, D. Eppers, B. Harbrecht: Zur Kenntnis von $RuZn_3$ und $Ru_{13-\delta}Zn_{128+\delta}$ . . . 142

B. Wahl, V. Dubenskyy, M. Ruck: Mehrlingsbildung in dem Subbromid Bi_9AuBr_9 . . . 143

S.-H. Park, H. Boysen, C. Paulmann: Structural defects in the zeolite-like lithosilicate RUB-30 . . . 143

P. Schaub, T. Weber, W. Steurer: Bestimmung der Realstruktur fehlgeordneter Kristalle mit Hilfe der dreidimensionalen Paarverteilungsfunktion . . . 144

Kristallographie in der Lehre (AK 17) **145**

A. Danilewsky, J. Wittge: Übungen zur Grundvorlesung "Kristalle" im Internet . . . 145

Oberflächen und Grenzflächen (AK 18) **146**

J. Schneider, G. Brunauer, I. Kaiser-Bischoff, W. W. Schmahl: X-ray studies of the Cuttlefish Bone of Sepia Officinalis . . . 146

X. Wang, A. Klocke, B. Mihailova, R. Stosch, B. Güttler, U. Bismayer: Effect of bleaching on chemical and structural changes of dental hard tissues . . . 146

A. Pareek, U. Magdans, H. Gies, X. Torrelles, J. Rius: Investigation of Fluorapatite (100) surface by GIXRD techniques under different stages of hydration . . . 147

L. Kirste, S. Müller, R. Kiefer, R. Quay, K. Köhler, N. Herres: Recognition and imaging of defects by spatially resolved X-ray diffraction measurements on (Al,Ga)N/GaN/4H-SiC(0001) heterostructures for electronic devices . . . 147

J. Kräußlich, C. Dubs, A. Lorenz, H. Tünnermann: Gitterparameterbestimmung von auf kongruenten $LiNbO_3$-Substraten gewachsenen homoepitaktischen Zn:$LiNbO_3$-Schichten . . . 148

Kristallchemie (AK 19) **149**

N.-D. Van, T. Schleid: Structure of Dicesium Undecahydromonohydroxo-*closo*-Dodecaborate-Monohydrate, $Cs_2[B_{12}H_{11}(OH)] \cdot H_2O$ . . . 149

N. Vojteer, H. Hillebrecht: Einkristalle von LiB_{10} . . . 149

T. Ludwig, N. Vojteer, H. Hillebrecht: $Mg_{1.3}Si_{0.1}B_{12}$ und $Mg_{0.6}Li_{0.67}B_{12}$ – Ternäre Varianten der binären borreichen Boride α-AlB_{12} und MgB_{12} . . . 150

D. Kotzott, M. Ade, M. Robertson, H. Hillebrecht: Zwei Modifikationen von Cr_2IrB_2 mit tetrameren B_4-Einheiten . . . 150

M. Ade, D. Kotzott, M. Robertson, H. Hillebrecht: Einkristalluntersuchungen der τ-Boride $ÜM_{23-x}Ir_xB_{6+y}$ mit ÜM=Cr, Fe, Co, Ni . . . 151

R.-D. Hoffmann, R. Pöttgen, B. Rohrmoser, W. Scherer: Sc_3FeC_4 – Eine Studie zur experimentellen Elektronendichte . . . 151

C. Schmolke, O. Oeckler, W. Schnick: Die Kristallstruktur von $Sm_2[Si_4N_6C]$ und ihre Verwandtschaft mit $BaYb[Si_4N_7]$ und $Ho_2[Si_4N_6C]$ . . . 152

H. Schilling, H. Wolff, R. Dronskowski, M. Lerch: Fluorite-Type Solid Solutions in the System Y-Ta-O-N: A Nitrogen-Rich Analogue to Yttria-Stabilized Zirconia (YSZ) . . . 152

F. Lissner, T. Schleid: $La_4N_2S_3$: Lanthanum Nitride Sulfide with an Unprecedented Crystal Structure . . . 153

M. Neukirch, S. Tragl, H.-J. Meyer: $Sm_2(CN_2)_3$ and $Dy_2(CN_2)_3$: The first rare earth carbodiimides with trivalent cations . . . 153

F. Gerlach, O. Büchner, M. S. Wickleder: Tetranitratoaurate $M[Au(NO_3)_4]$, (M = K, Ag, NO_2, Rb, NH_4, Cs) 154

T. Bongardt, A. Adam: Synthese und Kristallstrukturen zweikerniger Chrom(II)-Komplexe des Typs . . $M_4[Cr_2[CO_3]_4(H_2O)_2] \cdot n\ H_2O$ mit M = K, Rb . . . 154

A. Jonušaite, A. Adam: Stabilisierung des Monomethylcarbonat-Ions in $[Cs(18\text{-Krone-}6)(CH_3CO_3)]$ . . . 155

S. Gomez Torres, G. Meyer: Zwei Hydroacetate der Seltenerdmetalle . . . 155

V. Kahlenberg, W. Wertl, A. Kremenovic, A. Schwärzler, H. Schottenberger: Structural investigations and thermal behaviour of $(H_3O^+)[Cr(C_2O_4)_2]^- \cdot 2\ H_2O$ . . . 156

N. Cesur, G. Meyer: $[Mn(II) - (C_6NO_2H_4)_{4/2}]_\infty$ – Eine Verbindung mit dimeren Mn(II)-Mn(II) Einheiten 156

E. Irran: Kristallstruktur der Amidosulfate $M(NH_2SO_3)_2 \cdot 2\ H_2O$ ($M=Cd^{2+}$, Cu^{2+}) und $Cd(NH_2SO_3)_2$ . . 157

A. Mietrach, I. Parchmann, M. S. Wickleder: Synthese, Kristallstruktur und thermischer Abbau von . . $[Cu(H_2O)_2((NH_2)C_6H_4(SO_3))_2] \cdot 2\ H_2O$ . . . 157

K. Müller-Buschbaum, C. C. Quitmann: Oligomere Bausteine beim Aufbau von Koordinationspolymeren der Lanthanoide mit Pyrazol . . . 158

K. Müller-Buschbaum, Y. Mokaddem: $^3_\infty[Eu_2(Tz)_5(TzH)_2]$, ein kristallographisch anspruchsvolles, gemischtvalentes Amid mit Raumnetzstruktur . . . 158

S. Rayaprol, R. Pöttgen: New Heavy-Fermion System Ce_2Au_2Cd . . . 159

S. Lange, T. Nilges, R.-D. Hoffmann, F. M. Schappacher, R. Pöttgen: Die Stannide $AuNiSn_2$, $AuCuSn_2$ und $AuPdSn_2$ – Synthese, Überstruktur und ^{119}Sn Mössbauer-Spektroskopie . . . 159

G. Heymann, J. F. Riecken, R.-D. Hoffmann, U. C. Rodewald, S. Rayaprol, H. Huppertz, R. Pöttgen: Die Hochdruck-Phasen der Stannide CeNiSn, CePdSn und REPtSn (RE = Ce, Pr, Nd) . . . 160

W. Harms, C. Röhr: Der binäre Schnitt $Ca(Ga_{1-x}Cd_x)_2$: Experimentelle und theoretische Untersuchungen 160

R. Zaremba, U. C. Rodewald, R. Pöttgen: Synthese und Struktur der metallreichen kubischen Verbindungen RE_4RhIn (RE = Gd-Tm, Lu) und Gd_4IrIn . . . 161

M. Wendorff, C. Röhr: Ca_4AlSn_3 und Ca_2AlSn_3: Neue ternäre Phasen im System Ca-Al-Sn . . . 161

M. Rhode, C. Röhr: $Sr_{10}[Al_4Ge_6][O]$: Ein neuer Vertreter einer ungewöhnlichen Verbindungsklasse . . . 162

K. Guttsche, M. Wendorff, C. Röhr: Ba_5M_5Sn (M=Al, Ga) – Chemische Zwillinge aus Zintl- und Laves-Phase . . . 162

D. Petri, C. Röhr: Die klassische Zintl-Phase $RbSb_2$: Darstellung, Struktur und Bindung . . . 163

S. T. Kong, C. Reiner, H.-J. Deiseroth: Synthesis and structure of Lithium tin sulphide, Li_4SnS_4 163
T. Komm, T. Schleid: $K_3Ho_3[PS_4]_4$: Ein Kalium-Holmium-Thiophosphat mit dreidimensionalem Aufbau . 164
M. Gjikaj: Ein neues Alkalimetall-Hexathiometadiphosphat, $Rb_2P_2S_6$ 164
M. Gjikaj, A. Adam: Stabilisierung hochreaktiver "nackter" Anionen: Darstellung, Kristallstruktur und Schwingungsspektrum von $[Na(12\text{-Krone-}4)_2]_2[P_2S_6] \cdot CH_3CN$ 165
F. A. Weber, A. Elbe, T. Schleid: Synthese und Kristallstruktur von Caesium-Neodym(III)-Diselenid $CsNdSe_2$ im α-$NaFeO_2$-Typ 165
H. Ajaz, M. Wagener, C. Reiner, H.-J. Deiseroth: Synthesis and Crystal Structure of $PdBr_2Se_6$ 166
C. Löhnert, D. Bichler, D. Johrendt: $Ni_7Pd_4Te_8$ - Ein metallreiches Tellurid 166
M. C. Schäfer, T. Nikelski, T. Schleid: $LaBr(BO_2)_2$: Das erste Selten-Erd-Metall(III)-Bromid-Oxoborat . . 167
G. Heymann, T. Soltner, A. Haberer, H. Huppertz: δ-*RE*$(BO_2)_3$ ($\equiv$ δ-*RE*B_3O6): Eine neue Hochdruckmodifikation der Selten-Erd *meta*-Oxoborate des Lanthans und Cers 167
T. M. Gesing, S. Germerott, C. H. Rüscher: Sr Substitution in $Bi_2Al_4O_9$ 168
M. Dogan, H.-D. Wiemhöfer, M. M. Guenter, M. Lerch, H. Boysen, D. Toebbens, E. Suard, C. Baehtz: Sr/Mg-dotiertes Lanthangallat: Zur Korrelation zwischen elektrischer Leitfähigkeit und Kristallstruktur 168
T. Höfs, T. M. Gesing, C. H. Rüscher, J.-C. Buhl: Synthesis and characterization of alumino-germanate borontetrahydride enclathrated sodalite $Na_8[AlGeO_4]_6(BH_4)_2$ 169
I. Hartenbach, T. Schleid: Die *Fluorapatit*-Struktur als Bauprinzip für das Europium(III)-Oxid-Oxosilicat $Eu_{4,667}O[SiO_4]_3$ 169
D. H. Kang, T. Schleid: $Sm_5[AsO_4][SiO_4][Si_3O_{10}]$: Ein recht ungewöhnlich aufgebautes Samarium(III)-Oxoarsenat(V)-Oxosilicat(IV) 170
M. Weil: Crystal Structure of a Novel $Ca(PO_3)_2$ Polymorph 170
H. A. Höppe, S. Sedlmaier: Die Kristallstruktur der späten Lanthanoid-Polyphosphate *Ln*P_3O_9 (*Ln* = Dy, Ho, Er, Yb) 171
C. Lipp, T. Schleid: $RbErCl_2[SeO_3]$: The First RbCl Derivative of $ErCl[SeO_3]$ 171
A. Arndt, M. S. Wickleder: $PdSeO_3$: Das erste Selenit der Platinmetalle 172
M. Ben Hamida, M. S. Wickleder: Übergangsmetallarme Chlorid-Oxo-Selenate (IV) der Selten-Erd-Elemente 172
P. Höss, T. Schleid: $Y_{11}ClTe_{16}O_{48}$: Ein sehr chloridarmes Yttrium-Chlorid-Oxotellurat(IV) 173
B. Veličkov, F. Emmerling, R. Bertram, M. Bernhagen: Kristallchemie von $SEScO_3$ Einkristallen (SE = Dy, Gd, Sm) 173
S. Prinz, G. Roth: Strukturelle Entwicklung des CaV_3O_7 zu tiefen Temperaturen 174
S. Prinz, G. Roth: Struktur des $Cs_2Cl_2CuV_2O_6$ 174
T. Debnath, C. H. Rüscher, T. M. Gesing, A. Hussain: Phase separation into two cubic perovskites in the system $Na_{0.8}W_{1-y}Nb_yO_3$ 175
G. Frisch, C. Röhr: Neue Dimetallate der Alkalimetalle: $Cs_6[Cr_2O_7]$ und $Cs_6[Ge_2O_7]$ 175
M. Wierzbicka, U. Kolitsch, E. Tillmanns: $Rb_5Fe(MoO_4)_4$ – a novel stucture type with isolated $Fe_2Mo_8O_{32}$ clusters 176
T. M. Gesing, C. H. Rüscher: Spektroskopische und Röntgen-Einkristalluntersuchungen an $Bi_2Fe_4O_9$ . . . 176
L. Kienle, P. Adler, J. Strempfer, B. Keimer, V. Duppel, F. Phillip: Zur Realstruktur der Perowskitphasen $SrFeO_{3-\delta}$ ($\delta \leq 0.05$) 177
D. Mikhailova, H. Ehrenberg, H. Fuess: Synthesis and structure determination of copper perrhenate, $CuReO_4$ 177
M. Weisser, S. Tragl, H.-J. Meyer: Aufklärung der Kristallstruktur von $Na_3[W_3Cl_{13}]$ 178
J. Beekhuizen, G. Meyer: Ternäre Halogenide des dreiwertigen Titans: Verbindungen vom Typ A_3TiX_6 (A = Cs-Na; X = Br-Cl) 178
E. Keller, V. Krämer: Anmerkungen zum Wang-Liebau'schen Asphärizitätsvektor Φ 179
E. Keller, V. Krämer: Starke Abweichungen von der Vegard'schen Regel 179

Teil I

Plenarvorträge

Non-centrosymmetric crystals and their properties

L. Bohatý

Institute of Crystallography, University of Cologne

ladislav.bohaty@uni-koeln.de

Due to their attractive physical properties such as pyroelectricity, piezoelectricity, electro-optic and photorefractive effects, various non-linear optical and gyrotropical effects –which all are exclusively possible in non-centrosymmetric solids only– non-centrosymmetric crystals are among the most important classes of solid state materials and, as well, they are fascinating and exciting subjects of basic solid state research. In addition, the anisotropy of crystal properties displays itself most pronouncedly in non-centrosymmetric crystals, which not only is expressed –sometimes even drastically– in the appearance of the physical effects but also significantly affects the crystal growth and a number of other physico-chemical processes.

The contribution presents, after a brief introduction to the crystal physical background, some remarkable features of non-centrosymmetric crystals using the example of BiB_3O_6. Bismuth triborate is a prominent member of low-symmetric, polar non-ferroelectric crystals, that shows a marked anisotropy of nearly all its properties and exceptional non-linear optical effects. Furthermore, the lecture focuses on $\chi^{(2)}$ (SHG, SFM, DFM) and $\chi^{(3)}$ (SRS, RFWM) non-linear optical properties and illustrates the enhanced possibilities using non-centrosymmetric crystals for cascaded $\chi^{(3)} \rightarrow \chi^{(2)} \rightarrow \chi^{(3)}$ processes.

Controlling of Complex Structures

J. H. Bilgram

Laboratorium für Festkörperphysik, ETH Zürich, Switzerland

bilgram@phys.ethz.ch

Although freezing and melting are basic phase transitions many aspects are not yet understood. We focus at the problem how crystals can grow and develop complex structures. It can be considered to be the basis of many applications e.g. the casting of metals, the self-assembly of nano scale devices or nonlinear modeling of biological systems. We use the solid-liquid transition of xenon as a model system. As it is difficult to omit any perturbations of a growing crystal, we study crystal growth under the influence of external perturbations. We consider 3 types of perturbations: i) external heating; ii) natural convection; iii) rapid cooling.

i) We start with a dendritic crystal and melt it back by heating the melt until the tip of the crystal has a spherical shape. Then we stop melting and start freezing again. Now ridges oriented according to crystallographic symmetry are formed. If this process is repeated a sequence of highly symmetric side branches is formed. This means that crystal growth starting with well defined initial conditions leads to reproducible shapes.

ii) For a dendrite growing without external disturbances sidebranches are initiated by thermal fluctuations. The distance from the tip where sidebranches start to grow and the amplitudes of sidebranches have been determined by model calculations and in experiments. Small external disturbances may lead to an initiation of sidebranches close to the tip or to tip splitting.

iii) Additional morphologies have been found in 2D simulations of crystal growth for high undercooling. In experiments a sudden increase in undercooling can be achieved by shifting the crystal into the cold region of the growth vessel and washing away all isotherms around the crystal. By this technique it has been shown that doublons and seaweed can be formed in three dimensions and that the two branches forming a doublon mutually interact as predicted by theory.

We detect in our experiments new structures formed in three-dimensional systems. Quantitative measurements of shape parameters allow the verification of non-linear models. Our experiments show that initial conditions and growth parameters can be used to control the development of the complex shapes of growing crystals.

Schnelle Elektronendichtebestimmung – eine Routinemethode der Zukunft?

P. Luger

Institut für Chemie und Biochemie/Kristallographie, Freie Universität Berlin, Takustr. 6, D-14195 Berlin.
luger@chemie.fu-berlin.de

Bereits 1915, also nur drei Jahre nach der Entdeckung der Röntgenbeugung hat Peter Debye darauf hingewiesen, daß es mit dieser neuen Methode möglich sein sollte, „die Elektronenanordnung im Atom experimentell festzustellen“ [1]. Erst 90 Jahre später, im Herbst 2005, hat Philip Coppens einem Highlight-Artikel in der Angewandten Chemie die Überschrift gegeben „Die Ladungsdichteanalyse wird erwachsen“ [2]. Die Kindheit hat also ungewöhnlich lange gedauert.

Genau genommen hat das Erwachsenwerden erst in den letzten 10 Jahren stattgefunden, als nahezu zeitgleich wesentliche experimentelle und methodische Fortschritte (brilliante Primärstrahlung vor allem an Synchrotronbeamlines, Flächendetektion, Baders AIM-Formalismus [3]) sowie raffinierte Softwareentwicklungen Elektronendichtestudien an ganzen Verbindungsklassen oder auch an größeren Molekülen ermöglichten. Bei akzeptablem Zeitaufwand liefern sie zuverlässige quantitative Informationen, z.B. über atomare und Bindungseigenschaften oder nicht-bindende Wechselwirkungen. Hierzu werden wir über einige Beispiele unserer Untersuchungen an Oligopeptiden, Opioiden, Vitamin B_{12}, Fullerenderivaten berichten.

Wir haben unlängst in einer 12 Stunden dauernden Sequenz von Synchrotron-Beugungsexperimenten an der Beamline X10SA der Swiss Light Source (SLS) am Paul-Scherrrer-Institut (Villingen, Schweiz) vier hochaufgelöste Datensätze gemessen, aus denen wir genaue Elektronendichteverteilungen herleiten konnten. Damit werden Experimente dieser Art im Stundentakt möglich. Mit der von uns eingeführten Invariomtechnik [4], die auf Baders Konzept der Transferierbarkeit atomarer Eigenschaften beruht, vereinfacht sich die Herleitung der Elektronendichte aus dem Experiment erheblich. Ebenso wie heute die konventionelle Röntgenstrukturanalyse wird angesichts dieser Entwicklungen die Elektronendichtebestimmung eine Routinemethode der Zukunft werden.

Wir danken der DFG für die Förderung im Rahmen des Schwerpunktprogramms „Elektronendichte“ (SPP1178), des Graduiertenkollegs 788 und mehrerer Normalverfahren (Lu 222/24-1-3, Lu 222/27-1). Herrn Dr. A. Wagner sei für die große Unterstützung bei den Experimenten an der SLS herzlich gedankt.

[1] P. Debye, A*nn. Phys.* **46**, 809-823 (1915).
[2] P. Coppens, *Angew.Chem.* **117**, 6970-6972 (2005).
[3] R.F.W. Bader, *Atoms in Molecules*, Clarendon Press, Oxford, 1994.
[4] B. Dittrich, T. Koritsanszky, P. Luger, *Angew. Chem.* **116**, 2773-2776 (2004).

Structures of the Shell Subunits of the Carboxysome: A primitive bacterial organelle

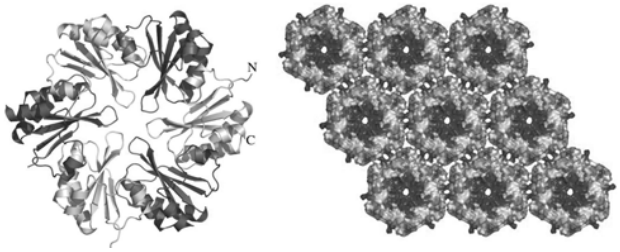
Cheryl Kerfeld, Shiho Tanaka, Yingssu Tsai, Morgan Beeby, Michael Sawaya, and Todd Yeates

UCLA Department of Chemistry and Biochemistry
UCLA-DOE Institute for Genomics and Proteomics
Los Angeles, CA, USA 90095-1569

yeates@mbi.ucla.edu

New research is making it increasingly clear that bacterial cells are more highly organized than previously recognized. Cellular microcompartments resembling viral capsids were first observed 40 years ago in certain CO_2-fixing bacteria [1-3]. The best-studied microcompartment, the carboxysome, is a shell built from thousands of copies of small protein subunits, inside which the CO_2-fixing enzyme RuBisCO is encapsulated, along with the enzyme carbonic anhydrase. The result is a primitive organelle designed for efficient CO_2 fixation. Genomic studies [4,5] reveal that proteins homologous to those that form the shell of the carboxysome are widespread across the bacterial kingdom, where they appear to encapsulate diverse enzymes in order to sequester a variety of special metabolic processes.

The first crystal structures of microcompartment proteins are beginning to illuminate how they are assembled and how they function in the cell [5]. Crystal structures show that the shell subunits form hexameric units (below left) which assemble further to form molecular sheets (below right), from which the flat facets of the intact shell are apparently built. The shell proteins pack together tightly, leaving only small pores that appear to control metabolite transport into and out of these primitive organelles. New crystal structures will be discussed.



[1] T.E. Jensen, C.C. Bowen, Proc. *Iowa Acad. Sci.* **68,** 89 (1961).
[2] E. Gantt, S.F. Conti, *J. Bacteriol.* **97**, 1486 (1969).
[3] J.M. Shively, G.L. Decker, J.W Greenwalt, *J. Bacteriol.* **96,** 2138 (1970).
[4] G.C.Cannon *et al.*, *Appl. Env. Micro.* **67,** 5351 (2001).
[5] C.A. Kerfeld, M.R. Sawaya, S. Tanaka, C.V. Nguyen, M. Phillips, M. Beeby, T.O. Yeates, *Science* **309**, 936 (2005).

Microdiffraction Imaging of Semiconductor Materials

T. Baumbach[a], D. Lübbert[a], P. Mikulik[c], L. Helfen [a,b], P. Pernot[a,b], Ch. Landesberger[d], J. Schreiber[e], S. Keller[f], S.P. DenBaars[f], and J. Baruchel[b]

[a]ANKA / Institute for Synchrotron Radiation, Forschungszentrum Karlsruhe GmbH, P.O. Box 36 40, D-76021 Karlsruhe, Germany
[b]European Synchrotron Radiation Facility, F-38043 Grenoble
[c] Masaryk University, Kotlarska 2, 61137 Brno, Czech Republic
[d] Fraunhofer Institute for Reliability and Microintegration, D-80686 Munich, Germany
[e] Fraunhofer Institute for Nondestructive Testing, D-01326 Dresden, Germany
[f] University of California, Santa Barbara, California 93106

tilo.baumbach@iss.fzk.de

We report on a method for microstructural characterization and quality control of single-crystalline materials and epitaxial devices in microelectronics and micro system technology.

The parallel-beam X-ray microdiffraction imaging technique realizes spatial resolution on a µm scale. The method is based on a combination of x-ray rocking curve analysis and digital X-ray diffraction topography. Back projection and multi peak analysis of local rocking curves allows full field mapping of microdiffraction properties. Segmentation procedures and 2D and 3D reconstruction of characteristic parameters provide convenient means to monitor the local crystalline quality in semiconductor microstructures.

The development and production of highly perfect semiconductor materials and their application in components in various branches of microelectronics and micro system technology require information on their structural perfection. Of crucial importance are structural properties and their relations to technological steps. Moreover, the investigation of structure-property relationships for the components, from semiconductor substrate up to the final component, e.g. the completed laser or integrated circuit, and beyond to the entire device, e.g. the single photon counting pixel detector arrays, the finished PCB-unit or hybrid circuit, is needed.

We demonstrate the principles of imaging and reconstruction of the full field micro-diffraction imaging method and its instrumental realization. We illustrate the potential for technologically relevant applications by examples of non-destructive testing for

- *Thin Chip technology* – Vertical System Integration by vertical interchip bonding
- *Wafer technology* – macrodefects and dislocation density mapping in GaAs and InP
- *GaN – technology* – virtual substrates for blue laser diodes by GaN Epitaxial Lateral Overgrowth on sapphire and SiC
- *Flip-Chip technology* – strain and damage induced by the interconnection technology
- *Direct converting x-ray detectors* – strain and defect analysis

and others.

Protein Associations

Georg E. Schulz

Institut für Organische Chemie und Biochemie der Universität 79104 Freiburg i. Br., Germany

georg.schulz@ocbc.uni-freiburg.de

Noncovalent forces are crucial for all molecular aspects of life. For proteins they are important for folding linear polypeptide chains to intrinsically stable globular units, which in turn may associate noncovalently to form larger aggregates. Among such aggregates are crystals suitable for X-ray diffraction structure analysis. While 3-dimensional crystals belong to a space group, fibrous aggregates belong to 1-dimensional groups and oligomeric enzymes to point groups. Common to all of them is an abundant internal symmetry, the role of which will be discussed. Experimental data on crystal contact production will be reported. Further data on converting crystal contacts to contacts stable in solution and on forming *de novo* protein-protein contacts will be presented.

Teil II

Mikrosymposien

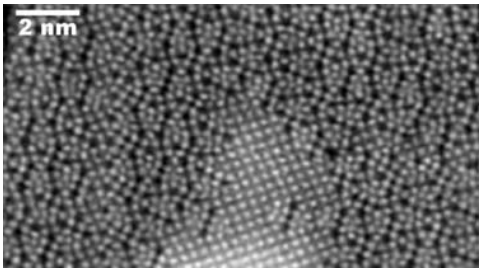
Strukturuntersuchungen an Niob-Wolfram-Oxiden mittels Z-Kontrast

F. Krumeich und R. Nesper

Laboratorium für Anorganische Chemie, ETH Zürich
CH-8093 Zürich, Schweiz

krumeich@inorg.chem.ethz.ch

Ausgehend vom vollständig oxidierten $Nb_8W_9O_{47}$ wird durch formale Substitution von zwei Nb^{5+} durch jeweils ein Nb^{4+} und W^{6+} die Mischkristallreihe $Nb_{8-n}W_{9+n}O_{47}$ ($0<n<5$) gebildet [1]. Die Oxidation dieser reduzierten Phasen, die alle isostrukturell mit einer dreifachen Überstruktur der tetragonalen Wolframbronzen kristallisieren [2], führt bei T_{OX} = 1200°C zur Bildung der thermodynamisch stabilen Phasen. Niedrigere Oxidationstemperaturen hingegen ergeben Produkte, die neuartige Strukturelemente sowie ungewöhnliche Ordnungsvarianten enthalten [3,4]. Solche Strukturen können generell direkt mit HRTEM in Projektion entlang der kurzen kristallographischen Achse aufgeklärt werden, da die Positionen der Metallatomsäulen nahe dem Scherzer Fokus als dunkle Kontraste abgebildet werden. Als ergänzende Methode wurde nun die Raster-transmissionselektronenmikroskopie mit einem Dunkelfeld-detektor für grosse Streuwinkel angewandt. Unter den gewählten Abbildungsbedingungen (Z-Kontrast) lassen sich nicht nur die Metallpositionen bestimmen sondern auch zusätzliche Informationen über die Elementverteilung erhalten, wie kürzlich für $Nb_8W_9O_{47}$ gezeigt worden ist [5].



Oxidiert man $Nb_4W_{13}O_{47}$ bei T_{OX} = 1200°C, so entstehen $Nb_4W_7O_{31}$ und WO_3, wie aus dem Phasendiagramm zu erwarten ist. Bei T_{OX} = 1000°C beobachtet man nur wenige Ausscheidungen von WO_3, die in den Abbildungen mit Z-Kontrast heller erscheinen als die umgebende bronzeartige $(Nb,W)O_x$-Matrix (Abb.). Häufig treten planare Defekte auf, die ungewöhnliche, über Kanten verknüpfte Fünfecke aus $(Nb,W)O_6$-Oktaedern enthalten.

[1] F. Krumeich, A. Hussain, C. Bartsch, and R. Gruehn, *Z. anorg. allg. Chem.* **621**, 799-806 (1995).
[2] F. Krumeich, M. Wörle, and A. Hussain, *J. Solid State Chem.* **149**, 428-433 (2000).
[3] F. Krumeich, *J. Solid State Chem.* **119**, 420-427 (1995).
[4] F. Krumeich, C. Bartsch, and R. Gruehn, *J. Solid State Chem.* **120**, 268-274 (1995).
[5] A. I. Kirkland, W. O. Saxton, *J. Micros.* **206**, 1-6 (2002).

TEM-Untersuchungen der Struktur und Bildung von As-Ausscheidungen in GaAs

H. Kirmse[a], I. Häusler[a], I. Hähnert[a], W. Neumann[a], F.-M. Kiessling[b] und P. Rudolph[b]

[a]Humboldt-Universität zu Berlin, Institut für Physik, AG Kristallographie, Newtonstraße 15, D-12489 Berlin
[b]Institut für Kristallzüchtung, Max-Born-Straße 2, D-12489 Berlin

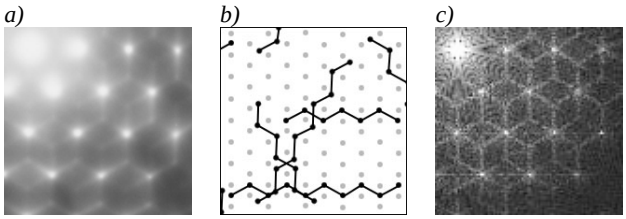
holm.kirmse@physik.hu-berlin.de

Mit der Zunahme des Anteils epitaktisch gewachsener ternärer und quaternärer Verbindungshalbleiter auf der Basis von GaAs-Substraten erhöhen sich die Anforderungen an die Qualität der Substratoberfläche. Bei den Standardkristallzüchtungsverfahren (LEC, VGF) aus As-reichen Schmelzen werden immer unerwünschte As-Auscheidungen beim Abkühlen der Kristalle infolge retrograder Löslichkeit gebildet. Die Züchtung von GaAs nach der dampfdruck-kontrollierten Czochralski-Methode aus Ga-reichen Schmelzen führt hingegen zu einer Verringerung der Stöchiometrieabweichung, realisiert u.a. durch eine Reduzierung des überschüssigen Arsens, welches als As-Ausscheidungen konglomerieren kann. Als Voruntersuchung zur Minimierung ihrer Bildung werden die As-Ausscheidungen strukturell charakterisiert.

Auf Zwischengitterplätzen eingebaute Atome lassen sich mit Hilfe der diffusen Elektronenstreuung in einem Transmissionselektronenmikroskop (TEM JEOL JEM 2200FS, Beschleunigungsspannung 200kV) nachweisen. Zur Interpretation des Beugungsbildes wurde das Verfahren der Fourier-Transformation ausgehend von einer zwei-dimensionalen Struktur aus dem Ortsraum in den Frequenzraum (Fourier-Raum) angewendet.

Im Beugungsbild (Abb. a) sind neben den Beugungs-reflexen der GaAs-Matrix zusätzliche Linien erkennbar, die durch die Streuung an Zwischengitteratomen entstehen. Der Einbau von As auf Zwischengitterpositionen der Zinblende-Struktur erfolgt in den unbesetzten 1/8 Würfeln und hier in eine der durch jeweils drei As-Atome gebildeten Lücken. Die Projektion dieser Anordnung auf die (111)-Ebene ist in Abb. b) gezeigt. Das Frequenzspektrum (vgl. Abb. c) zeigt eine sehr gute Übereinstimmung der Linienpositionen mit dem experimentellen Bild.

Die Charakterisierung wird durch hochaufgelöste TEM (HRTEM), energiedispersive Röntgenspektroskopie (EDXS) sowie Raster-TEM (STEM) vervollständigt.



Diffuse Elektronenstreuung an As-Ausscheidungen in GaAs: a) Ausschnitt aus dem experimentelle Beugungsbild (Zonenachse [111]), b) (111)-Projektion der Atompositionen der Zinblende-Struktur (grau) und der zusätzlichen As-Atome (schwarz), c) Frequenzspektrum.

TEM Untersuchungen zur Domänenstruktur und –orientierung in PZT Keramik

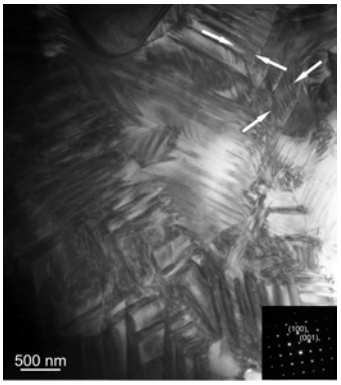
L. A. Schmitt*, R. Theissmann*, K. A. Schoenau*, M. Knapp*, H. Kungl+, H. Fuess*

*Strukturforschung, Institut für Materialwissenschaft, Petersenstraße 23, Technische Universität Darmstadt, D-64287 Darmstadt.
+Institut für Keramik im Maschinenbau, Fakultät für Maschinenbau, Haid-und-Neu-Straße 7, Universität Karlsruhe, D-76131 Karlsruhe.

Ljuba@st.tu-darmstadt.de

In dieser Arbeit wurde die transmissionselektronenmikroskopische Bestimmung der Domänenstruktur und -orientierung von $Pb(Zr_xTi_{1-x})O_3$ für verschiedene Zusammensetzungen im Bereich x=0.6-0.45 durchgeführt. Die beobachteten Domänenkonfigurationen wurden mit den von Sapriel [1] theoretisch bestimmten Orientierungen verglichen.

In verschiedenen Proben, deren Zusammensetzung dem morphotropen Phasengebiet zuzuordnen ist, wurden Nanodomänen beobachtet. Das Auftreten von Nanodomänen wurde bisher in der Literatur für Lanthan dotierte PZT Keramik von Demczyk et al. [2] beschrieben. Einige Nanodomänen sind in der Abbildung mit Pfeilen markiert.



Auftreten von Nanodomänen in Probe $Pb(Zr_{0.54}Ti_{0.46})O_3$. Hellfeldaufnahme der [010]-Zone.

Darüber hinaus zeigten in-situ TEM Heizexperimente während der Abkühlphase die Bildung von Domänenstrukturen im Nanometerbereich. Die Ergebnisse aus den lokalen elektronenmikroskopischen Untersuchungen wurden mit Synchrotron-Pulverdiffraktometriedaten, die in Transmission bei verschiedenen Temperaturen gemessen wurden, verglichen.

Die Autoren bedanken sich für die Unterstützung durch den Sonderforschungsbereich 595 „Elektrische Ermüdung in Funktionswerkstoffen“.

[1] J. Sapriel, *Phys. Rev. B* **12** (11), 5128-5140 (1975).
[2] B. G. Demczyk, R. S. Rai and G. Thomas, *J. Am. Ceram. Soc.* **73** (3), 615-620 (1990).

Konfiguration von Kontaktzwillingen in Ag Nanopartikeln im Glas

H. Hofmeister[a], K.-D. Schicke[a], M. Dubiel[b]

[a]Max-Planck-Institut für Mikrostrukturphysik, 06120 Halle
[b]Fachbereich Physik, Martin-Luther-Universität Halle-Wittenberg, 06108 Halle

hof@mpi-halle.mpg.de

In Glas eingebettete Metallpartikel mit Nanometerabmessungen werden seit Jahrhunderten für die Herstellung farbiger Gläser benutzt. Die optischen Eigenschaften dieser Materialien hängen von der Grösse der Partikel, sowie deren Gestalt und Anordnung ab. Häufig werden in diesen Nanopartikeln Planardefekte, z.B. Zwillingsgrenzen, beobachtet, die von Keimbildungs-, Wachstums- und Deformationsprozessen herrühren können. Ihre strukturelle Charakterisierung mittels hochauflösender Elektronenmikroskopie (HREM) soll Aufschluss über mögliche Zusammenhänge mit Spannungszuständen in der Glasmatrix geben.

Annähernd sphärische Silberpartikel mit Abmessungen zwischen 1 und 10 nm wurden in kommerziellem Kalknatron-Silikatglas durch Natrium-Silber-Ionenaustausch bzw. Ag^+-Ionenimplantation erzeugt [1,2]. Für die elektronenmikroskopische Untersuchung wurden Glasproben durch mechanisches Polieren und Ionenstrahlätzen abgedünnt und beidseitig mit einer dünnen Kohlenstoffschicht bedeckt. Art und Konfiguration der Zwillingsgrenzen wurden aus unter annähernd optimalen Kontrastbedingungen erhaltenen HREM-Abbildungen (JEM 4010) analysiert.

Neben einkristallinen Nanopartikeln treten bei beiden Herstellungsrouten auch solche mit einfachen bzw. vielfachen Kontaktzwillingen auf. Die Zwillingsebenen sind immer vom Typ {111}. Dabei sind lineare Vielfachzwillinge mit parallelen Zwillingslamellen häufiger nach Ionenimplantation zu beobachten, während zirkulare Vielfachzwillinge mit zyklischen Zwillingssegmenten öfter nach Ionenaustausch auftreten. Unabhängig von der Zwillingsvielheit bzw. der Anordnung der Zwillingsgrenzen kann man neben Zwillingen mit regulärer Konfiguration auch Zwillinge mit davon komplexem Aufbau beobachten.

Solche Konfigurationen können z.B. ein- oder beidseitig unmittelbar an die Zwillingsebene angrenzende Stapelfehler enthalten, die zu einem mehrlagigen Bereich mit hexagonaler Stapelfolge führen. Ausserdem werden auch lineare Vielfachzwillinge mit nur 3 Atomlagen dicken Zwillingslamellen beobachtet, die eine Zwillingsüberstruktur mit hexagonaler Stapelfolge erzeugen. Die bei <110> Zonenachsenorientierung erhaltene Abbildung der Zwillingskonfiguration erlaubt eine Analyse von Netzebenenabständen und Winkelbeziehungen der beteiligten Gitterbereiche. Trotz teilweise erheblicher Kontrastschwankungen konnten hierbei keine Änderungen festgestellt werden.

[1] Hofmeister, H., Tan, G.-L., Dubiel, M.: J. Mater. Res. **20** (2005) 1551-1562.
[2] Hofmeister, H., Dubiel, M., Tan, G.-L., Schicke, K.-D.,: Physica Status Solidi **202** (2005) 2321-2329.

Bestimmung der Ge-Konzentration von (Si,Ge)-Inseln mittels TEM

I. Häusler[a], H. Schwabe[a], H. Kirmse[a] und W. Neumann[a]

[a]Humboldt-Universität zu Berlin, Institut für Physik, AG Kristallographie, Newtonstraße 15, 12489 Berlin, Deutschland

haeusler@physik.hu-berlin.de

Bei der Kristallisation von (Si,Ge) aus einer siliziumgesättigten und germaniumangereicherten Si-Ge-Bi Lösung mittels Flüssigphasenepitaxie entstehen auf einem (001)-orientierten Si-Substrat selbstorganisierte {111}-facettierte Inseln. Dieses dreidimensionale pseudomorphe Wachstum wird durch die Gitterfehlpassung zwischen dem Substrat (Si) und der aufwachsenden Schicht (Si,Ge) verursacht (Stranski-Krastanov-Wachstumsmode). Da das Wachstum nah am thermodynamischen Gleichgewicht stattfindet, bestimmt die Germaniumkonzentration in der Lösung entscheidend die Inselgröße und deren Zusammensetzung.

Die strukturellen und chemischen Eigenschaften der (Si,Ge)-Inseln wurden mittels Transmissionselektronen-mikroskopie (TEM) bestimmt. Zur Ermittlung der Germaniumverteilung wurden verschiedene Techniken angewendet. Zum einem konnten, aus dem Vergleich von Verspannungsfeldern hochaufgelöster TEM-Abbildungen mit simulierten HRTEM-Abbildungen, Aussagen über die chemische Zusammensetzung von Inselteilbereichen gewonnen werden. Zur Ermittlung des Verspannungsfeldes aus dem zweidimensionalen Bildkontrast wurde das DALI-Programm [1] genutzt, welches auf der „Peak-finding“-Methode basiert. Dem gegenüber steht die direkte Auswertung der energiedispersiven Röntgenstrahlung (EDX). Dabei wurden die Absorption in Abhängigkeit von der Inselgeometrie und von der Probendicke, Rückstreuungserscheinungen, sowie Fluoreszenzeffekte in einer modifizierten ZAF-Korrektur berücksichtigt.

Bei beiden Verfahren erhält man eine von der Inselbasis zur (001)-Deckfacette tendenziell zunehmende Germanium-konzentration. Bei Inseln mit einer Basisbreite von ca. 422 nm und einer Höhe von ca. 119 nm konnten zwei unterschiedliche Bereiche festgestellt werden. Im untersten Inseldrittel nimmt die Konzentration stetig von 0 auf 20 at.% Ge zu. Im darüberliegenden Bereich liegt eine konstante Germaniumkonzentration vor. Ähnliches Verhalten konnte auch anhand der Verspannungsfeld-analyse festgestellt werden. Mit zunehmender Höhe nimmt die Gitterrelaxation im unteren Inseldrittel zu, diese Zunahme impliziert eine Zunahme des Germaniumgehalts. Weiterhin konnte festgestellt werden, dass die Abschätzung der Germaniumkonzentration anhand der Inselgröße [2] nur die obere Grenze des Germaniumgehalts angibt.

[1] A. Rosenauer, U. Fischer, D. Gerthsen, A. Förster, Ultramicroscopy 72 (1998) 121.
[2] W. Dorsch, Diss, Friedrich-Alexander-Universität Erlangen-Nürnberg, (1998).

Hochdrucksynthese und Kristallstruktur des silicat-ähnlichen Hafniumboratates β-HfB_2O_5

Johanna S. Knyrim und Hubert Huppertz

Department Chemie und Biochemie, Ludwig-Maximilians Universität München,
Butenandtstrasse 5–13 (Haus D), 81377 München

E-mail: huh@cup.uni-muenchen.de

In den letzten Jahren konnten wir das Wissen über Borate unter Hochdruck-/Hochtemperaturbedingungen deutlich erweitern. Dabei zeigten die neuen Phasen $RE_3B_5O_{12}$ (*RE* = Er–Lu) [1] strukturelle Analogien zu dem Silicat Semenovit, womit sie als Bindeglied zwischen den Boraten und Silicaten aufgefasst werden können.

Auf der Suche nach neuen Verbindungen im Bereich der silicat-analogen Borate unter Hochdruck-/Hochtemperaturbedingungen, konnten wir die neue silicat-ähnliche Phase β-HfB_2O_5 synthetisieren. Die Darstellung erfolgte ausgehend von den Oxiden in einer Multianvil-Apparatur bei 7,5 GPa und 1200 °C [3]. Die Verbindung kristallisiert monoklin mit den Parametern $P2_1/c$, a = 438,48(9), b = 690,60(2), c = 897,60(2) pm, β = 90,76(3)°, Z = 4, R_1 = 0,0210, wR_2 = 0,0502 (alle Daten).

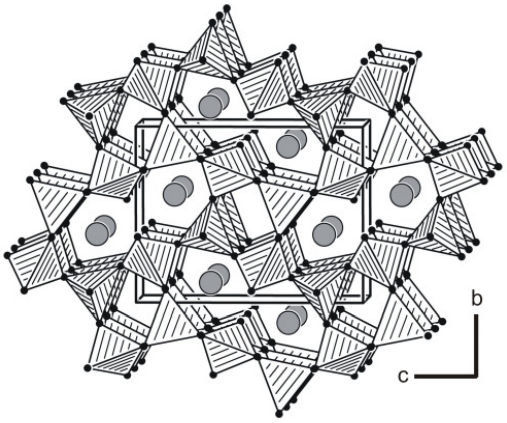


Abbildung 1: Kristallstruktur von β-HfB_2O_5 (Blick entlang [100]).

Die Struktur (Abb.1) ist aus eckenverknüpften BO_4-Tetraedern aufgebaut, welche zu Schichten miteinander verknüpft sind. Innerhalb der Schichten erfolgt die Verknüpfung der Tetraeder zu Vierer- und Achterringen ähnlich dem Schichtsilicat Apophyllit. Der Nomenklatur nach Liebau [2] zur Folge handelt es sich hierbei um eine unverzweigte Vierer Einfachschicht.

[1] H. Emme, M. Valldor, R. Pöttgen, H. Huppertz, *Chem. Mater.* **58b**, 2707- 2715 (2005).
[2] F. Liebau, *Structural Chemistry of Silicates*, Springer-Verlag, Berlin, Heidelberg (1985).
[3] H. Huppertz, *Z. Kristallogr.* **219**, 330-338 (2004).

Thermoelastic behaviour of graphite from in situ high-(P,T) neutron diffraction

S. Lowitzer[a], B. Winkler[a] and M. Tucker[b]

[a]Institut für Mineralogie, Universität Frankfurt am Main; [b]ISIS, Rutherford Appleton Laboratory, Chilton, UK

b.winkler@kristall.uni-frankfurt.de

We have studied the pressure- volume- temperature (P-V-T) relationship of graphite up to pressures of 6 GPa and temperatures up to 1250K. Neutron powder diffractograms were collected on the PEARL/HiPr diffractometer at ISIS / Rutherford Appleton Laboratory (UK). The heatable Paris-Edinburg cell [1] was employed. Temperature was measured by neutron resonance absorption spectroscopy [2]. The pressure was obtained from an internal MgO standard. The Rietveld-refined data were fitted with several equation of states (EOS). The fit of a Vinet EOS to our data is shown in Fig. 1.

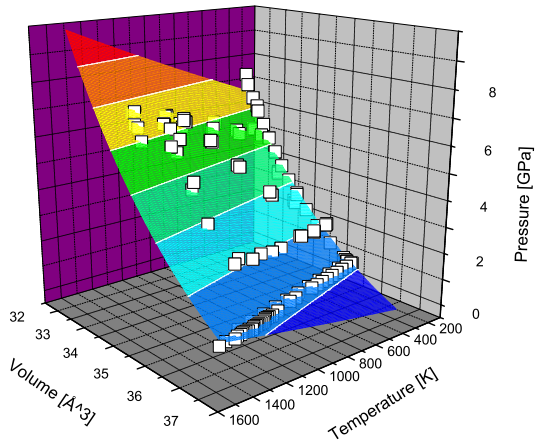


Figure 1: Fit of a Vinet EOS (surface) to the experimental data (squares)

The data analysis is still in progress, but our data support a very high pressure derivative of the bulk modulus [3], $B' = \frac{\partial B}{\partial P} \approx 9$, with a temperature derivative $\frac{\partial B}{\partial T} \approx$ -2 × 10^6 K^{-1}. We obtain also a high bulk modulus [4] B ≈ 38 GPa.

[1] Y. Godec, M. Dove, M. Tucker, S. Redfern, W. Marshall, G. Syfosse,J. Besson *High Press. Res.* **21**, 263-280 (2001).
[2] H. Stone, M. Tucker, F. Meducin, M. Dove, S. Redfern, Y. Godec, W. Marshall *J. Appl. Phys* **98**, 064905 (2005).
[3] M. Hanfland, H. Beister, K. Syassen *Phys. Rev. B* **39**, 12598-12603 (1989).
[4] Y. Zhao, I. Spain *Phys. Rev. B* **40**, 993-997 (1989).

Phasenumwandlungen von Tellur bei hohen Drucken und Temperaturen

C.Hejny[a], S. Falconi[b], L.F. Lundegaard[b], M.I. McMahon[a]

[a] Mineralogisches Institut, Universität Heidelberg, D-69120 Heidelberg
[b] The School of Physics, The University of Edinburgh, EH9 3JZ Edinburgh, UK

Email: Clivia.Hejny@min.uni-heidelberg.de

Inkommensurable modulierte Strukturen sind ein weit verbreitetes Phänomen bei Elementen unter Hochdruckbedingungen. So zeigen die Elemente Ba, Sr, K, Rb, As, Sb, Bi und Sc alle inkommensurable Wirt-Gast- Strukturen bei erhöhten Drucken [1], während bei S, Se, Te, Br und I inkommensurable modulierte Strukturen festgestellt wurden [2]. S-III, Se-IV und Te-III haben dieselbe monokline, inkommensurable modulierte Struktur *I'2/m*(0q0)*s*0, die bei Raumtemperatur in S bei Drucken von 75 bis 153GPa stabil vorliegt, in Se von 41 – 80GPa und in Tellur von 4.5 – 29.2GPa. Der die Modulation beschreibende Wellenvektor *q* ist sowohl von P als auch von T abhängig (Fig.1).
Die inkommensurable modulierte Struktur ist bei geringen Drucken von ca. 4PGa bis zur Schmelzkurve stabil. Frühere Untersuchungen haben gezeigt, dass Te-III bei Raumtemperatur bei 29.3GPa direkt in Te-V transformiert, während nun gezeigt werden kann, dass Te-III bei erhöhten Temperaturen zu Te-IV mit rhomboedrischer β-Po-Struktur transformiert. Te-IV ist nur oberhalb 313K stabil, wobei sich das Stabilitätsfeld mit steigender Temperatur stark erweitert.

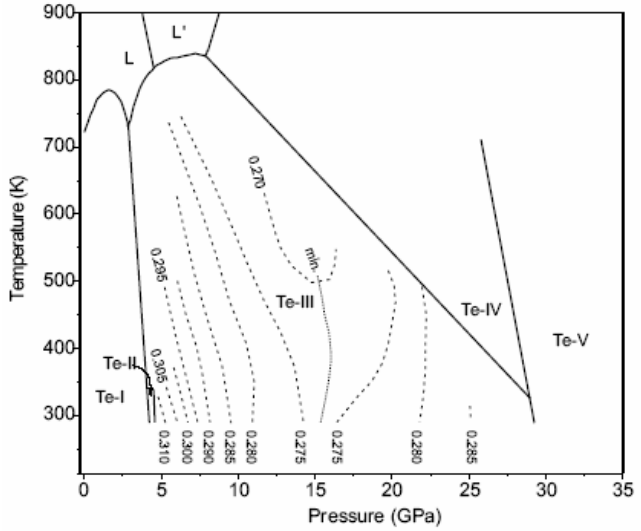


Fig.1: Phasendiagram von Tellur mit eingezeichneter P-T-Abhängigkeit des inkommensurablen Wellenvektors *q*.

[1] M.I. McMahon, R.J. Nelmes, Z. Kristallogr. **219**, 742 (2004) und Referenzen darin. O. Degtyareva; M.I. McMahon; R.J. Nelmes: Phys. Rev. B**70**, 184119(2004). H. Fujihisa; Y. Akahama; H. Kawamura; Y. Gotoh; H. Yamawaki; M. Sakashita; S. Takeya; K. Honda. Phys. Rev. B**72**, 132103 (2005).
[2] C. Hejny; L. Lundegaard; S. Falconi; M.I. McMahon; M. Hanfland; Phys. Rev.B70, 0200101 (2005) und Referenzen darin

Stoichiometric valence and structural valence: distinct properties of atoms

F. Liebau[a], X. Wang[b]

[a] Institut für Geowissenschaften d. Universität, D-24098 Kiel.
[b] Dept. of Chemistry, University, Houston TX 77204, USA.

liebau@min.uni-kiel.de

Due to the electrostatic valence rule, the valence of an atom is distributed between bonds to its surrounding neighbours. According to the bond valence model,

$$V = \Sigma s_{ij} = \Sigma \exp[(r_0 - D_{ij}) / b] = (BVS). \quad (1)$$

For the vast majority of [$\mathbf{AX}_n$] polyhedra, calculated bond valence sums are within 0.1 v.u. equal to the integer number atom valences. However, an increasing number of bond valence sums of cations have been reported that deviate by up to 1.0 v.u. from these atom valences. Statistical analyses [1, 2] of >2000 [$\mathbf{LX}_n$] polyhedra [**L** = cations with one lone electron pair, **X** = O^{-II}, S^{-II}, Se^{-II}] have shown that such deviations are the larger the more distorted the [$\mathbf{LX}_n$] polyhedra. From the results of these analyses it is concluded that distinction has to be made between two different kinds of valence [2].

Stoichiometric valence. According to stoichiometry, each atom has an *affinity* to bind a certain number of other atoms. This affinity is called *stoichiometric valence,* ${}^{stoich}V$, or oxidation number. It is numerically equal to the number of hydrogen atoms or other monovalent atoms that an atom can bind or substitute in a chemical compound. Its numerical value is an integer number that is determined by the position of the element in the Periodic System of Elements, but is independent of the structure of the compound.

Structural valence. An atom in a compound has a certain *bonding power* that is distributed between its surrounding atoms. The value of the bonding power of a cation depends on its own bonding requirements and that of its surrounding anions. Because it is manifested in the structure of the compound, the term *structural valence,* ${}^{struct}V$, is proposed. The exact value of ${}^{struct}V$ should be obtained from quantum mechanical methods. Bond valence sums calculated from structure data with (1) can be considered approximate values of ${}^{struct}V$.

From the statistical analyses [1, 2] it follows that for undistorted [$\mathbf{LX}_n$] polyhedra, numerical values of ${}^{struct}V_i$ and ${}^{stoich}V_i$, measured in v.u., are equal. With increasing polyhedron distortion, numerical ${}^{struct}V_i$ values progressively deviate from the corresponding integer number values of ${}^{stoich}V_i$ according to

$$(BVS)_i = \Sigma s_{ij} = A|\mathbf{\Phi}_i| + B. \quad (2)$$

Here $\mathbf{\Phi}_i$ is the asphericity parameter as defined in [1].

Although $\mathbf{\Phi}_i$ is not a universal distortion index and the conclusions have been drawn only from statistical analyses of [$\mathbf{LX}_n$] polyhedra, we assume that these conclusions are also valid for any other [$\mathbf{AX}_n$] polyhedra.

[1] Wang, X.; Liebau, F.: Z. Krist. **211** (1996) 437-439.
[2] Liebau, F., Wang, X.: Z. Krist. **220** (2005) 589-591.

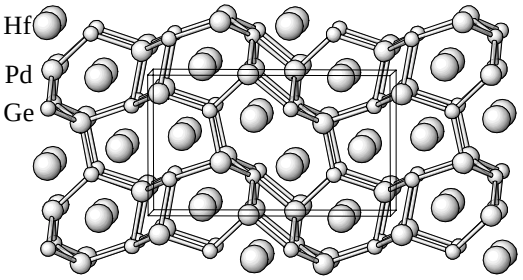
Crystal Structure of HfPdGe solved from multi-twinned Specimen

R. Demchyna, Yu. Prots, U. Schwarz.

Max-Planck-Institut für Chemische Physik fester Stoffe,
Nöthnitzer Str. 40, 01187 Dresden, Germany

The new ternary germanide HfPdGe was synthesized by arc melting of the stoichiometric mixture of elemental components with subsequent annealing at 800° C.

The crystal structure of the title compound represents a new type: ($P2_1/m$, a = 6.65205(9) Å, b = 3.93048(5) Å, c = 11.4421(2) Å, β = 90.10(1)°, Z = 6). The structure determination was complicated by the tendency of all investigated single crystal specimens to form twins. Analysis of reflections intensities in the initially detected hexagonal metric of the investigated crystals ($a \approx 13.30$ Å, and $c \approx 3.93$ Å) reveals disagreement with hexagonal Laue symmetry. In reality the crystals exhibit reticularly twinned domains (I, II, III) rotated around a threefold axis parallel to the twofold monoclinic axis thus resulting in partially overlapping lattices. Additionally, each domain is pseudo-merohedrally twinned by a rotation of 180 ° around the monoclinic c axis (designated by + and –). A final decomposition of the collected data set into the constituting parts of each twin component allowed a verification of the structure model with the final least square refinement resulting in residuals of R_F = 0.027 and R_w = 0.030. This procedure indicates a ratio of twin components of 0.306(2) : 0.148(1) : 0.161(3) : 0.129(3) : 0.073(3) : 0.182(3) for I(+), I(–), II(+), II(–), III(+) and III(–) domains, respectively. Finally, the structure model with an ordered distribution of all atoms was successfully confirmed by Rietveld refinement.



Hf species in the structure of HfPdGe are embedded into 3D polyanion built up by alternating Pd and Ge atoms. The environment of all Pd species within this framework is distorted tetrahedral. Coordination of Ge atoms: distorted tetrahedral with d(Ge–Pd) = 2.528(4)÷2.648(3) Å, planar trigonal with d(Ge–Pd) = 2.495(2)÷2.521(3) Å and five-fold with d(Ge–Pd) = 2.540(2)÷2.588(2) Å. The construction of this framework reassembles the features of the polyanions found for TiNiSi and ZrNiAl types, as well as for ZrPdGa [1] with LaNiAl structure type [2].

[1] R. Demchyna *et al., Z. Anorg. Allg. Chem.* **630** (2004) 1717.
[2] G. Cordier *et al., J. Magn. Magn. Mater.* **76** (1988) 653.

Silber(I)-tellur(id)-bromide: Partiell reduzierte Materialien mit hohen Ionenmobilitäten

S. Lange, T. Nilges*

Institut für Anorganische und Analytische Chemie und
SFB 458 „ Ionenbewegung in Materialien mit ungeordneten Strukturen“
Universität Münster, D-48149 Münster

nilges@uni-muenster.de

In Technologiezweigen wie der Mikroelektronik und der Halbleiterindustrie finden Materialien mit hochmobilen Ionen zunehmend Anwendung. Neben den Anwendungsfeldern Ionenleiter-Batterien oder Sensoren werden mit Hochdruck Silberionenleiter zur Implementierung in Massenspeichermedien als sog. „programmable metallization cell memory devices“ (PMC) gesucht [1, 2].

Uns gelang neben $Ag_5Te_2Cl_{1-x}Br_x$ [3] mit der Synthese neuer Silber(I)-tellur(id)-bromide ein Schritt zu Materialien mit ionischer und kovalenter Chalkogenteilstruktur, die in dieser Form bisher für Münzmetall-chalkogenhalogen-Verbindungen nicht beobachtet wurde. Kristallographisch stellen diese schichtartig aufgebauten Verbindungen aufgrund von Zwillingsbildung und stark nichtharmonischem Verhalten der Silberionen ein interessantes Arbeitsfeld dar. Aus Einkristallstrukturuntersuchungen und Analyse der nicht-harmonischen Auslenkungsparameter konnten die Diffusionspfade der Ionen abgeschätzt werden [4]. Es zeigte sich, dass die kovalenten Bindungsanteile einen direkten Einfluss auf die Ionenmobilitäten und Diffusionspfade besitzen. Halogenschichten sind, im Gegensatz zu den Chalkogenschichten, für Silberionen wenig durchlässig. In Einklang mit diesen Ergebnissen stehen impedanzspektroskopische und schwingungsspektroskopische Untersuchungen, die sich in direkter Relation zu den strukturellen Gegebenheiten diskutieren lassen.

Aus kristallchemischer Sicht zeigen die Anionen-Teilstrukturen der neuen Materialien strukturelle Verwandtschaft zu Silicaten und dem Bor-Netzwerk in MgB_2. Die kovalenten Tellur-Baueinheiten bilden durch Silber-Ionen überbrückte, eindimensionale Ketten senkrecht zu den Schichten aus isolierten Anionen aus.

Strukturchemisch müssen die Silber(I)-tellur(id)-bromide zwischen Materialen mit rein kovalent vorliegenden Chalkogenketten oder –ringen und rein ionisch zu beschreibenden Chalkogenidhalogeniden eingeordnet werden.

[1] M. Kozicki, M. Mitkova, M. Park, M. Balakrishnan, *Superlattices and Microstructures* **34**, 459-465 (2003).
[2] C.-U. Pinnow, T. Happ (Infineon Technologies AG, Germany) DE 102004014965; C.-U. Pinnow, T. Mikolajick, T. Happ, R. Symanczyk (Infineon Technologies AG, Germany) DE 10323414.
[3] T. Nilges, S. Lange, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **631**, 3002-3012 (2005).
[4] S. Lange, T. Nilges, in Vorbereitung.

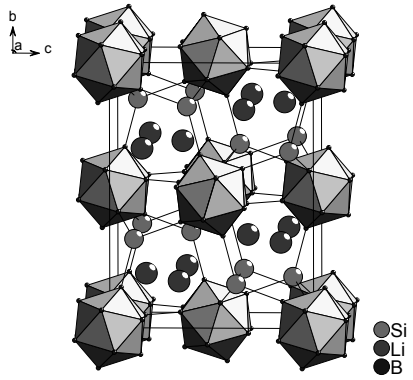
Das erste Lithiumboridsilicid: $Li_2B_{12}Si_2$

N. Vojteer, H. Hillebrecht

Albert-Ludwigs-Universität Freiburg, Institut für Anorganische und Analytische Chemie, Albertstr. 21, D-79100 Freiburg

harald.hillebrecht@ac.uni-freiburg.de

Im Zuge der Untersuchungen an binären und ternären Magnesium- und Lithiumboriden wurden kürzlich die ersten Magnesiumboridsilicide [1] und die ersten borreichen Lithiumboridcarbide [2] entdeckt. Diese Substanzklasse konnte nun folgerichtig durch die Synthese des ersten Lithiumboridsilicids $Li_2B_{12}Si_2$ ergänzt werden.



Kristallstruktur von $Li_2B_{12}Si_2$

Durch Umsetzung von Bor in einer Sn/Si/Li-Schmelze (1500 °C, h-BN-Tiegel, Ta-Ampullen) und Hydrolyse des Metallregulus wurden goldgelbe Einkristalle erhalten. Die Strukturlösung und Verfeinerung von Einkristalldaten (RG Cmce, a = 6,1034(6)Å, b = 10,9850(11)Å, c = 8,3989(8)Å, 656 Reflexe, 44 Variable, $R_1(F) = 0{,}029$, $wR_2(I) = 0{,}064$) ergibt eine vollbesetzte Li-Lage, eine Si-Lage und vier Bor-Lagen. Das Borgerüst besteht aus B_{12}-Ikosaedern. Diese bilden hexagonale Schichten, die entlang b mit der Sequenz ABAB aufeinander folgen. Die Schichten werden durch Silicium-Atome verknüpft, die Lithium-Atome befinden sich in den Hohlräumen des kovalenten Netzwerks.

Die Silicium-Atome sind mit Winkeln von 100,46(4)-111,00(3)° tetraedrisch von vier Ikosaederspitzen umgeben. Die Si-B-Bindungslängen betragen 2,0151(10)-2,0718(14)Å. Die Lithium-Atome sind ebenfalls von vier Ikosaedern umgeben. Die Koordinationssphäre besteht aus neun Bor-Atomen mit Abständen von 2,310(3)-2,613(4)Å und einem Si-Atom im Abstand von 2,350(3)Å. Die endohedralen B-B-Bindungen betragen 1,7657(12)-1,938(2)Å, die Länge der vier exohedralen B-B-Bindungen innerhalb einer Schicht ist 1,795(2)Å.

Die Ikosaederpackung und die Lage der Silicium-Atome sind im $MgB_{12}Si_2$ [1] völlig analog, der hohe Lithium-Gehalt ermöglicht jedoch eine höhere Symmetrie dieser Struktur.

[1] T. Ludwig, H. Hillebrecht, angenommen bei *J. Solid State Chem.* (2006).

[2] N. Vojteer, H. Hillebrecht, *Angew. Chem.* **118**, 172-175 (2006), *Angew. Chem. Int. Ed.* **45**, 165-168 (2006).

Die Durchlässigkeit von Fenstern in Zeolithen

H. Küppers und F. Liebau

Institut für Geowissenschaften der Universität D-24098 Kiel

kueppers@min.uni-kiel.de

Das Programm PLATON [1], Option SOLV, hat sich als sehr effizient erwiesen, um Volumen und Form von Poren in mikroporösen Kristallen zu bestimmen [2, 3]. Der nach der Methode von Spek [1] abgeleitete Porenraum kann so interpretiert werden, dass er durch eine Kugel abgesteckt wird, die über die Oberfläche der die Pore begrenzenden Atome rollt. Diese "rollende Kugel" kann als potentieller Gast angesehen werden. Durch Variation des Radius der Kugel ("probe radius" Δr) kann der für einen kugelförmigen Gast dieser Größe zugängliche Raum der Pore, einschließlich Ausbeulungen und Seitentaschen, ausgelotet werden.

Die maximale Größe eines kugelförmigen Gastes, der gerade noch durch ein Fenster zwischen zwei Hohlräumen hindurchpasst, d.h. der „Radius“ des Fensters, kann bestimmt werden, indem man den Gast-Radius Δr – von einem relativ großen Wert ausgehend – schrittweise verkleinert. Das Programm zeigt dann an, wann die beiden Hohlräume verschmelzen, d.h. bei welchem Gast-Radius das Fenster für den Gast durchlässig wird.

Während mit elementaren geometrischen Betrachtungen der "Durchmesser" eines Fenster nur für den Fall planarer Ringe angegeben werden kann, gestattet das vorliegende Verfahren, die Durchlässigkeit beliebig deformierter Ringe zu bestimmen. Die "rollende Kugel" findet auch längs gewinkelter Pfade ihren Weg.

Oft werden benachbarte Poren, z.B. parallele Kanäle, durch mehrere Fenster (d.h. beiden Kanälen gemeinsame Ringe) verknüpft. Um die Durchlässigkeit eines einzelnen Fensters zu untersuchen, kann man durch Eingabe "virtueller Atome" alle anderen Fenster blockieren und nunmehr den Radius eines kugelförmigen Gastes, der gerade noch das vorgegebene Fenster passieren kann, bestimmen und somit den "Durchmesser" dieses Fensters angeben.

Der Zeolith Afghanit bietet ein illustratives Beispiel einer Struktur, die ein kompliziertes Netzwerk mit vielen Ringen enthält, deren individuelle Durchmesser nach der oben beschriebenen Methode bestimmt werden .

[1] A. L. Spek, PLATON, A Multipurpose Crystallographic Tool, Utrecht, University, NL, (2005).
[2] H. Küppers, F. Liebau, Z. Kristallogr. Suppl. **21**, 120 (2004).
[3] H. Küppers, F. Liebau, A. L. Spek, submitted to J. Appl. Cryst. (2006).

In-situ X-ray Diffraction Studies on the Dehydrogenation of Potential Hydrogen Storage Materials

C. Weidenthaler, M. Mamatha, F. Schüth

Max-Planck-Institut für Kohlenforschung, Kaiser-Wilhelm-Platz 1, D-45470 Mülheim a.d.Ruhr

weidenthaler@mpi-muelheim.mpg.de

Due to limitation of natural resources, the development of new energy producers and energy carriers is one of the most challenging topics in the near future. For the usage of hydrogen as energy source, a storage materials with a storage capacity of more than 6.6 wt. % H_2 is required. For mobile applications, $NaAlH_4$ (sodium alanate), doped with Ti- or Zr-catalysts, is so far the most promising material for a reversible dehydrogenation-rehydrogenation at moderate pressures and temperatures. Nevertheless, the limitation of the storage capacity to 5.6 wt.% H_2 necessitates the investigation of other materials. Aim of this work is the analysis of the dehydrogenation behavior of different alkali and alkaline earth alanates followed by in situ X-ray diffraction and DSC studies. From dehydrogenation-rehydrogenation studies it is known that most of the alanates are not suited as reversible storage materials. Kinetics and/or thermodynamics are the main factors influencing the reversibility of the storage processes. Crystalline phases formed during the dehydrogenation or rehydrogenation influence both kinetics and thermodynamics of the whole system. For the identification of the phases stepwise formed during the storage process, the powder patterns collected in situ were analyzed. Differences for the alkali and the alkaline earth alanates became apparent. The following systems were analyzed: $KAlH_4$, $LiAlH_4$, $Mg(AlH_4)_2$, $Ca(AlH_4)_2$, $LiMg(AlH_4)_3$ and Na_2LiAlH_6.

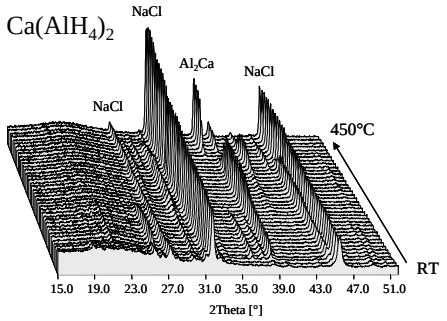


Fig. 1 final dehydrogenation product consist of an alloy and NaCl

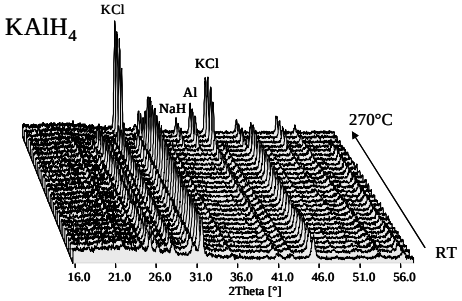


Fig. 2 final dehydrogenation product consist of NaH and KCl

Recrystallization of metals investigated by X-ray diffraction imaging

T. Wroblewski, A. Buffet[1]

HASYLAB, DESY, Hamburg

[1]Ecole Nationale Supérieure de Physique de Grenoble

thomas.wroblewski@desy.de

X-ray diffraction imaging allows the investigation of a large area of a polycrystalline specimen in a single shot. Dynamic processes like recystallization can, therefore, be studied without prior knowledge of where they occur. Even early stages of nucleation can be traced back using the information from images taken from the fully recrystallized specimen.

The experiments have been performed at HASYLAB beamline G3 [1] on cold rolled Cu and Al. Cu showed a stochastic behaviour which could be explained by the model of self organized criticality [2].

In Al an additional effect occurred: Grains that had nucleated early and grown to a rather big size vanished while grains that nucleated later and grew to a smaller size remained. This effect, that smaller grains seem to swallow larger grains, is in contradiction to the commonly assumed model of Oswald ripening.

A possible explanation is, that only the near surface region of the sample, where recrystallization may differ from the bulk behaviour, could be investigated. To solve this question, a new instrument is under construction [3]. With this novel set-up a slice through the specimen will be investigated allowing the separation of bulk and surface.

[1] T. Wroblewski et al., Nucl. Instrum. Meth. **A428**, 570-582, (1999)

[2] T. Wroblewski, Zeitschrift f. Metallkunde, **93**, 1228-1232, (2002)

[3] B. Hasse, W. Reimers, Z. Kristallogr., **S22**, 47 (2005)

Röntgenografische Untersuchungen der strukturellen Relaxation in Alkali-silikatgläsern

U. Precht[a], H.J. Pentinghaus[b]

[a]Forschungszentrum Karlsruhe GmbH, ITC-TAB, Technische Mineralogie, Postfach 3640, 76021 Karlsruhe

[b]Mineralogisches Institut, Universität Heidelberg, Im Neuenheimer Feld 236, 69120 Heidelberg

horst.pentinghaus@itc-tab.fzk.de

WAXS-Experimente an Alkalisilikatgläsern Gläsern haben gezeigt, daß der Strukturfaktor im Bereich von 0.5Å^{-1} bis 3Å^{-1} in bis zu drei Gauss-Profile zerlegt werden kann, deren Profilparameter (Flächen A_j, Maximumspositionen Q_j und Halbwertsbreiten ΔQ_j; $j \leq 3$) in charakteristischer Weise von der Zusammensetzung und der Temperatur abhängig sind [1-3].

Aus dem temperaturabhängigen Verlauf der Profilparameter ist zu erkennen, dass verschiedene Bereiche unterschieden werden können. Dies ist in Abb.1 exemplarisch für den Verlauf von Q_j im System $Na_2O*3SiO_2$ (NS3) dargestellt.

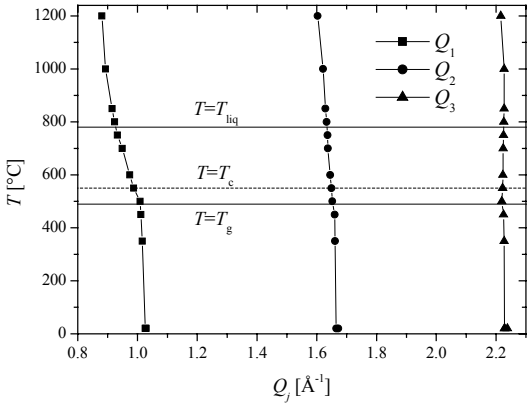


Abb. 1: Charakteristische Temperatur T_c aus dem Verlauf der Maximumspositionen Q_j als f(T) im System NS3.

Bis zu einer Temperatur T_c oberhalb von T_g zeigen sich nur geringe Änderungen in den Profilparametern, die auf thermische Ausdehnung zurückzuführen sind. Die Änderungen oberhalb von T_c können jedoch nur durch Strukturänderungen erklärt werden. Umgekehrt betrachtet, friert offensichtlich die sich mit fallender Temperatur verändernde Struktur bei Erreichen von T_c ein. Die aus den Viskositätsdaten ermittelten kritischen Temperaturen entsprechen den T_c aus den röntgenografischen Messungen.

Wir danken der DFG für die finanzielle Unterstützung.

[1] Precht, U., Pentinghaus, H.J.: In: Rammlmair, D. et al.(eds): Applied Mineralogy. Balkema, Rotterdam, 209-212(2000).

[2] Precht, U.; Pentinghaus, H.J.: Glastech. Ber. Glass Sci. Technol. 75 C2 410-413(2002).

[3] Pentinghaus, H.J., Precht, U., Göttlicher, J.: ICG XX Kyoto 2004, ISBN 4-931298-43-5 C3858.

Experiments with whith synchrotron radiation at the BESSY EDR-beamline

W. Leitenberger[a], U. Pietsch[b], T. Panzner[b], A. Pucher[a], Y. Bodenthin[b], T. Sant[b]

[a]Universität Potsdam, Inst. f. Physik D-14468 Potsdam, Germany
[b]Universität Siegen, Inst. f. Physik D-14468 Siegen, Germany

leitenberger@rz.uni-potsdam.de

We report about the current status of the EDR-beamline at BESSY synchrotron in Berlin. The beamline makes use of the white spectrum of a bending magnet in the energy range of 5 to 20 keV.
Various types of white beam X-ray techniques are applied for investigations of thin films, multilayers and powders. We routinely use techniques as reflectometry, grazing incidence diffraction and powder diffraction in its energy dispersive mode using energy dispersive detectors. Here the spectral distribution of the X-rays which is reflected or diffracted by the sample is recorded in a fixed angle. In this way the available energy spectrum is used completely and we can perform experiments with time resolution in the order of seconds and minutes [1]. This would be impossible to do using angular dispersive methods with the available photon flux.
Beside these established experimental techniques for material research we made use of the large spatial coherence length of the X-ray beam of several tens of µm in the available spectral range. We could experimentally determine the spatial coherence properties of the X-rays in the whole spectral range using pinhole diffraction the double slit and double mirror experiment [2-4]. The coherent X-rays where used to investigate the dynamics in soft matter in time scales of minutes using speckle correlation spectroscopy [2,4].
In additon we investigated the possibility of doing small angle X-ray scattering with white X-rays and obtained first results at colloidal suspensions in energy dispersive experiments.

[1] Y. Bodenthin, J. Grenzer, R. Lauter, U. Pietsch, P. Lehmann, D.G. Kurth, H. Möhwald, *J. Synchrotron Rad.*, **9,** 206-209 (2002).
[2]T. Panzner, W. Leitenberger, J. Grenzer, Y. Bodenthin, T. Geue, U. Pietsch, H. Möhwald, *J. Phys. D Appl. Phys.*, **36,** A93 - A97, (2003).
[3] W. Leitenberger, H. Wendrock, L. Bischoff, T. Weitkamp, *J. Synchrotron Rad.*, **11**, 190-197 (2004).
[4] U. Pietsch, T. Panzner, W. Leitenberger, I.A. Vartanyants, *Physica B*, **357,** 45-52. (2005).

Powder diffractometers with positional sensitive multidetector: data treatment, correction and analysis – example of instrument SPODI

A. Senyshyn[a], H. Boysen[b], M. Hölzel[a], F. Elf[c], H. Fuess[a] and R. Gilles[d]

[a]Institute for Material Science, Darmstadt University of Technology, Petersenstrasse 23, D-64287 Darmstadt, Germany
[b]Institute for Crystallography und Applied Mineralogy, LMU Munich, Theresienstrasse 41, D-80333 Munich, Germany
[c]Institute of Mineralogy, University of Bonn, Poppelsdorfer Schloss, 53115 Bonn, Germany
[d]Research reactor FRM-II, Munich University of Technology, Lichtenbergstr. 1, 85747 Garching, Germany

senyshyn@st.tu-darmstadt.de

Powder diffraction instruments at different neutron sources over the world stand as an equipment most demanded and intensively used by experimentalists. Each instrument as well as its specification and engineering design is widely known and utilizes in different experiments. The main idea of structure powder diffractometer SPODI, installed at neutron source FRM-II (Garching n. Munich), is to achieve the high-resolution along with high intensity. The set of unorthodox technical solutions has been implemented in instrument design and most of them were reported in the literature already [1-3].

One of such novelties is the vertically arranged array of position-sensitive detectors (80 identical He3 detectors with active length of 300 mm each) [3], which becomes of increasing popularity in last years. Obtained positional sensitivity enables the data manipulation, which results in the significant improvement of peak profile shape (*e.g.* summation over Debye-Scherrer rings, sample position adjustment, texture analysis *etc.*) and diffraction pattern altogether. However, using of multidetector cluster has several well-known disadvantages. Due to features of powder diffraction technique, the differences in physical properties of detectors as well as in their position, which are indistinguishable by simple comparison of detector properties make additional contributions to powder diffraction patterns. Close values of efficiency coefficients as well as low magnitudes of differences in the detector-collimator-sample distance or in the detector-collimator shifts makes the precise adjustment to be exacting procedure. In present work we report complex of software corrections, which should be done for successful evaluation of data collected by vertically-sensitive multidetector cluster along with results of such a correction for example of different materials.

[1] R. Gilles, B. Krimmer, J. Saroun, H. Boysen, H. Fuess, Mat. Sci. Forum 378, 282-287 (2001).
[2] R. Gilles, B. Krimmer, H. Boysen, H. Fuess, Appl. Phys. A 74, S148-S150 (2002).
[3] B. Krimmer, R. Gilles, K. Zeitelhack, R. Schneider, G. Montermann, H. Boysen, H. Fuess, Appl. Phys. A 74, S154-S156 (2002).

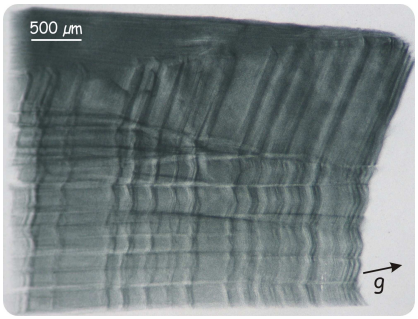
Synchrotron topography of hydrothermally grown emerald single crystals

R. U. Barz[a], T. B. Bekker[b]

[a]Crystallography Section, Faculty of Earth Sciences, Ludwig-Maximilians-Universität München, Theresienstr. 41, 80333 München, Germany
[b] Institute of Mineralogy and Petrography, Siberian Branch of Russian Academy of Science, Prosp. Acad. Koptyug 3, Novosibirsk, 630090, Russia

ralph.barz@uni-muenchen.de

Single crystals of emerald have been grown by the recrystallisation of natural beryl charges under hydrothermal conditions. Seed plates of both synthetic and natural beryl were used, which had been cut parallel to the (556)-plane. Due to the sporadic character of the convective flows in the autoclave, fluctuations of the growth conditions occur. This leads to variations in the concentrations of chromium and iron, which both can substitude aluminium within the beryl structure. Thus, the growth interfaces are marked by a set of bands corresponding to the growth isochrones.
From the shape of these bands as well as from the surface of the crystals grown on the non-singular seed face (556), it has been found that microfaces are formed on the growth interface. Due to this disintegration of the crystallisation front, a second type of defects occurs, which are the referring microface growth sector boundaries.



Transmission topograph of a (001)-oriented emerald slice showing the growth bands as well as the growth sector boundaries (reflection used: 141).

Emerald crystal slices with different orientations have been investigated using Laue Synchrotron topography in back-reflection as well as in transmission mode. The topographs have been compared to Lang topographs taken in the laboratory in terms of the imaged real structure defects. From the analysis, the growth facets on the non-singular seed face have been found belonging mainly to the pyramids {122} and {132}.

Investigations are supported by INTAS grant 03-55-1212, RFBR grant 02-05-64280.

Accurate charge density of Tri-alanine. A comparison of multipole refinement and MEM

A. Hofmann[a], S. van Smaalen[a], E. Rödel[b] and P. Luger[b]

[a] University of Bayreuth, D- 95440 Bayreuth, Germany
[b] Freie Universität Berlin, D-14195 Berlin, Germany

Andreas.Hofmann@uni-bayreuth.de

Measured data of any kind is usually afflicted with statistical noise. For a reasonable interpretation of an experiment it is necessary to extract as much information as possible from the data within the limits imposed by the statistical noise. One way of doing this is the Maximum Entropy Method (MEM) which is used to find the most probable values which correspond to the measured data by maximizing the informational entropy [1].

Although the MEM has been successfully used to tackle various crystallographic problems in the fields of data processing, powder diffraction and solving the phase problem [2] there is still some dispute about its usefulness in the determination of accurate charge densities. This is mainly due to the fact that the reconstructed electron density [$\rho^{MEM}(\mathbf{r})$] is affected by artifacts which are specific to the MEM. In recent years, several improvements in the MEM have been introduced to approach these problems (e.g. applying a non-uniform prior, using prior-derived F-constraints, etc.) [3, 4].

The eventual aim of these improvements is to achieve a $\rho^{MEM}(\mathbf{r})$ which is comparable in quality to electron-density maps that are obtained by multipole refinements [$\rho^{multipole}(\mathbf{r})$]. In order to gain further insight in the currently achievable quality of MEM-derived electron-density maps, a comparison will be presented of $\rho^{MEM}(\mathbf{r})$ with $\rho^{multipole}(\mathbf{r})$ as they have been obtained from a single data set. These electron-density maps where obtained by applying the MEM and the multipole method on the low temperature (20K) x-ray diffraction data of the tripeptide L-alanyl-L-alanyl-L-alanine (Trialanine). The maps are analyzed according to Bader's AIM theory [5] and by visual inspection of the maps and difference maps.

[1] Buck, B.; Macaulay, V.A. *Maximum Entropy in Action*, **1994**, Oxford University Press.
[2] Gilmore, C.J. *Acta Cryst.* **1996**, A52, *561*.
[3] Vries, R. Y. de, Briels, W. J. & Feil, D. *Phys. Rev. Lett.* **1996**, 77, *1719*.
[4] Palatinus, L.; van Smaalen, S. *Acta Cryst.* **2005**, A56, *363*.
[5] Bader, R. F. W.. *Atoms in Molecules: a Quantum Theory.* **1990** Oxford Science Publications. Oxford: Clarendon Press.

Studies of disorder-induced diffuse scattering in $NaGd(WO_4)_2$:Yb^{3+} crystals

C. Paulmann[a], R. Peters[b], K. Petermann[b] and U. Bismayer[a]

[a]Mineralogisch-Petrographisches Institut,Universität Hamburg, Grindelallee 48, D-20146 Hamburg,Germany
[b]Institut für Laserphysik, Universität Hamburg, Luruper Chaussee 149, D-22761 Hamburg, Germany.

carsten.paulmann@desy.de

Over the last years, Yb^{3+}-activated laser crystals gained great interest due to improvements in pumping solid-state lasers with linear or two-dimensional laser-diode arrays with output powers in the range of 10^1 to several 10^2 watts. With prominent absorption bands in the range of 940 - 980 nm, the Yb^{3+} ion offers optimum spectroscopic properties for diode pumping. Current research concentrates on Yb^{3+}-activated tungstate crystals [1]. The average structure of $NaGd(WO_4)_2$:Yb crystals is isotypical to scheelite ($CaWO_4$) with space group $I4_1/a$ (Z=4) and lattice constants of a = 5.282 and c = 11.466 Å. The W^{6+}-ions are located at Wyckoff position 4a, whereas the Na^+- and Gd^{3+}-ions occupy position 4b. Yb^{3+} substitutes at position 4b. A statistical distribution of Na^+ and Gd^{3+} was assumed earlier but recent X-ray powder investigations found evidence for weak superstructure peaks pointing to local order at Wyckoff position 4a [2].

Single-crystal studies were performed at beamline F1 (Hasylab/DESY) using a Marresearch CCD-detector and different wavelengths. Bragg data collections with small distances were done at 0.56 Å. Diffuse scattering studies were performed with thin-slicing, a distance of 120 mm and a wavelength of 0.71 Å. Several scans with exposure times of 10 sec across identical reciprocal areas were collected. The whole data set was then transformed to Bruker-Nonius format with recently developed tools, scaled against the primary beam intensity, corrected for sample external scattering and identical scans were finally added up to give an overall exposure time of 30 sec. The Bragg data collections (360° ϕ-scans, $\Delta\phi$=1.0°, 2θ=0°, 40°) gave 10076 measured reflections, which reduced to 4222 unique and 2148 reflections with intensities above 3σ. Structural refinement resulted in a final R-value of 2.8%. Very weak intensities for 00l-reflections with l=2n give evidence for an at least local symmetry I-4 favored by incorporation of relatively small Yb^{3+}-ions which may lead to higher local ordering. The CCD-data show broad diffuse scattering maxima centered around positions with ½a* with a significant elongation along c*. The spatial distribution indicates a higher degree of short-range order parallel to the basal tetragonal plane and a far shorter correlation length parallel to the c-axis.

[1] P. Klopp, U. Griebner, V. Petrov et al., *J. Appl. Phys*. B **74**, 185-189 (2002).
[2] E. V. Zharikov, G. M. Kuz'micheva, D. A. Lis et al., *Inorg. Mater*. **39**, 2, 151-160 (2003).

Kartesische Parametrisierung von Mikrodehnungsverbreiterung

A. Leineweber

Max-Planck-Institut für Metallforschung, Heisenbergstraße 3, D-70569 Stuttgart.
a.leineweber@mf.mpg.de

Der am häufigsten verwendete phänomenologische Ansatz zur Beschreibung anisotroper Mikrodehnungsverbreiterung bei Rietveldverfeinerungen basiert auf der Anahme einer korrelierten gauß'sche Verteilung der Zellparameter in der Probe [1,2]. Diese Verteilung ist durch maximal 21 unabhängige Komponenten einer symmetrischen 6×6 Kovarianzmatrix charakterisiert, und die resultierende Mikrodehnungverteilung entlang des Beugungsvektors läßt sich dann durch

$$\mathrm{var}(e_{hkl}) = 1/4 \times d_{0,hkl}^4 \sum_{H+K+L=4} S_{HKL} h^H k^K l^L , \qquad (1)$$

beschreiben. Die Auswirkung von Gl. (1) auf die Reflexbreite eines Reflexes *hkl* ist durch $\mathrm{var}(\Delta 2\theta_{hkl}) = 4\,\mathrm{var}(e_{hkl}) \tan^2 \theta_{hkl}$ gegeben. Die im triklinen Fall 15 anpaßbaren Parameter S_{HKL} lassen sich dabei als gewichtete Summen der Komponenten der Kovarianzmatrix ausdrücken. Annahme von Symmetrieinvarianz für Gl. (1) führt zu zusätzlichen Restriktionen für S_{HKL}.

Hier soll eine alternative Beschreibung der Zellparameterverteilung als Mikrodehnungsverteilung bezüglich kartesischer Koordinaten vorgestellt werden. Diese wird durch die 21 Komponenten E_{ijpq} = cov(e_{ij},e_{pq}) eines symmetrieinvarianten Kovarianztensors vierter Stufe quantifiziert, so daß

$$\mathrm{var}(e_{hkl}) = E_{ijpq} x_i x_j x_p x_q = Z_{ijpq} x_i x_j x_p x_q \qquad (2)$$

folgt, wobei x_i die Komponenten eines Einheitsvektors parallel zum Beugungsvektor in einem kartesischen Koordinatensystem und Z_{ijpq} 15 verschiedene anpaßbare Parameter sind, welche für die verschiedenen Permutationen von *ijpq* gleich sind (was für E_{ijpq} nicht der Fall ist), und als Analoga zu S_{HKL} aufgefaßt werden können. Die kartesische Parametrisierung hat folgende Vorteile:

1. Die neuen Parameter Z_{ijpq} sind dimensionslos und lassen durch Z_{1111}=Z_{2222}=Z_{3333}=3Z_{1122}=3Z_{1133}=3Z_{2233} sowie alle anderen Z_{ijpq}=0 den Fall isotroper Linienverbreiterung unabhängig von Symmetrie und Koordinatensystem leicht erkennen und vorgeben (im Gegensatz zu S_{HKL}).
2. Die kartesische Parametrisierung eröffnet eine besonders elegante Möglichkeit zur Berechnung von E_{ijpq} und damit von Z_{ijpq} auf Basis von physikalischen, eigenschaftstensorbasierten Modellen für Mikrodehnungsverteilungen, z. B. Mikrospannungsverteilungen in elastisch anisotropen Festkörpern [3] oder univariate Mikrodehnungsverteilungen, z. B. durch Zusammensetzungsvariationen im Feststoff [4].

[1] N.C. Popa, *J. Appl. Cryst.* **31**, 176-180 (1998).
[2] P.W. Stephens, *J. Appl. Cryst.*. **32**, 281-289 (1999).
[3] A.R. Stokes, A.J.C. Wilson, *Proc. Phys. Soc. London* **56**, 174-181 (1944).
[4] A. Leineweber, E. J. Mittemeijer, *J. Appl. Cryst*. **37**, 123-135 (2004).

Chlorartinite, a volcanic exhalation product also found in industrial magnesia floors

K. Sugimoto and R. E. Dinnebier

Max-Planck-Institute for Solid State Research, Heisenbergstrasse 1, D-70569 Stuttgart.

e-mail: r.dinnebier@fkf.mpg.de

Chlorartinite was first reported as a polycrystalline volcanic exhalation product on volcanic glass from Kamchatka, Russia. Interestingly, chlorartinite also occurs as a component in some industrial magnesia floors. In order to be able to perform a full quantitative phase analysis (QPA) on these floors using the Rietveld method, we determined the crystal structure of chlorartinite from high resolution synchrotron powder diffraction data. The crystal structure of chlorartinite consists of a complicated 3D-framework with large honeycomb like channels. Chlorine atoms and disordered water molecules are captured in the channels (Fig. 1)

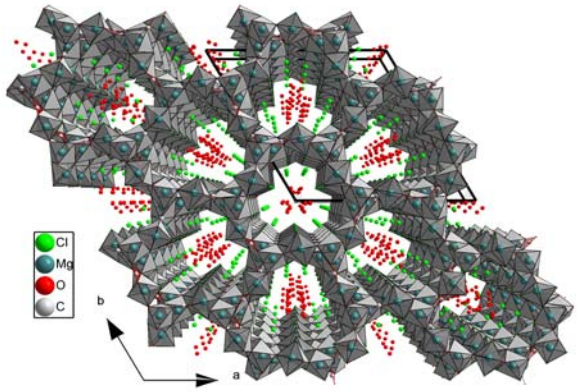


Fig. 1 Perspective view of the crystal structure of chlorartinite in a central projection down to the crystallographic c-axis.

The log-Rietveld plot of a QPA for a real magnesia floor, containing a substantial amount of chlorartinite is given (Fig. 2).

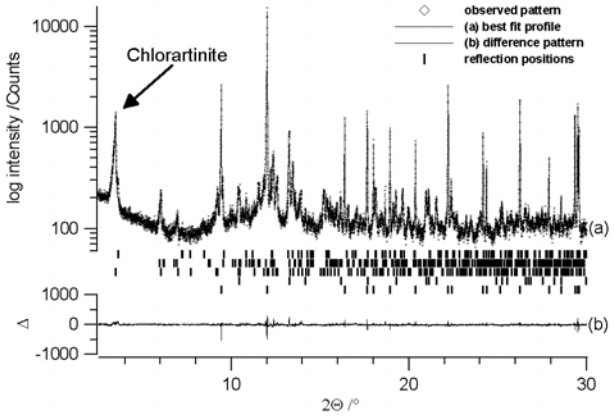


Fig. 2 The Rietveld plot of the QPA of a magnesia floor.

QPA of chlorartinite can be regarded as an indicator for the quality and the current condition of a magnesia floor. We will also report *in situ* powder diffraction data of chlorartinite in dependence on temperature showing a variety of phase transitions.

Die Berechnung der totalen Instrumentenfunktion in Röntgenpulverdiffraktometrie

A. Zuev

Adolf-Ehrtmann Str., 9. 23564 Lübeck.

a.zuev@t-online.de

Eine neue Methode zur Berechnung der totalen Instrumentenfunktion in Röntgenpulverdiffraktometrie wurde entwickelt. Der Einsatz der Methode wurde am Beispiel des konventionellen Diffraktometers in Bragg – Brentano - Geometrie demonstriert. Die Vergleiche der instrumentellen Profile, berechneten mit der vorgeschlagenen Methode, wurden sowohl für spezifische Instrumentenfunktionen (die nur durch axiale, äquatoriale Aberrationen, oder Absorption hervorgerufen werden) als auch für die totale Instrumentenfunktion durchgeführt. Das Bild 1 zeigt die totalen geometrischen instrumentellen Profile für zwei Reflexe (θ=10° and θ=40°). Die Referenzprofile wurden mittels *Raytracing Simulation* (Programm BGMN [1]) berechnet. Die gute Übereinstimmung ist vorhanden.

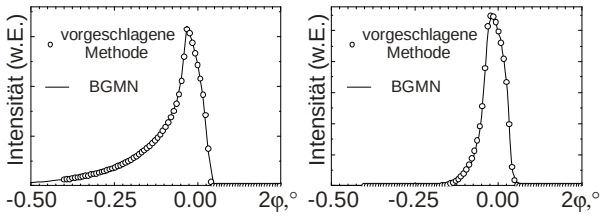


Bild 1. Totale geometrische Instrumentenfunktion. Links: θ=10°, rechts: θ=40°.

Die Methode basiert auf exakter Lösung für den Beitrag des einzelnen einfallenden Strahls, gebeugter an der pulverigen Probe, in den mit dem Detektor von limitierter Größe registrierenden Profil. Da der einfallende Strahl durch die zwei Punkten bestimmt wird, - einer bezieht sich auf die Position auf der Röntgenquelle und der andere auf die Position auf der Probe, wird die gesamte Intensität bei einem Winkel durch die Integration über die Quelle- und Probefläche berechnet. Alle dem Profil beeinflussende Faktoren werden automatisch berücksichtigt. D. h., es gibt keine Notwendigkeit, die totale geometrische Instrumentenfunktion mittels der Faltung der einzelnen spezifischen Instrumentenfunktionen zu synthesieren [2]. Mögliches Verfahren für die Berücksichtigung der Soller-Blenden, des Monochromators (im einfallenden wie auch im gebeugten Beam) und der inkorrekten Justierung wird gegeben. Die Methode kann auch für die Diffraktometer mit anderen als Bragg-Brentano Geometrien ebenfalls angewendet werden. Die Methode kann relativ leicht in das Rietveld -Verfahren implementiert werden.

[1] J. Bergmann, P. Friedel, R. Kleeberg, (http://www.bgmn.de) (1998).
[2] R. W. Cheary, A. A. Coelho, J. Cline, J.Res.Natl. Inst. Stand. Technol. 109 (1), 1–25. (2004).

Real atomic structure from analysis of synchrotron, neutron and in-house X-ray pair distribution functions (PDFs)

Stefan Brühne[a,b], Thomas Proffen[c], Eckhard Uhrig[a], Michael Feuerbacher[d], Chunhua Hu[b], Wolf Assmus[a], Martin U. Schmidt[b]

[a] Physikalisches Institut, Johann Wolfgang Goethe-Universität, Max-von-Laue-Str. 1, 60438 Frankfurt am Main, Germany
[b] Institut für Anorganische und Analytische Chemie, Johann Wolfgang Goethe-Universität, Marie-Curie-Str. 11, 60439 Frankfurt am Main, Germany
[c] Los Alamos National Laboratory, M. Lujan Neutron Scattering Center LANSCE-12, MS H805, Los Alamos, NM 87545, USA
[d] Institut für Festkörperforschung, Forschungszentrum Jülich, D-52425 Jülich, Germany

bruehne@physik.uni-frankfurt.de

The PDF analysis from total scattering data presents a key method to deal with the local atomic structure determination of condensed matter – if there is absence of (strict) 3D periodicity. This absence may be due to (i) quasicrystallinity, (ii) inherent disorder, (iii) nano-crystallinity or (iv) other characteristics usually subsumed as “poor” crystallinity. While conventional crystallography firmly relies on the periodic boundary condition and yields an average or ideal picture, we here discuss a selection of real ‘hard’ and ‘soft’ condensed matter structure PDFs. The side conditions, advantages and limits of the data acquisition will be evaluated.

The examples presented are (a) an icosahedral Ho-Mg-Zn alloy [1], (b) the light weight complex metallic alloy β-Al_3Mg_2 [2], (c) nano-crystalline Boehmite AlO(OH) and (d) the molecular structure of sodium *p*-chlorobenzenesulfonate monohydrate [3]. Data obtained from ID31 (ESRF, Grenoble), NPDF (Lujan Neutron Scattering Center, Los Alamos) and Frankfurt in-house diffractometers are compared. On the other hand, the scattering powers of the selected samples do vary widely and influence the quality of the results.

The information loss of the in-house compared to the synchrotron data is evaluated: As a conclusion, good in-house measurements may compare well to the higher quality data. Dependent on the structural questions to answer, the cost benefit ratio has to be considered – this will trigger a more frequent use of the PDF method in future daily lab use.

[1] S. Brühne, E. Uhrig, K.D. Luther, W. Assmus, M. Brunelli, A.S. Masadeh, S.J.L. Billinge, *Z. Kristallogr.* **220** (2005) 962-967.
[2] S. Brühne, T. Proffen, M. Feuerbacher, W. Assmus, ESRF HS-2968 (2005) http://ftp.esrf.fr/pub/UserReports/32276_A.pdf
[3] C. Hu, M.U. Schmidt, M. Bolte, J. Kühne, *Acta Crystallogr.* ***E***, submitted 2005.

Determination of sample effects and background in XRD data using BRASS

J. Birkenstock, T. Messner und R.X. Fischer

Fachbereich Geowissenschaften, Universität D-28359 Bremen.

jbirken@uni-bremen.de

The determination of sample properties such as crystallite size and microstrain using the Rietveld method is of continuously increasing interest, see e.g. [1]. The method makes use of unfolding the contribution of the instrument and of the sample to the observed profiles of the diffraction peaks in XRD data. Various methods are used to establish the contributing instrumental profile, e.g. a fundamental parameters approach in [2] and a ray tracing procedure in [3].

In BRASS a newly revised variant of the Pseudo-Voigt function provides completely separate sets of parameters for both instrumental and sample contributions to the reflection profiles. To establish the instrumental contribution the set of instrumental parameters must be fit only once to the observed data of a standard material such as LaB_6. These parameters are kept constant for other samples while only the sample parameters are refined to establish the respective sample effects. Clearly there is no advantage with respect to the above methods except for feasibility.

For the determination of the average crystallite size effect BRASS provides an isotropic, i.e. spherical model and a simple anisotropic, ellipsoidal model with respect to a user defined reference direction $(hkl)_P$. Within both models any degree of mixing between Gaussian and Lorentzian character may be established, thus using two parameters (iP_G and iP_L) for the isotropic model and four (iP_G, iP_L, aP_G and aP_L) for the anisotropic one.

For the description of average microstrain effects two different models are available. The first, completely new one is analogous to the crystallite size model, using up to four parameters (iS_G, iS_L, aS_G and aS_L) for microstrain with its own reference direction $(hkl)_S$. The second one is the well known model of Stephens [4] with up to 16 parameters ($\leq 15\ S_{HKL}$ + Eta, the Gauss-Lorentz mixing).

Consequently, this rigorous separation allows for suppression of negative sample contributions which results in an improved stability of the refinement.

A further notable extension of BRASS is a refineable spline interpolation for the background description. This feature runs very stable on practically any type of background curve and - due to the intensity values being refined - is almost unbiased by the user except for the choice of the setpoints' 2θ values.

[1] Size/Strain and Quant. Phase Analysis Software Workshop, EPDiC 2004 (http://lachlan.bluehaze.com.au/epdic-2004/).
[2] A.A. Coelho, *TOPAS, Bruker AXS GmbH, Karlsruhe, Germany*, (2003).
[3] J. Bergmann, R. Kleeberg, T. Taut, and A. Haase., *Adv. X-ray Anal.,.* **40**, (1997)
[4] P.W. Stephens, *J. Appl. Cryst.*, **32**, 281-289, (1999).

Spielarten der Verzerrungen – Bestimmung aus der Form von Beugungsprofilen und deren Interpretation

R. Haberkorn und H. P. Beck

Universität des Saarlandes, Anorganische und Analytische Chemie und Radiochemie, Gebäude C4.1, 66123 Saarbrücken

haberkorn@mx.uni-saarland.de

Die Bestimmung der Kristallitgröße, deren Verteilungsfunktion und Anisotropie nach Fourier-Methoden, „Profile Fitting“, „Pattern Decomposition“ oder einer Rietveld-Analyse sind recht gut bekannt [1] [2] und beruhen oft auf einer verbesserten Form der Scherrer-Gleichung [3]. Die Linienform der Beugungsreflexe liefert aber auch Informationen über die Verzerrungen, deren Verteilungsfunktion und deren Anisotropie.

Echte Mikroverzerrungen, d. h. geringe Verrückungen der Atome aufgrund punktueller Baufehler, führen zu einer (nahezu) symmetrischen Verbreiterung der Beugungsprofile. Im Idealfall sind diese isotrop und zeigen lediglich eine Winkelabhängigkeit der Verbreiterung. Hat man dagegen Fluktuationen an Gitterparametern von einem Kristallit zum nächsten, z.B. durch Inhomogenitäten in der Stöchiometrie, so ist die Verteilungsfunktion der Gitterparameter nicht zwingend symmetrisch. Somit sind hier auch asymmetrische Linienprofile möglich. U. A. bei Schichtstrukturen ist das Ausmaß der Asymmetrie oder der Verbreiterung oft auch von der Reflexindizierung abhängig, man beobachtet eine Anisotropie.

Ändert sich bei Fluktuationen der Gitterparameter das Zellvolumen kaum, so wird eine Vergrößerung des einen Gitterparameters eine Verkleinerung des anderen zur Folge haben. Eine solche „metrische Verzerrung“ bedingt aber auch Reflexe in denen sich beides kompensiert und keine zusätzliche Verbreiterung auftritt, im Gegensatz zur „einfachen“ Anisotropie.

Aus den Beugungsdiagrammen kann man nach Berücksichtigung der Effekte durch Kristallitgrößen und Apparatur somit die Verzerrungsverteilungen zu den einzelnen Reflexen und deren Systematik erkennen. Asymmetrische Verzerrungsverteilungen, metrische Verzerrungen und deren Mischformen lassen sich von einer isotropen oder anisotropen Mikroverzerrung bei ausreichende Datenqualität unterscheiden. Dadurch werden erst Rückschlüsse auf die Art der zugrunde liegenden Spannungen und deren Korrelation mit der kristallografischen Struktur möglich. Dieser Bogen vom beobachtbaren Realbau zur strukturellen Ursache mittels „Pattern Decomposition“ wird an ausgewählten Beispielen aufgezeigt.

[1] C. E. Krill, R. Haberkorn und R. Birringer, „Handbook of Nanostructured Materials and Nanotechnologie“, Band 2, Academic Press, San Diego 2000, 155-211.
[2] R. Haberkorn und H. P. Beck, *Suppl. Z. Krist.* **9**, 101-103 (1995).
[3] P. Scherrer, *Göttinger Nachrichten*, Sitzung vom 26.7.1918, 98-100 (1918).

Local ordering in $Cu_{1-x}Al_2$

Frank Haarmann, Marc Armbrüster, and Yuri Grin

Max-Planck-Institut für Chemische Physik fester Stoffe
Nöthnitzer Str. 40, D-01187 Dresden

haarmann@cpfs.mpg.de

The homogeneity range of $Cu_{1-x}Al_2$ at 400 °C is $0.028 \leq x \leq 0.044$ [1]. Various models of local ordering were discussed in literature [2, 3]. An occupation of Al sites by Cu atoms was favored by results of an NMR study [3]. The exchange of Cu by Al atoms was also suggested [2]. These authors rejected a model with Cu vacancies being chemically more reasonable. X-ray diffraction show a ratio of the thermal displacement parameters Cu/Al being slightly to large compared with the expected value from the scattering powers of the elements [4,5].

We investigated $Cu_{1-x}Al_2$ by $^{65,63}Cu$ and ^{27}Al NMR on powder samples made from one Al-rich single crystal to derive a microscopic model of the local ordering. Two Cu signals of the main transition were observed being in contradiction to the expectation from the model of the crystal structure with one Cu position (Fig. 1).

The magnetically anisotropic compound could be orientated in the magnetic field. NMR measurements in this case result in two single crystal like signals A and B (Fig. 1). The orientation dependence of both signals was used to determine the spectral parameters (insert Fig. 1). The separation of the signals allows individual manipulation of the spins which was used in orientation dependent Spin Echo DOuble Resonance (SEDOR) experiments [6]. A probe built for the excitation of close frequencies was used in $^{65}Cu \leftrightarrow {}^{63}Cu$ and $^{65}Cu \leftrightarrow {}^{27}Al$ experiments.

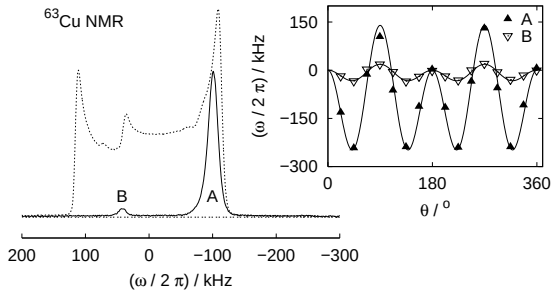


Fig. 1: NMR signal of a magnetically oriented (full line) and a non-oriented powder (dashed line) of $Cu_{1-X}Al_2$. Insert: Shift of the signals in dependence of the orientation of the magnetically aligned sample.

The results clearly favor the model of Cu vacancies leading to a reduction of the electric field gradient at the neighboring Cu site. This is in good agreement with the analysis of the chemical bonding [5].

[1] T. Gödecke, F. Sommer, *Z. Metallkd.* **87,** 581 (1996).
[2] H. Zogg, *J. Appl. Cryst.* **12** 91 (1979).
[3] T. J. Bastow, S. Celotto, *Acta Materialia* **51** 4621 (2003).
[4] A. Meetsma et al., *J. Sol. State Chem.* **82** 370 (1989).
[5] Yu. Grin et al., *J. Solid. State Chem.* (2005) submitted.
[6] M. Emshwiller et al., *Phys. Rev.* **118** 414 (1960).

Ordering of F/OH anions as a function of the Al/Mg cation distribution in the octahedral sheets of phlogopite studied by solid state NMR spectroscopy

M. Fechtelkord

Institut für Geologie, Mineralogie und Geophysik der Ruhr-Universität Bochum, Universitätsstr. 150, D-44801 Bochum, Germany

Our research project aims the elucidation of cationic or anionic order in minerals and the relation of the degree of ordering to the formation conditions and thermodynamic history. The main computational aid for the realisation of these studies will be ab-initio calculations within the framework of density functional theory. This approach gives information about the energies and electronic structures of distinct structural configurations from first principles. Furthermore, we will explore the potential of the superspace approach for the general description of modular structures. These theoretical calculations will be supported by experimental techniques such as X-ray diffraction and NMR spectroscopy. One of the three systems studied will be the mineral phlogopite.

The micas biotite, muscovite and phlogopite are the preferred phases which enclathrate fluorine on partitioning of magmas. In order to understand correlations between F content, local structure and the resulting mica phase compositions and polytypes, detailed investigation of phlogopite, the Li-free mica which is able to incorporate the highest amount of F in Li – free systems, is desirable. Our main interest focuses on the order/disorder of the Al/Mg cations and F/OH anions in the octahedral sheets. Solid State NMR investigations (Fechtelkord et al. 2003) already showed that hydroxyl-rich compositions indicate an increased Al-content in the tetrahedral sheets suggesting a stabilizing effect on the formation of Al-rich phlogopite. Comparison for different Al- and F-contents reveals a non-statistical distribution of F- and OH-groups at the crystallographic sites in the octahedral sheets where F prefers sites coordinated by three Mg and OH sites with Al in the next-nearest coordination sphere. The experimental investigation of short-range order phenomena in combination with theoretical calculations could clarify how fluorine / hydroxyl is included into the octahedral sheets; whether is in the form of clusters or if a statistical distribution is present. Especially, thermodynamic calculations for distribution models using ab-initio methods could give an overview about the formation as a function of temperature, duration and pressure.

References

M. Fechtelkord, H. Behrens, F. Holtz, C.A. Fyfe, L.A. Groat, M. Raudsepp. *Amer. Mineral.*, **88** (2003) 47-54.
M. Fechtelkord, H. Behrens, F. Holtz, J.L. Bretherton, C.A. Fyfe, L.A. Groat, M. Raudsepp. *Amer. Mineral.*, **88** (2003) 1046-1057.

Structural Features of Poorly Crystalline Calcium Silicate Hydrates of Type C-S-H(I). A Spectroscopic Study.

K. Garbev[a], G. Beuchle[a], L. Black[c] and B. Gasharova[b]

[a]ITC-TAB, Forschungszentrum Karlsruhe D-76021 Karlsruhe
[b]ANKA / ISS, Forschungszentrum Karlsruhe D- 76021Karlsruhe
[c]MERI, Sheffield Hallam University, Sheffield, England

krassimir.garbev@itc-tab.fzk.de

Poorly-crystalline Calcium Silicate Hydrates (C-S-H gels) are formed upon hydration of Ca_3SiO_5 and β-Ca_2SiO_4, and are therefore the primary hydration products of Portland cements. Raman and ^{29}SiNMR spectra of a series of mechanochemically prepared C-S-H samples with Ca/Si ratios ranging from 0.5 to 1.5 reveal changes in structure with changes in Ca/Si ratio. From ^{29}SiNMR spectra the change in Q^1:Q^2:Q^3 species from 0:9:1 (Ca/Si=0.5) to 8:2:0 (Ca/Si=1.5) can be clearly followed. Hence the silicate structure changes from chains to predominately dimers. Finite silicate chains (Q^2) dominate the structures of the samples at Ca/Si ratios 0.5-1.0, the spectra showing characteristic symmetrical stretching bands between 1010 and 1020cm^{-1}, with Q^3 units present at Ca/Si ≤ 0.75 (~1080cm^{-1}). Q^2 units give rise to an intense symmetrical bending vibration (SB) at ~670cm^{-1}. Single chains of type "Dreierketten" may be regarded as composed of two paired Si tetrahedra (Si_p) interconnected by an additional bridging tetrahedron (Si_{br}). There is a very good correlation between the Si_p-O-Si_p angles of crystalline phases composed of single silicate chains such as 14Å tobermorite, jennite, foshagite and wollastonite, and the SB (Q^2) vibrational frequency in their Raman spectra [1]. Following this we estimate the Si_p-O-Si_p angles in our C-S-H(I) phases as being ~140°, which further illustrates the closer relationship of C-S-H(I) phases to 14Å tobermorite than to jennite.
When the samples are measured in air, the Raman spectra show carbonate bands arising from surface carbonation. The $\nu_1[CO_3]$ bands obscure the SS band of Q^3 units at about 1080cm^{-1}, which is clearly seen in fresh samples analyzed in closed capillaries. At Ca/Si > 1.00, dimers (Q^1) are the main building unit of the silicate anionic structure (bands at 890cm^{-1}). In these samples portlandite is also observed. The similarity of the silicate contribution to the spectra of the samples with Ca/Si = 1.33 and 1.50, and their differing portlandite contents, suggest a similar limit of incorporation of Ca into the C-S-H(I) structure in both phases, which lies under Ca/Si=1.33. In these phases we observe increased ordering of Ca-bonded OH groups. The same trend of increased ordering of the Ca environment is also seen in the development of the FWHM of the Ca-O band at 332cm^{-1} which sharpens with increasing C/S and is consistent with observations in the Ca2p XPS spectra [2].

[1] K. Garbev, PhD Thesis, Univ. of Heidelberg, Germany (2004).
[2] L. Black, K. Garbev, G. Beuchle, P. Stemmermann, D. Schild. Submitted to *Cement and Concrete Research*.

α-C_2SH - Dellaite Phase Transition: Single Crystal SR-IR, powder XRD and ^{29}SiNMR study

B. Gasharova[a], K. Garbev[b], G. Beuchle[b]

[a]ANKA / ISS, Forschungszentrum Karlsruhe, D- 76021Karlsruhe
[b]ITC-TAB, Forschungszentrum Karlsruhe, D-76021 Karlsruhe

biliana.gasharova@anka.fzk.de

To lower the CO_2 emission in cement production low energy cements are developed. A promising method is hydrothermal synthesis of α-$Ca_2[SiO_3(OH)](OH)$ (α-C_2SH) followed by calcination. α-C_2SH is a calcium silicate hydrate present in hydrothermal treated cement pastes and concrete. Upon thermal treatment α-C_2SH produces phases with hydraulic reactivity that makes it so important for the cement chemistry.

Platy single crystals of α-C_2SH up to 200 x 50 x 10μm in size were synthesized by different procedures. The powder patterns of the samples heated between 300 and 500°C show presence of dellaite ($Ca_6[SiO_4][Si_2O_7](OH)_2$). According to [1] dellaite is formed only under pressures higher than 345bar. We report for the first time the formation of dellaite as a result of dehydration of α-C_2SH.

^{29}SiNMR confirms the polymerization of the silicate structure showing presence of Q^1 Si-units typical for dellaite. IR absorption bands typical for the initial α-C_2SH phase, e.g. librations of Si-bonded O-H between 600 and 700cm^{-1}, Si-OH stretching at 1278cm^{-1}, the doublet at about 2445 and 2872cm^{-1} caused by H-bonds as well as the O-H stretching at 3447 and 3538cm^{-1}, diminish and further disappear completely in the course of thermal treatment, as shown in single crystal synchrotron radiation (SR) IR spectra. At the same time, bands characteristic for dellaite appear in the IR spectra at 1050, 3574 and 3594cm^{-1} after heating. The band at 1050cm^{-1} is due to the new-formed Si-O-Si linkages ($[Si_2O_7]$-groups) in dellaite instead of the Si-OH termination of the isolated tetrahedra in α-C_2SH. All this sheds light on the mechanism of the crystal structure transformation during the phase transition of α-C_2SH into dellaite. Bulk XRD data from the samples heated at different temperatures between 300 and 500°C show intermediate stages during the phase transition, with α-C_2SH and dellaite existing simultaneously, at which the initial shape of the single α-C_2SH crystals remains unchanged. High-resolution SR-IR mappings performed at the IR beamline at ANKA on ex-single crystals illustrate distinct spatial distribution of α-C_2SH and dellaite. Images of the distribution of the two species have been built up by raster scanning. It is noteworthy that dellaite forms in the core of the crystals while the initial α-C_2SH phase leftover in the rim area.

Acknowledgements
Many thanks to Michael Süpfle and Yves-Laurent Mathis for the excellent support at the ANKA-IR beamline, and to Stephen Doyle for the assistance at the ANKA-PDIFF beamline.

[1] D.M. Roy, *Am.Mineral.* **43**, 1009-1028 (1958).

^{57}Fe-Mössbauer spectroscopic measurements and theoretical calculations of natural lawsonite

S.-U. Weber[a], M. Grodzicki[a], C.A. Geiger[b], W. Lottermoser[a], G. Tippelt[a], and G. Amthauer[a]

[a]Abteilung für Mineralogie und Materialwissenschaften, Paris-Lodron-Universität Salzburg, A-5020 Salzburg.
[b]Institut für Geowissenschaften, Christian-Albrechts-Universität Kiel, D-24098 Kiel.

sven.weber@sbg.ac.at

Three natural lawsonites from Syke Rock, Mendocino Co, California, USA, from Reed Ranch, Marin Co, California, USA, and from Blake Gardens, Berkley, NE Valley Ford, Sonoma Co, California, USA, were studied by electron microprobe analysis, X-ray powder diffraction, ^{57}Fe Mössbauer spectroscopy and electronic structure calculations. The aim of this study was to determining the location of iron in the lawsonite structure.

Lawsonite with the ideal chemical composition $CaAl_2Si_2O_7(OH)_2{\bullet}H_2O$ crystallizes in the orthorhombic space group *Ccmm* [1]. The structure can be described as a three-dimensional framework generated by cross-linked ribbons of edge sharing [AlO_6]-octahedral chains parallel to [100] interconnected by [Si_2O_7] groups. The Ca^{2+} ions and the water molecules are located in cavities of the framework. Microprobe analyses revealed that the three samples contain about 0.7, 1.1 and 1,6 wt-% of total iron.

The oxidation state and the coordination of iron were determined from Mössbauer spectroscopy. The isomer shift and the quadrupole splitting values show that the majority of Fe in the samples is trivalent and most probably occupies the Al^{3+} site. No evidence for Fe^{3+} occupying tetrahedrally coordinated Si^{4+} sites could be found by our measurements. The lawsonite from Syke Rock also contains Fe^{2+}. From the isomer shift and the quadrupole splitting values we assume that Fe^{2+} occupies the distorted octahedrally coordinated Ca^{2+} site. Thus, this work supports the proposals of [2] and [3].

Theoretical calculations of the electronic structure based on the crystallographic data of [4] provide isomer shift and quadrupole splitting values of Fe^{3+} in the Al^{3+} site and Fe^{2+} in the cavities of the lawsonite structure. The hyperfine parameter of Fe^{3+} are consistent with Fe^{3+} occupying the Al^{3+} site if the octahedron is locally expanded. The calculated quadrupole splitting for Fe^{2+} is too large compared with the experiment. Hence, significant geometrical changes have to be assumed in order to reduce the theoretical value.

[1] W.H. Baur, *Am. Mineral*. **63**, 311-315 (1978).
[2] G. Amthauer, W. Lottermoser, G.J. Redhammer, G. Tippelt, *Terra abstracts* **10**, 1 (1997).
[3] S.-U. Weber, C.A. Geiger, G. Amthauer, W. Lottermoser, *Beiheft Eur. J. Mineral*. **17**, 146 (2005).
[4] H.-W. Meyer, S. Marion, P. Sondergeld, M.A. Carpenter, K.S. Knight, S:A.T. Redfern, and M.T. Dove, *Am. Min*. **86**, 566-577 (2001).

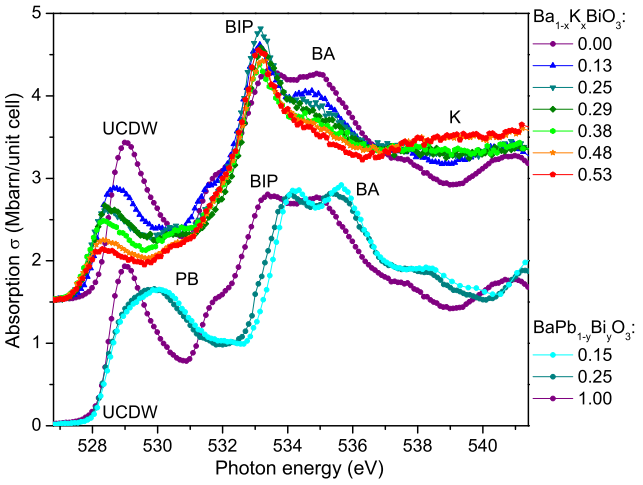
X-ray diffraction and x-ray absorption of bismuthates: Competition between bipolaronic and charge-density wave states

M. Merz[a], S. Schuppler[b], Y. U. Idzerda[c], S. V. Shiryaev[d], S. N. Ustinovich[d] und S. N. Barilo[d]

[a]Institut für Kristallographie, Jägerstraße 17-19, RWTH Aachen; [b]Forschungszentrum Karlsruhe, Institut für Festkörperphysik; [c]Department of Physics, Montana State University, Bozeman; [d]Institute of Solid State and Semiconductor Physics, Academy of Sciences, Minsk

merz@xtal.rwth-aachen.de

X-ray diffraction and O1s near-edge x-ray absorption spectroscopy on $Ba_{1-x}K_xBiO_3$ and $BaPb_{1-y}Bi_yO_3$ single crystals shows for undoped $BaBiO_3$ a distinct charge-density wave derived band (UCDW) slightly above the Fermi level; upon K doping it is effectively reduced and competes with bipolaronic hole states (BIP) whose spectral weight increases with K content. For Pb doping, on the other hand, a wide Pb-O band (PB) is formed near E_F while the intensity of the bipolaronic hole band remains unaffected. The data suggest a crucial role of hole bipolarons for bismuthate superconductivity [1].



The picture derived for the band structure of these bismuthates is further supported by x-ray diffraction and near-edge x-ray absorption spectroscopy investigations on $BaBi_{0.8}Ca_{0.2}O_3$ and $Ba_{1.6}K_{1.4}Bi_2O_7$ single crystals.

[1] M. Merz *et al.*, *Europhysics Letters* **72**, 275-281 (2005).

Solving the structure of a beanpole: the story of ΔS2 from cardiac myosin II

W. Blankenfeldt[a,b], N.H. Thomae[a], J.S. Wray[b], M. Gautel[c] and I. Schlichting[b]

[a]Max-Planck-Institut für Molekulare Physiologie, 44227 Dortmund; [b]Max-Planck-Institut für Medizinische Forschung, 69120 Heidelberg; [c]King's College, SE1 UL, London, UK

Muscle contraction is a highly orchestrated event in which thick filaments slide past thin filaments under concomitant hydrolysis of ATP. Thick filaments consist of myosin II acting as hinges, whereas thin filaments are assembled from relatively rigid actin, forming a scaffold along which myosin molecules move. The mechanical properties of the dimeric protein myosin II are a consequence of several of its structural features: a globular S1-domain changes its conformation depending the status of its ATPase site, and a relatively flexible coiled coil region termed S2 connects S1 to the thick filament backbone, which consists of the long coiled coil C-termini of individual myosin molecules lying side-by-side. Recently, it has been shown that the N-terminal part of the S2 region is required for myosin dimerisation and, at least in some muscle types, for regulation of contraction activity. The importance of S2 is also highlighted by point mutations that lead to heart disorders known as fatal familial hypertrophy FFH.

Shape and flexibility make S2 a highly challenging object for crystallographic studies. We have determined the structure of a 126-residue N-terminal fragment of human cardiac S2 in two different crystal forms. The WT protein diffracted to 2.7 Å resolution in a $C222_1$ cell of a=40, b=46, c=373 Å. Cryo-protection was difficult and data could only be reduced with XDS. Phases were derived from 2-λ MAD data collected on two edges of a mercury derivative. Only SHELXD with SHARP generated interpretable electron density maps. The protein is a parallel dimeric coiled coil of 187 Å length but only 25 Å width lying stretched out along the c-axis.

The FFH-associated E924K-mutant crystallized in P1 with a=40, b=42, c=98 Å; α=91, β=93, c=107°, corresponding to two coiled coils in the A.U.. Molecular replacement was not successful and crystals were highly radiation sensitive, giving non-traceable electron density maps when experimental phasing was employed. It was, however, possible to locate 4 mercury atoms from anomalous data. These together with the position of cysteine residues in the WT structure were used in a semi-brute-force approach to derive the relative orientation of the two dimers in the asymmetric unit. The model was refined to 2.5 Å with R=27.3 and R_{free}=34.9 %. Two extended coiled coils run anti-parallel with neighboring molecules lying head-to-tail such that quasi-endless filaments are formed in these crystals.

S2 possesses an uneven surface charge distribution, which may be important for thick filament assembly and activity regulation. The structures also allow us to identify positions at which ideal coiled coil geometry is broken. These could help to explain some properties of myosin II in thick filaments.

Structure of the ADP-ribosylating component of the binary toxin C2 from *Clostridium botulinum*

C. Schleberger[a], H. Barth[b], K. Aktories[c] und G. E. Schulz[a]

[a]Institut für Organische Chemie und Biochemie, Albert-Ludwigs-Universität, Albertstr. 21, 79104 Freiburg im Breisgau, Germany
[b] Institut für Pharmakologie und Toxikologie, Universität Ulm, Albert-Einstein-Allee 11, 89081 Ulm, Germany
[c] Institut für Experimentelle und Klinische Pharmakologie und Toxikologie, Albert-Ludwigs-Universität Freiburg, Otto-Krayer-Haus, Albertstrasse 25, 79104 Freiburg, Germany

christian.schleberger@ocbc.uni-freiburg.de

Clostridium botulinum C2 toxin belongs to the family of binary actin ADP-ribosylating toxins. These toxins are composed of two separated proteins, a binding / translocation component and an enzyme component, which must assemble on the surface of target cells to exhibit cytotoxity. This mechanism of toxin up-take is also shared by anthrax toxin, whose binding and translocation component protective antigen (PA) shares high sequence homology with the binding components of actin-ADP-ribosylating toxins [1].

The C2 toxin is composed of the binding component C2II (80 kDa) and the enzymatic component C2I (49 kDa). For cellular up-take of of C2 toxin, trypsin activated C2IIa forms a heptamer that interacts with the C2I enzyme component and binds to a cellular receptor. The complex is internalised via receptor mediated endocytosis. In an acidic endosomal compartment the C2IIa heptamer inserts into the membrane and forms pores [2]. C2I is translocated through this pore into the cytosol to ADP ribosylate G-actin at Arg177 [3]. As a consequence actin polymerisation is blocked and the actin filaments disassemble.

Here we report the crystal structures of C2I at two different pH states describing two different physiological environments during the intoxication. Structure based mutagenesis revealed that a single mutation enables C2I to modify all forms of actin in contrast to the wildtype C2I that only modifies β- and γ-actin.

[1] Kimura, K., Kubota, T., Ohishi, I., Isogai, E., Isogai, H., Fujii, N., *Vet. Microbiol.*, 62, 27-34 (1998).
[2] Barth, H., Blocker, D., Behlke, J., Bergsma-Schutter, W., Brisson, A., Benz, R., Aktories, K., *J. Biol. Chem.*, 275, 18704-18711 (2000).
[3] Vandekerckhove, J., Schering, B., Barmann, M., Aktories, K., *FEBS Lett.*, 225, 48-52 (1987).

Structures and mechanisms of the shikimate pathway enzymes AroK, AroA, and AroF from *M. tuberculosis*

Galina S. Kachalova, Marcus D. Hartmann, Marc Bruning, Gleb P. Bourenkov, Attila Oberschall, Nicolai Strizhov, Hans D. Bartunik

Max Planck Unit for Structural Molecular Biology, Protein Dynamics Group,
MPG-ASMB c/o DESY, Notkestrasse 85, 22603 Hamburg, Germany

We determined crystal structures of shikimate kinase (AroK), enolpyruvylshikimate-3-phosphate synthase (AroA), and chorismate synthase (AroF) from *M. tuberculosis* of the apo-enzymes and of a number of enzyme-ligand complexes. In the case of AroK and AroA, we studied the catalytic turnover in the crystalline environment in sequential reaction steps. The structural results provide a basis for a description of the mechanisms of the enzymatic reactions. The most detailed picture has been obtained for AroA, for which all intermediate steps of the catalytic conversion of the substrates shikimate-3-phosphate and PEP and the subsequent release of the final products enolpyruvylshikimate-3-phosphate (EPSP) and inorganic phosphate were investigated at high resolution. The reaction involves a series of concerted long-range conformational changes.

AroK, AroA, and AroF catalyze subsequent steps in the shikimate pathway, which is used in microorganisms to synthesize proteinogenic aromatic amino acids and a number of other primary and secondary aromatic compounds. The absence of the shikimate pathway in mammals makes the enzymes potential targets for the design of antibiotics.

Diffraction data were measured at the MPG beamline BW6/DORIS using a MAR CCD detector. The data were processed with the HKL and CCP4 program suites. The structures were solved by molecular replacement, manually rebuilt with O and Coot, and refined with SHELXL and REFMAC. The present studies were carried out in the framework of the XMTB Structural Genomics Consortium.

A two-component regulatory mechanism controls the key enzyme in plant glutathione biosynthesis

M. Hothorn[a], A. Wachter[b], R. Gromes[b], T. Stuwe[a], T. Rausch[b] and K. Scheffzek[a]

[a]European Molecular Biology Laboratory, Structural and Computational Biology Unit, Meyerhofstrasse 1, D-69117 Heidelberg [b]Heidelberger Institut für Pflanzenwissenschaften, Im Neuenheimer Feld 360, D-69120 Heidelberg

hothorn@embl.de

The tripeptide glutathione plays a crucial role in plant metabolism and stress defense. The rate-limiting step in the biosynthesis of glutathione is catalyzed by γ-glutamylcysteine synthetase (GSH1) the activity of which is tightly regulated. Particularly, it has been speculated that the cellular glutathione pool may reduce / oxidize a disulfide bridge in the protein that in turn controls the activity of the enzyme.

To identify and analyze such a redox regulatory mechanism, we have solved the crystal structure of GSH1 from *Brassica juncea*. The crystallographic phase problem was ultimately solved by determination of a 168 Se atom substructure, to our knowledge the largest heavy-atom substructure found in protein crystals.
Despite the lack of homology to known GSH1 proteins from mammals or bacteria, the enzyme contains a catalytic machinery similar to *E. coli* GSH1. The identification of catalytic residues in the plant enzyme helps understanding the depressed glutathione levels found in several plant mutants.

Most importantly, the structure revealed a plant unique regulatory mechanism based on two redox-sensitive disulfide bridges. Mutational removal of one disulfide bond triggers active site shielding by a β-hairpin structure that prevents substrate access. A second disulfide bridge controls reversible dimer to monomer transition of GSH1, associated with a significant down-regulation of the enzyme. This regulatory mechanism provides a direct link between high glutathione levels in the plant cell and subsequent down-regulation of its biosynthesis.

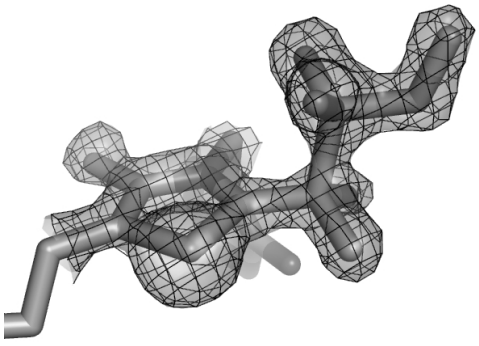
Structures of reaction intermediates in the catalytic cycle of pyruvate oxidase

G. Wille[a*], D. Meyer[b], A. Steinmetz[b], E. Hinze[c], R. Golbik[b], K. Tittmann[b]

[a]Institut f. Biophysik, FB Physik, J.-W.-Goethe-Universität Frankfurt/Main, Max-von-Laue-Str. 1, D-60438 Frankfurt/M. Germany, [b]Institut f. Biochemie, FB Biochemie/Biotechnologie, Martin-Luther-Universität Halle, Kurt-Mothes-Str. 3, D-06120 Halle, Germany, [c]Max-Planck-Forschungsstelle „Enzymologie der Proteinfaltung“, Weinbergweg 22, D-06120 Halle, Germany

**georg.wille@gmx.net*

Enzymes using the cofactor thiamin diphosphate, the biologically active form of vitamin B1, are involved in numerous metabolic pathways of all organisms. Although a consistent theory about the underlying reaction mechanisms has been established during the last five decades, the three-dimensional structures of most major reaction intermediates in enzymes have remained elusive. Here, we report the X-ray crystal structures of key intermediates in the oxidative decarboxylation of pyruvate, a reaction catalyzed by the thiamin diphosphate- and flavin-dependent enzyme pyruvate oxidase. By adjusting the reaction conditions we were able to selectively populate specific reaction intermediates in the enzyme’s active site. The structures of enzyme-bound 2-lactyl-thiamin diphosphate and its stable phosphonate analogue, of 2-hydroxyethyl-thiamin diphosphate enamine, and 2-acetyl-thiamin diphosphate provide profound insights into the stereochemical course of thiamin catalysis. These snapshots also suggest a mechanism for the radical-based coupling of an electron and a phosphate transfer, which so far has not been observed in an enzyme. Furthermore, we identified an auxiliary pyruvate binding pocket near the enzyme’s active site, prompting speculation about a possible role as a substrate “queuing” position in order to facilitate catalysis.



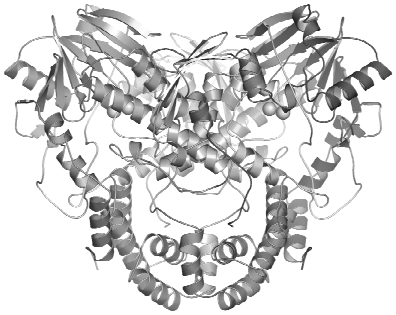
Phosphonolactyl-thiamin diphosphate in the active site of pyruvate oxidase

The crystal structure of SdsA1, an alkylsulfatase from *Pseudomonas aeruginosa*, defines an independent, third mechanistic class of sulfatases.

Gregor Hagelueken[1], Thorsten M. Adams[2,3], Lutz Wiehlmann[3], Ute Widow[1], Harald Kolmar[2,4], Burkhard Tümmler[3], Dirk W. Heinz[1], Wolf-Dieter Schubert[1]

[1]Division of Structural Biology, German Research Centre for Biotechnology, Mascheroder Weg 1, D-38124 Braunschweig, Germany.
[2]Department of Molecular Genetics, Institute for Microbiology and Genetics, University of Goettingen, Grisebachstr. 8, D-37077 Göttingen, Germany
[3]Klinische Forschergruppe OE 6711, Medizinische Hochschule Hannover, Carl-Neuberg-Strasse 1, D-30625 Hannover, Germany
[4]Clemens-Schoepf-Institute for Organic Chemistry and Biochemistry, Darmstadt University of Technology, Petersenstrasse 22, D-64287, Darmstadt, Germany

**E-mail: wds@gbf.de*



Pseudomonas aeruginosa is both a ubiquitous environmental bacterium and an opportunistic human pathogen. A remarkable metabolic versatility allows it to occupy a multitude of ecological niches, including waste water treatment plants and such hostile environments as the human respiratory tract. *P. aeruginosa* is able to degrade and utilize biocidic sodium dodecyl-sulfate (SDS), the detergent of most commercial personal hygiene products.

We identify SdsA1 of *P. aeruginosa* as a secreted SDS-hydrolase that allows the bacterium to utilize primary sulfates such as SDS as sole carbon or energy source. Homologues of SdsA1 are found in many pathogenic and some non-pathogenic bacteria.

The crystal structure of SdsA1 reveals three distinct domains. The N-terminal catalytic domain with a binuclear Zn2+ cluster is a new member of the metallo-ß-lactamase fold family, the central dimerization domain ensures resistance to high concentrations of SDS, while the C-terminal domain provides a hydrophobic groove, presumably to recruit long aliphatic substrates.

Crystal structures of apo-SdsA1, and complexes with substrate-like inhibitor and products, indicate a novel enzymatic mechanism involving a water molecule indirectly activated by the Zn2+ cluster. The enzyme SdsA1, representing a new class of sulfatases thus allows *P. aeruginosa* to survive and thrive under presumed bacteriocidal conditions.

Anomalous elastic behaviour of åkermanite and hardystonite near the NC-N transition

S.Haussühl[a], E. Haussühl[b], J. Liebertz[a]

[a]Institut für Kristallographie, Universität zu Köln, Zülpicherstr. 49b, D-50674 Köln.
[b]Institut für Mineralogie/Abt. Kristallographie, Senckenberganlage 30, D-60325 Frankfurt

Certain general features of the elastic behaviour of åkermanite, like bulk compressibility and qualitative variation of the elastic constants c_{11} and c_{33} near the phase transition at about 350 K, have previously been reported [1, 2]. Recently, the six independent components of the elasticity tensor of both title species (point symmetry $\bar{4}2m$) at 293 K and their temperature derivatives have been measured [3]. Continuing that study, we present here additional values of the temperature derivatives in the temperature range from about 293 K up to about 1000 K, and pressure derivatives in the range between 1 and 1600 bar. Near the NC-N transition at about 347 K and 403 K in åkermanite and hardystonit, respectively, we investigated the variation of ultrasonic resonant frequencies of plane-parallel plates and cube-like specimens in steps of about 0.1K and 50 bar, respectively, employing the plate-mode and RUS techniques. In addition, we reinvestigated the thermal expansion more precisely in the vicinity of the transition. Important results are: (i) Both compounds behave quite similarly as expected owing to their isotypic structure, even in the respective transition range.

(ii) Between about 10 K below and 10 K above the transition temperature the constants c_{33}, c_{13} and c_{44} exhibit strong anomalies (the transition temperature is defined here by the minimum of these three constants). All elastic modes in which these constants are predominantly involved, are heavily attenuated approaching the transition from below or from above, most severely if c_{33} is concerned. The other constants behave reasonably normal.

(iii) The constant c_{33} of åkermanite decreases by about 40 % passing the transition temperature. This is much steeper than quoted in [2]. Far smaller effects are observed with c_{13} and c_{44}. In hardystonite both anomalies, attenuation and decrease in the transition range, are less spectacular.

(iv) Increasing hydrostatic pressure results in a lowering of the transition temperature by a rate of about 0.3 K/bar, in good agreement with the value observed in [1].

(v) The thermal expansion of both species shows close agreement with that presented in [4], but much stronger anomalies near the transition than reported in [5].

[1] H. Yang, R.M. Hazen, R.T.Downs, L.W. Finger: Phys. Chem. Minerals **24** (1997) 510-519.
[2] Z. Li, S.K. Chan, S. Ghose: EOS Trans American Geophys. Union Washington DC **71**(1990) 619.
[3] S. Haussühl, J. Liebertz: Phys. Chem. Minerals **31** (2004) 565-567.
[4] S.L. Webb, C.R. Ross, J. Liebertz: Phys. Chem. Minerals **18** (1992)522-525.
[5] M. Merlini, M. Gemmi, G. Artioli: Phys. Chem. Minerals **32** (2005) 189-196.

Structural studies of β-pyrochlore single crystals

G. Schuck[a,b], J. Karpinski[b], K. Rogacki[b,c], N. D. Zhigadlo[b] and S. M. Kazakov[b,d]

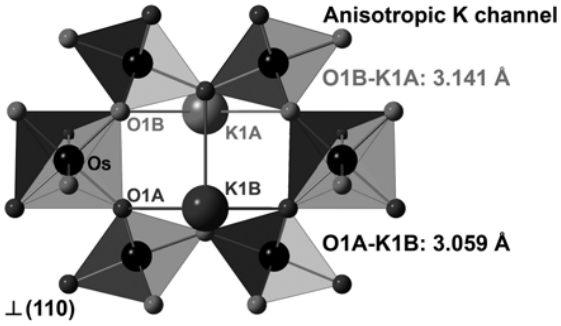
[a]Laboratory for Neutron Scattering ETHZ and PSI, CH-5232 Villigen, Switzerland. [b]Laboratory for Solid State Physics, ETH, 8093 Zürich, Switzerland. [c]Institute of Low Temperature and Structure Research, Polish Academy of Sciences, 50-950 Wroclaw, Poland. [d]Department of Chemistry, Moscow State University, 119899 Moscow, Russia.

goetz.schuck@psi.ch

The discovery of superconductivity in ß-pyrochlore oxides AOs_2O_6 (A = Cs, Rb and K, [1]) has recently attracted considerable interest. We have studied the structural properties of the new superconducting compound ß-pyrochlore KOs_2O_6 and $RbOs_2O_6$ by single crystal X-ray diffraction to elucidate the effect of geometrical frustration on the normal state and superconducting properties of this system. The KOs_2O_6 crystals have metallic conductivity and show a sharp transition to the superconducting state at T_c = 9.65 K. We have shown that reflections that are forbidden in the ideal pyrochlore space group symmetry $Fd\bar{3}m$ must be taken into consideration for the ß-pyrochlore compounds [2].

By means of a comparative structure refinement, using both tetragonal and cubic space group symmetries, and through careful examination of possible tetragonal Bragg peak splitting, we conclude that the structure of KOs_2O_6 at room temperature is cubic with non-centrosymmetric space group $F\bar{4}3m$. A strong anisotropic character of the potassium channels was observed (Fig. 1). Compared to the hypothetical ideal ß-pyrochlore lattice ($Fd\bar{3}m$), both osmium tetrahedral and oxygen octahedral network exhibit strong breathing mode like volume changes. We also present details of the in-depth crystallographic analysis of KOs_2O_6 and $RbOs_2O_6$ in order to understand the structural relationships of this compound to superconducting α-pyrochlore $Cd_2Re_2O_7$ [3].

Fig. 1



[1] S. Yonezawa, Y. Muraoka, Y. Matsushita and Z. Hiroi, J. Phys.: Condens. Matter 16 (2004) L9.
[2] G. Schuck, S. M. Kazakov, K. Rogacki, N. D. Zhigadlo and J. Karpinski, Phys. Rev. B, submitted (2005).
[3] M. T. Weller, R. W. Hughes, J. Rooke, C. S. Knee and J. Reading, Dalton Transactions, 19 (2004) 3032.

Crystal structure and thermal stability of lanthanum hydroxide oxide

D. Walter and A. Neumann

Institut für Chemie der Technischen Universität, Straße des 17. Juni 135, D-10623 Berlin.

dirk.walter@chem.tu-berlin.de

Lanthanum hydroxide and lanthanum oxide are of great research interest because of their prospect as catalytic material and application in high-potential oxide ceramics [1]. On the other hand, a few data of lanthanum hydroxide oxide are described only.
Lanthanum hydroxide oxide LaOOH was produced by thermal dehydration of lanthanum hydroxide $Ln(OH)_3$ at 330°C. The structure of lanthanum hydroxide oxide was characterized by X-ray powder diffraction and subsequent Rietveld refinement. LaOOH crystallizes in the monoclinic space group $P2_1/m$ (no. 11) with the lattice parameters a = 444.76(9) pm, b = 397.10(7) pm, c = 661.9(1) pm, and β = 111.93(1)° [2].

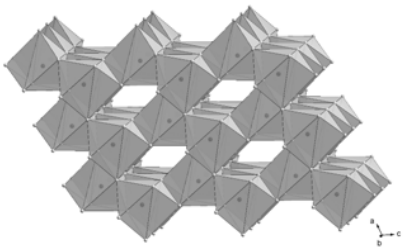


Fig.: Crystal structure of LaOOH along [010]

The thermal stability of LaOOH was studied by high-temperature powder X-ray and thermal analysis (DTA/TG, DSC). In air lanthanum hydroxide oxide is stable up to ~490°C. Lanthanum oxide La_2O_3 is formed at higher temperatures by the loss of water. The reaction enthalpy $\Delta_R H$ of the tranformation of lanthanum hydroxide oxide to lanthanum oxide was determined by differential scanning calorimetry (DSC) to ~54 kJ mol^{-1} [3].
Thermogravimetry (TG) with isothermal conditions was performed to obtain information on the kinetics of the dehydration process of lanthanum hydroxide oxide to lanthanum oxide. The degree of transformation α was determined by mass loss of lanthanum hydroxide oxide. The reaction rate k of the dehydration process was calculated according to the so-called shrinking-core model. For reactions of approximately spheric particles (particle geometry was observed by scanning electron microscopy), the Jander relationship was used. The activation energy was calculated from the corresponding Arrhenius equation to E_A = 200 kJ mol^{-1}.

[1] S. L. Li, S. X. Zhang, H. Hu, Y. H. Zhang, *J. Catal.* **25**, 762 (2004).
[2] A. Neumann, D. Walter, *Z. Kristallogr*. **22** (Suppl.), 172 (2005).
[3] A. Neumann, D. Walter, *Thermochim. Acta* published online 20 July (2005).

Orientierungsbeziehungen zwischen vier AgJ-Modifikationen

H. Sowa

Institut für Mineralogie, Petrologie und Kristallographie, Philipps-Universität, Marburg, Hans-Meerwein-Str., 35032 Marburg.

heidrun.sowa@staff.uni-marburg.de

AgJ ist unter Normalbedingungen dimorph. Die im Wurtzittyp kristallisierende Modifikation ist thermodynamisch stabil und kommt natürlich als Mineral Jodargyrit vor, während die im Zinkblendetyp kristallisierende Phase metastabil vorliegt. Im p,T-Phasendiagramm werden für diese beiden Phasen keine getrennten Stabilitätsfelder ausgewiesen [1]. Bei Raumtemperatur bildet sich bei einem Druck von ca. 0.3 GPa eine tetragonale Modifikation [2] mit Antilithargit-(Anti-α-PbO)-Struktur [3], die sich wiederum bei ca. 0.4 GPa in eine Phase vom NaCl-Typ umwandelt.

Ein Mechanismus für die Transformation vom Zinkblende- über den Antilithargit- zum NaCl-Typ wurde von Keen & Hull [3] vorgeschlagen. Eine experimentelle Bestätigung hierfür stand bislang noch aus, da die bisherigen röntgenographischen Untersuchungen an Kristallpulvern es nicht erlauben, Orientierungsbeziehungen zwischen den verschiedenen Phasen zu bestimmen.

Für die vorliegenden Experimente wurden daher AgJ-Einkristalle verwendet und die Orientierungsbeziehungen mit Hilfe von Präzessionsaufnahmen bestimmt. Bei einem Druck von 0.35 GPa wandelt sich der Einkristall vom Wurtzittyp in einen (111)-Zwilling vom Zinkblendetyp um. Die (001)-Netzebenen im Wurtzittyp liegen parallel zu (111)-Ebenen im Zinkblendetyp. Bei 0.39 GPa tritt eine Umwandlung in den Antilithargittyp auf. Hier verläuft die tetragonale [001]-Richtung parallel zu einer der <100>-Richtungen im Zinkblendetyp. Bei etwa dem gleichen Druck erfolgt die Transformation in einen Kristall vom NaCl-Typ, der nach dem Spinellgesetz verzwillingt ist. Die Elementarzellen liegen parallel zu denen des Zinkblendetyps. Bei anschließender Druckentlastung tritt die Antilithargitform nicht wieder auf, sondern es entsteht bei 0.16 GPa wieder ein Zwilling vom Zinkblendetyp in der ursprünglichen Orientierung. Die Modifikation vom Wurtzittyp wird bei Entlastung ebenfalls nicht wieder erhalten.

Die im Rahmen der vorliegenden Untersuchung gefundenen Orientierungsbeziehungen sind mit dem Transformationsmodell von Keen & Hull [3] vereinbar.

Diese Arbeit wurde durch die DFG (KO1139/1-1,3) gefördert. Die AgJ-Einkristalle hat freundlicherweise Herr Prof. E. Hinze zur Verfügung gestellt.

[1] O. Othaka, H. Takebe, A. Yoshiasa, H. Fukui, Y. Katayama, *Solid State Commun*. **123**, 213-216 (2002).
[2] M. J. Moore, J. S. Kasper, *J. Chem. Phys*. **48**, 2446-2450 (1968).
[3] D. A. Keen, S. Hull, *J. Phys.: Condens. Matter*. **5**, 23-32 (1993).

Lichtinduzierte Phasenumwandlung in organischen Einkristallen

J. Davaasambuu, G. Busse, J. Hallmann und S. Techert

Abteilung Spektroskopie und Photochemische Kinetik, Max-Planck-Institut für biophysikalische Chemie, Am Faßberg 11, D-37077 Göttingen

jdavaas@gwdg.de

Photoinduzierte Dimerisierung in organischen Einkristallen wird mit dem sogenannten topochemischen Prinzip erklärt [1-2]. Aber mit diesem Prinzip kann man nicht sagen, ob eine Photodimerisierung zu einer Phasenumwandlung von Einkristall zu Einkristall oder von Einkristall zum amorphen Zustand führt. Mit diesem Zusammenhang wurden lichtinduzierte Strukturänderungen in organischen Einkristallen mit unterschiedlichen Anordnungen untersucht [3-4].
Die Einkristalle von Dichloro-Zimtsäure, α - Styrylpyryliumsalz und 2-Benzyl-5-Benzylidenecyclopentanone wurden während einer Lichtbestrahlung mit zeitaufgelöster Röntgenbeugung und spektroskopischen Methoden untersucht.
Um die Monomer- und Dimer Anteile in bestrahlten Proben zu bestimmen, wurde ein Besetzungsfaktor als freie Variable in modellierte Strukturen eingesetzt. Die Anteile können durch eine Strukturverfeinerung mit Hilfe vom SHELXS-Programm bestimmt werden. Die durch die Röntgenbeugung und spektroskopische Methode bestimmte Reaktionskonstanten stimmen gut miteinander überein.
Bei den von uns untersuchten Proben wurden Einkristall-zu-Einkristall Photodimerisierungen für die β-Typ Anordnung (Kopf-Schwanz) des Monomers, und Einkristall-zu-Amorphe Photodimerisierungen für die α-Typ Anordnung (Kopf-Kopf) des Monomers beobachtet [3-5].
Es werden einige Ergebnisse über die lichtinduzierten Phasenumwandlungen und die Reaktionskinetik für diese Einkristallen präsentiert.

Diese Arbeit wurde von der DFG unter TE-347/1-3 gefördert.

[1] M. D. Cohen, G. M. J. Schmidt, *J. Chem. Soc.* **II**, 1996-2000 (1964).
[2] G. M. J. Schmidt, *Pure Appl. Chem.* **27**, 647-678 (1971).
[3] J. Davaasambuu, G. Busse, S. Techert, *J. Phys. D: Appl. Phys.* **38**, A204-A207 (2005).
[4] J. Davaasambuu, G. Busse, S. Techert, *J. Phys. Chem*, submitted, (2005).
[5] G. Busse, T. Tschentscher, A. Plech, M.Wulff, B. Fredericks, S. Techert, *Faraday Discuss.* **122**, 105-117 (2002).

Site selective response of α-$GaPO_4$ crystal to a permanent external electric field

S. Gorfman[a], V. Tsirelson[b], N. Hansen[c], W. Morgenroth[d], U. Pietsch[a]

[a] Solid State Physics Department, Siegen University, Siegen, Germany
[b] Quantum Chemistry Chair, Mendeleev University of Chemical Technology, Moscow, Russia
[c] LCM3B, University Henri Poincare, Nancy, France
[d] Department for Inorganic Chemistry, University of Göttingen, Germany and Department of Chemistry, Aarhus, Denmark

pietsch@physik.uni-siegen.de

By means of a synchrotron diffraction experiment we have studied the structural response of α-$GaPO_4$ crystal under a permanent external electric field. This ternary compound is isostructural to α-quartz and shows an alternative arrangement of GaO_4 and PO_4 tetrahedra along the direction of the hexagonal a_3-axis.

The α-$GaPO_4$ crystals were purchased from the "*Piezocryst*" *Company* (Austria). The silver contacts were deposited on both sample faces thus allowing the application of an external voltage. The measurements of the diffraction intensity variations, induced by external electric field were performed at the four-circle goniometer at beamline D3@HASYLAB. In total, we have measured 54 reflections of α-$GaPO_4$ during four measurement sessions (4 weeks of beamtime). The displacements of pseudoatoms from their equilibrium position were determined on the basis of the above mentioned experimental data and the model developed by Gorfman et al. [1, 2]. We have calculated several parameters characterizing the electric field induced deformation rate of single GaO_4 and PO_4 tetrahedra on the basis of the obtained displacements [2]. The tetrahedra centred by a phosphorous atom turned out to be more sensitive to an external electric field then the tetrahedra centred by gallium.

To clarify this structural behaviour of the GaO_4 and PO_4 tetrahedra we performed an electron density analysis in $GaPO_4$. The data collection was also carried out at the D3 beamline, this time using a *MarCCD* detector. The results were treated on the basis of a multipole model of the electron density and cross-checked by density functional calculations with the WIEN2k program. We concluded that the larger distortion of the PO_4 tetrahedron induced by the permanent external E-field results from a larger value of the pseudoatomic charge of the phosphorous atom and, consequently, larger electrostatic forces deforming this tetrahedron. The strength of the P-O bond (which is larger compared to the Ga-O bond) is not strong enough to prevent the distortion of the PO_4 tetrahedron in an external E-field. This project was supported by DFG under Priority program 1178 - Experimental Charge Density.

[1] Gorfman, S.V., Tsirelson, V.G., Pietsch U. (2005) *Acta Cryst*, **A**61, 387-396.
[2] Gorfman, S.V., Tsireslon, V.G., Pucher, A., Morgenroth, W., Pietsch, U. (2006) *Acta Cryst.* **A**62 (in press).

Magnetische Phasenübergänge und Strukturen des $Co_3V_2O_8$

N. Qureshi[a], H. Fueß[a] und H. Ehrenberg[a]

[a]Institut für Materialwissenschaft, TU Darmstadt, D-64287 Darmstadt.

navidq@st.tu-darmstadt.de

Das Orthooxovanadat $Co_3V_2O_8$ kristallisiert in der orthorhombischen Raumgruppe Cmca (a=6,045(4)Å, b=11,517(3)Å, c=8,316(3)Å [1]) und stellt eine anisotrope Variante das Kagomé-Netzes dar, in der kantenverknüpfte CoO_6-Oktaeder die Kagomé-Ebene zu einer Zick-Zack-Geometrie verformen, dem so genannten Kagomé-*staircase*, dessen Ebenen durch VO_4-Tetraeder voneinander getrennt sind. Die verringerte Symmetrie und die Inäquivalenz zwischen den magnetischen Lagen tragen zur Verringerung der geometrischen Frustration bei, wodurch diese Verbindungen geordnete Magnetstrukturen und interessante Phasendiagramme aufweisen. Mittels Magnetisierungsmessungen konnten zwei magnetische Phasenumwandlungen bei 6K (AF→F) und 11K (P→AF) nachgewiesen werden (H=0,1T), die durch Wärmekapazitätsmessungen bestätigt wurden [1].

In dieser Arbeit wurden die Phasenübergänge in Abhängigkeit der Temperatur und eines entlang der kristallographischen Achsen angelegten Magnetfeldes untersucht, um somit H-T-Phasendiagramme aufzustellen (Abbildung 1). Dafür wurden Magnetisierungsmessungen mit einem SQUID-Magnetometer (Quantum Design) an einem $Co_3V_2O_8$-Einkristall durchgeführt.

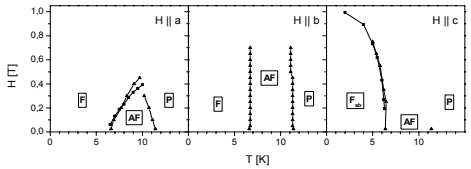


Abbildung 1: H-T-Phasendiagramme des $Co_3V_2O_8$ (Dreiecke resultieren aus Temperatur-Scans, Quadrate aus Feld-Scans)).

Die geordneten Magnetstrukturen wurden durch Neutronenpulverbeugungsexperimente untersucht und mit Hilfe der makroskopischen Theorie von Bertaut [2] gelöst. Für die ferromagnetische Phase ergibt sich ein magnetisches Moment entlang der a-Achse von 1.5(3)μ_b und 2.7(1)μ_b für die (4a)- und (8e)-Lagen bei 3.5K. Die antiferromagnetische Phase weist eine Verdopplung entlang der b-Achse auf. Die Co^{2+}-Spins sind parallel zur a-Achse ausgerichtet und betragen 1.8(2)μ_b (4a) und 1.8(1)μ_b (8e) bei 8K.

Diese Arbeit wurde durch die Deutsche Forschungsgemeinschaft (DFG 125/45) unterstütz.

[1] N. Rogado, G. Lawes, D.A. Huse, A.P. Ramirez, R.J. Cava, *Sol. State Comm.* **124**, 229-233 (2002).
[2] E.F. Bertaut, in *Magnetism*, Ed. by G.T. Rado and H.Suhl, Academic Press, New York, **Vol.III**, 149 (1963)

Magnetic structures of Tb_2PdSi_3 in fields up to 6.5 T

A. Schneidewind[a], M. Frontzek[a], A. Kreyssig[a], J.-U Hoffmann[b], G.Behr[c] und M. Loewenhaupt[a]

[a]Inst. für Festkörperphysik, TU Dresden, D-01062 Dresden.
[b]HMI-BENSC, D-1109Berlin.
[c]Inst. für Werkstoffforschung, IFW, D-01069 Dresden.

astrid.schneidewind@frm2.tum.de

The series of R_2PdSi_3 (R = rare earth), crystallizing in a hexagonal AlB_2 structure (P6/mmm) shows a complex magnetic behaviour in macroscopic measurements due to the delicate interplay between crystal electric field and exchange interaction [1]. Especially, the Tb_2PdSi_3 compound (T_N = 23 K) shows such behaviour as spin-glass like transitions (T_{SGL} = 6 K) in a rich B-T phase diagram. The investigation of the magnetic structure in each phase is key to the understanding of the magnetic behaviour.

In addition to survey measurements on E2 (HMI) the three-axis spectrometer PANDA (FRM2) was used for elastic measurements to investigate the magnetic structure on selected points in the phase diagram. The excellent resolution and the TAS typical signal to noise ratio allow the separation of magnetic intensities from different coexisting magnetic phases. Furthermore, some inelastic scans were performed to probe the magnetic excitations.

Low-temperature and zero-field magnetic diffraction on Tb_2PdSi_3 reveals long- and short-range magnetic order. An example is shown in fig. 1 (black symbols). The diffuse intensities are of static nature.

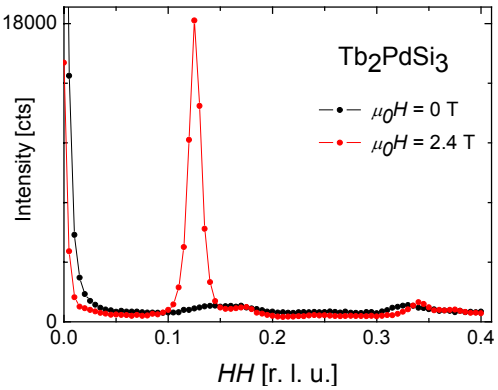


Fig. 1: (H H 0.89) scans performed at T = 2 K in zero magnetic field (black) and at μ_0H = 2.4 T (red).

In an applied magnetic field of μ_oH = 2.4 T (fig.1, red symbols) short-range order is suppressed and long-range order occurs, resulting e.g. in a magnetic Bragg peak at (0.125, 0.125, 0.89). In our contribution we will present a detailed discussion of the B-T phase diagram of Tb_2PdSi_3.

[1] M. Frontzek et al. JMMM *in press, available online.*

Magnetic structure of charge ordered systems

D. Senff[a], M. Cwik[a], O. Schumann[a], A. Schneidewind[b], P. Link[b], Y. Sidis[c], A. Revcolevschi[d] and M. Braden[a]

[a]II. Physikalisches Institut, Universität zu Köln, Köln. [b]FRM II, Technische Universität München, Garching. [c]Laboratoire Léon Brillouin, Saclay/France. [b]Laboratoire de Physico-Chemie, Université Paris-Sud, Orsay/France.

senff@ph2.uni-koeln.de

The physics of many transition metal oxides is governed by strong electronic correlations which result in a complex interplay of different degrees of freedom. Common feature of this close coupling are charge and orbital superstructures which are strongly coupled to the spin degree of freedom, leading to unusual magnetic ground states. Here we want to present recent neutron scattering results on the magnetism of the closely related charge ordered compounds: $La_{0.5}Sr_{1.5}MnO_4$ and $La_{2-x}Sr_xCoO_4$ ($0.4 \leq x \leq 0.6$).
In the half doped manganite $La_{0.5}Sr_{1.5}MnO_4$ with one e_g-electron per two Mn-sites charges order in a checkerboard arrangement, while the occupied e_g-orbitals form a stripe-like pattern [2]. Following the classical Goodenough formalism, this configuration leads to an AFM-groundstate of the CE-type, which consists of FM zig-zig chains with an AFM interchain coupling. However, recently an alternative model to explain the observed superstructure reflections in perovskite managanites has been proposed by Douad-Aladine *et al.* [2], which is based on closely coupled pairs of adjacent Mn-sites, called Zener polarons. Using inelastic scattering techniques we determined the dispersion of the magnetic excitations above the magnetic ground-state and based on linear spin-wave theory we argue, that our data are in excellent agreement with the classical CE-type model [3].
In $La_{1.5}Sr_{0.5}CoO_4$ charge ($T_{CO} \approx 825$ K) and spin order ($T_{SO} = 30$ K) were suggested to be independent in contrast to the manganite [4,5], but the magnetic coupling scheme and the influence of the Co^{3+} spin degree of freedom are still unsolved. We present an analysis of the spin wave dispersion, the charge order, and the magnetic structure modification in $La_{2-x}Sr_xCoO_4$ ($0.4 \leq x \leq 0.6$). The development of incommensurate magnetic order next to half doping can be explained in view of a new coupling model in contrast to frustrated nearest and next-nearest neighbor exchange.

[1] see e. g. Tokura and Nagaosa, Science **288**, 462 (2000).
[2] Douad-Aladine *et al.*, Phys. Rev. Lett. **89**, 97205 (2002).
[3] D. Senff *et al.*, cond-mat/0512305.
[4] I. A. Zaliznyak *et al.*, Phys. Rev. Lett. **85**, 4353 (2000).
[5] I. A. Zaliznyak *et al.*, Phys. Rev. B **64**, 195117 (2001).

In-situ observation of the formation of TiC from the elements by neutron diffraction

B. Winkler[a], S. C. Vogel[b], D. Wilson[a], V. Milman[c], D. W. Brown[b], T. A. Sisneros[b]

[a]Mineralogie, Abt. f. Kristallographie, Universität Frankfurt, D; [b]LANSCE, Los Alamos, USA; [c]Accelrys Inc., Cambridge, UK;

b.winkler@kristall.uni-frankfurt.de

In situ neutron diffraction has been employed to investigate the formation of TiC from the elements at relatively low temperatures, beginning at $T \approx 1073$ K. The experiments used the time-of-flight SMARTS diffractometer [1] at LANSCE [2]. Slow heating of the mixture of the elements precludes the generation of sufficient heat to induce a self-propagating high temperature synthesis. Instead, we observe that the reaction starts well before the α-β transition in Ti occurs, which implies that in this case this transition does not serve as a trigger mechanism. An extensive coexistence of both polymorphs of titanium suggests that a significant amount of carbon diffuses into the hexagonal α-Ti lattice and stabilizes it with respect to the cubic β-phase. This is supported by the observation of an anomalous increase of the c-lattice parameter of the α-Ti lattice above the transition temperature for pure α-Ti. Density functional theory based calculations support this interpretation. The energetics of the carburization of α-Ti have been obtained from the DFT calculations.

[1] M. A. M. Bourke *et al.*, *Appl. Phys. A* **74**, S1707-S1709 (2002)
[2] P. W. Lisowski *et al.*, *Nucl. Sci. Engineering* **106**, 208-218 (1990).

Structure Based Drug Discovery in Pharmaceutical Industry

M. Hennig

F. Hoffmann-La Roche Ltd., CH-4070 Basel,
Pharma Research Discovery 65/319

michael.hennig@roche.com

The presentation will focus on the use of structural information to guide drug discovery. Examples will be included to emphasis the impact of X-ray crystallography and biophysical methods like surface plasmon resonance to investigate protein/ligand interaction in order to facilitate hit and lead generation chemistry. Examples of X-ray structures of drug targets with ligands derived from high throughput screening, biophysical fragment screening and discovery chemistry will be shown.

Towards a structure of catalytic active Dengue NS3 protease in complex with a truncated NS2B cofactor

P. Erbel[a], A. D'Arcy[a], S. Lim[b], M. Chaillet[a], N. Schiering[a], S. Vasudevan[b] and U. Hommel[a]

[a]Novartis Institute for Biomedical Research, Basel, Switzerland
[b]Novartis Institute for Tropical Diseases, Singapore.

paulus.erbel@novartis.com

Dengue Virus belongs to the Flaviviridae family and are transmitted via mosquitoes and put 40% of the world population living in tropical and subtropical regions of the world at risk of infection. Currently, no effective vaccine or antiviral drug is available to protect against dengue diseases. The viral NS2B-NS3 protease is essential for post-translational processing of the viral polyprotein precursor into structural and functional proteins, and its inhibition could represent a potential treatment for viral infections by arresting virus replication.

Structural studies were initiated based on the engineered construct that expressed a catalytically active NS3 protease (185 amino acids) tethered to the central 47 amino acids within NS2B via a noncleavable nonapeptide (Gly4SerGly4) linker as published by Leung et al [1,2]. This construct is expressed in a soluble form with a good yield (20mg/l), and the purified protein is monodisperse and stable. However, extensive screening of crystallization conditions did not result in crystals even at protein concentrations as high as 80 mg/ml. This may be explained by large regions of the protein that are disordered as shown by limited proteolysis and NMR spectroscopy.

To overcome this problem, we have made several truncation and deletion modifications removing non-structured regions of the protein to improve the original construct used for structural studies. In addition, site-directed mutagenesis of Lysine residue [3] was initiated in an attempt to improve the crystallization behavior of this protease. The effect of these truncations, deletions and mutations on the biochemical, enzymatic and structural properties of the Dengue NS2B-NS3 protease will be presented.

[1] Leung *et al*, 2001. *J. of Biol. Chem.* **276**, 45762-45771.
[2] Murthy *et al*, 1999. *J. of Biol. Chem.* **274**, 5573-5580.
[3] Dasgupta *et al*, 1997. *Proteins*, **28**, 494-514.

PPAR gamma antagonists for the treatment of diabetes

S.G. Kauschke[a], N. Heine[b], G. Dahmann[b], A. Heckel[b], N. Stadler[c], T. Maurer[c] and A. Pautsch[c]

Departments of [a]Metabolic Diseases [b]Medicinal Chemistry and [c]Lead Discovery. Boehringer Ingelheim Pharma GmbH & Co. KG Deutschland, Birkendorferstrasse 65, 88400 Biberach, Germany

alexander.pautsch@bc.boehringer-ingelheim.com

PPARγ antagonism has been shown to possess both anti-diabetic and anti-obesity properties in disease relevant animal models. Therapeutic aim of PPARγ antagonists is to improve the diabetic situation without the mechanism related side effects of PPARγ agonists (e.g. thiazolidine-diones) which are currently used in the clinic. To better understand biochemical processes taking place in white adipose tissue (the major site of action for PPARγ) we have identified selective small-molecule antagonists. I will describe the use of X-ray crystallography and NMR – within the framework of a typical drug discovery program – for the characterization of structural and dynamic principles that underlie the molecular mechanisms of action of these compounds.

Fragment-based Lead Discovery by NMR: Novel modulators of PDZ domains

Markus Schade, et al. [Ref. 1]

Combinature Biopharm AG, Robert-Rössle-Str. 10, 13125 Berlin

Schade@Combinature.com

NMR has advanced to a powerful fragment screening technology due to its unique resolution of binding sites and high sensitivity for loose protein fragment interactions. Here we show the successful identification of novel, chemically diverse fragment hits for a demanding protein-protein-interaction target, namely the PDZ domain of human AF6. We demonstrate how NMR-derived binding site information is used to guide fragment-to-lead optimization chemistry. For one of the tightest binding fragment derivatives, we determined the 3D complex structure by NMR, which reveals the formation of a hydrophobic sub-pocket when the fragment ligand is bound. This unexpected induced-fit interaction through the rearrangement of amino acid side chains opens up the door for the development of small molecule modulators of the large family of PDZ domains, several of which are involved in human disease mechanisms.

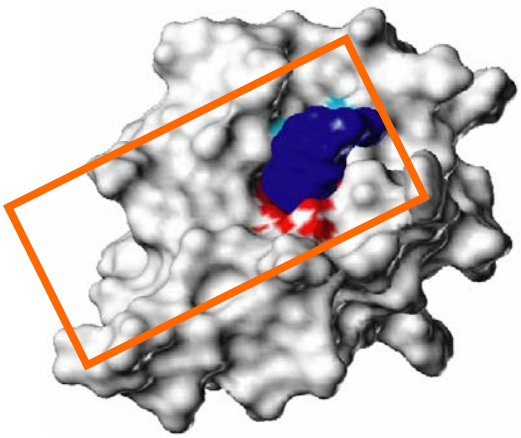


Fig. 1. *Surface representation of the 3D complex structure between the AF6 PDZ domain (light grey) and the fragment binder (dark blue/grey). The shallow peptide-binding groove of the PDZ domain is fenced by a rectangular box.*

[1] M. Joshi, C. Vargas, K. Moelling, P. Boisguerin, A. Diehl, G. Krause, P. Schmieder, V. Hagen, M. Schade, H. Oschkinat, *manuscript submitted* (11/2005).
[2] M. Schade, H. Oschkinat, *Curr. Opin. Drug Discov. Devel.* **8**, 365-373 (2005).

The important role of biophysical methods in modern drug discovery

Tomas Lundqvist

AstraZeneca Structural Chemistry Laboratory, AstraZeneca R&D Mölndal, S-413 07 Mölndal, Sweden.

Tomas.Lundqvist@AstraZeneca.com

The talk will comment on some recent trends and insights in the field of lead identification and optimization with a distinct bias towards the increased use of biophysical methods particularly in combination with 3D structural information. Whilst high-throughput screening, combinatorial chemistry and most recently in-silico virtual screening techniques have made well resourced but only partly successful attempts to meet the challenge of identifying new drug candidates by mainly playing "the large numbers game" another set of technologies are now approaching the same problem from what might be considered the other extreme.

The common strategy is to focus on a smaller set of low molecular weight compounds whose interactions with the target are characterized with the help of sensitive "assays" most often high quality biophysical techniques like biosensors, calorimetry, NMR spectroscopy and X-ray crystallography The advantage of working with such an approach includes more optimal and chemically attractive starting points, immediate access to reliable measurements of binding properties, mapping of ligand interactions down to the atomic level and importantly, a better control of experimental errors at the deciding initial stages where compounds are either found or lost.

When correctly supported this more careful approach seems to be delivering quality leads even on the so-called difficult targets. As these techniques are complementary to traditional methods companies should be less hesitant to invest in these technologies. The biophysical methods that are used to drive this approach have made something of a come back in drug discovery after having been named as too slow, too expensive or too old-fashioned by the over-optimistic supporters of high throughput and statistical/computational in-silico methods.

[1] T. Lundqvist, *Current Opinion in Drug Discovery*. **8**(4), 513-519 (2005).

Defektbildung im Kationen- und Anionengitter von Zirkondioxid: quantenchemische Rechnungen

T. Bredow[a], G. Geudtner[a] und M. Lerch[b]

[a]Theoretische Chemie, Universität Hannover, Am Kleinen Felde 30, D-30167 Hannover
[b]Institut für Chemie, Technische Universität Berlin, Straße des 17. Juni 135, 10623 Berlin

Bredow@mbox.theochem.uni-hannover.de

Zirkondioxid spielt eine wichtige Rolle bei der Entwicklung von Hochtemperatur-Brennstoffzellen und Gassensoren. Beide Anwendungen hängen eng mit der Existenz und Mobilität von Anionen-Leerstellen V_O zusammen. Deren Konzentration wird durch Zr-Substitution durch Y, aber auch durch O/N-Substitution im Anionengitter erhöht.

Beide Defekttypen sind mit quantenchemischen Verfahren untersucht worden. Mit dem Kristallorbitalprogramm CRYSTAL03 wurde anhand von Superzellenmodellen die Stabilität verschiedener Y/V_O- bzw. N/V_O-Konfigurationen im Innern des Festkörpers und an der (111)-Oberfläche berechnet.

Während für eine typische Y-Konzentration von 12 % eine statistische Verteilung der Y-Atome und der Anionendefekte beobachtet wurde, ergab sich bei kleinen N-Gehalten eine Clusterung eingebauter Stickstoffatome mit den auf diese Weise erzeugten Sauerstoffleerstellen. Für beide Situationen wurden die Aktivierungsbarrieren der Defektwanderung berechnet und mit experimentellen Werten verglichen. Bei hohen Stickstoffgehalten bildet sich aus ZrO_2 das wohl definierte Zr_2ON_2. Hier wurde im Gegensatz zu den niedrigen Dotiergehalten eine statistische Verteilung der Anionen gefunden [1].

Die elektronische Struktur hängt stark von der Stöchiometrie der substituierten Systeme ab. Werden drei O-Atome durch 2 N ersetzt, verändert sich die Bandlücke des ZrO_2 kaum. Im Gegensatz dazu bilden sich Defektzustände aus, wenn dieses Verhältnis über- oder unterschritten wird. Unter oxidierenden Bedingungen entsteht eine „N_2^{4-}“-Spezies.

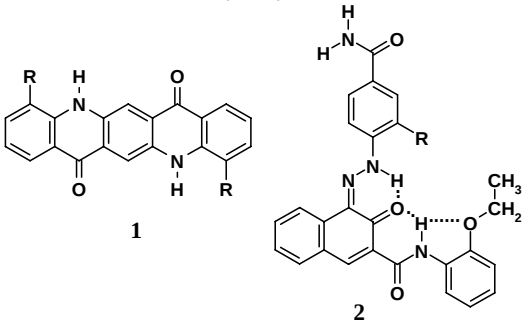
[1] T. Bredow, M. Lerch, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **630**, 2262-2266 (2004).

Kristall-Engineering an industriellen organischen Farbpigmenten

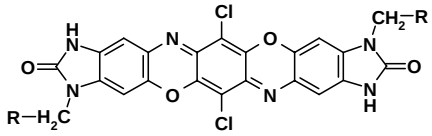
Martin U. Schmidt

Institut für Anorganische and Analytische Chemie, Johann Wolfgang Goethe-Universität, Marie-Curie-Str. 11, 60439 Frankfurt am Main.

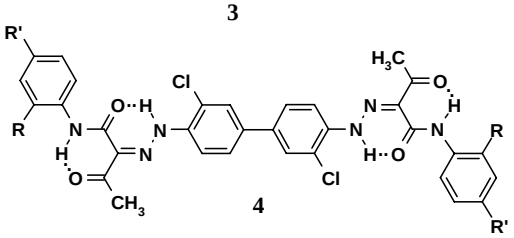
m.schmidt@chemie.uni-frankfurt.de



1 **2**



3



4

R, R' = H, CH_3, OCH_3, F, Cl, Br, ...

Organische Pigmente werden im Anwendungsmedium (z.B. Lack, Kunststoff, Druckfarben) nicht gelöst, sondern fein dispergiert. Die Eigenschaften werden daher maßgeblich von der Kristallstruktur beeinflusst. Die Kristallstrukturen der β- und γ-Phase von **1** (R=H) wurden durch Einkristall-Röntgenstrukturanalyse bestimmt [1], die Strukturen von **2-4** (R=H) durch Gitterenergieminimierung und Röntgenpulverdiffraktometrie [2-4]. Auf Basis der Kristallstrukturen und der Beziehungen zwischen Kristallstruktur und Eigenschaften wurde vorhergesagt, welche Derivate synthetisiert und welche Mischkristalle hergestellt werden müssen, um Pigmente mit gewünschten Farbtönen (**1**), besserer Licht- und Wetterbeständigkeit (**2**), höherer Dichte (**3**) und höherer Farbstärke (**4**) zu erhalten. Die entsprechenden Pigmente wurden synthetisiert und die vorhergesagten Eigenschaftsverbesserungen experimentell nachgewiesen. Einige dieser neuen Derivate und Mischkristalle befinden sich bereits in der industriellen Entwicklung oder Produktion.

[1] E.F. Paulus, E. Dietz, A. Kroh, F. Prokschy, ECM-12, Moskau, 1989.
[2] M.U. Schmidt, D.W.M. Hofmann, C. Buchsbaum, H.J. Metz, *Angew. Chem.* **118** (2006), im Druck.
[3] M.U. Schmidt, M. Ermrich, R.E. Dinnebier, *Acta Cryst.* **B 61**, 37-45 (2005).
[4] M.U. Schmidt, R.E. Dinnebier, H. Kalkhof, DGK-8, Aachen, 2000; *Z. Kristallogr. Suppl.* **17**, 94 (2000).

Zwischen Cokristallisation und chemischen Reaktionen: Manche tun es, andere nicht!

M. T. Kirchner, S. A. Cirkel und R. Boese[a]

[a]Institut für Anorganische Chemie, Universität Duisburg-Essen, Universitätsstr. 3, D-45117 Essen.

Roland.Boese@uni-duisburg-essen.de

Die Cokristallisation als supramolekulare Synthese mit unterschiedlichen Komponenten ist eine heikle Aufgabe, denn manche Kombinationen bilden Cokristalle, bei anderen Kombinationen kristallisieren die Reinsubstanzen getrennt. Selbst bei komplementären Funktionalitäten wie den Wasserstoffbrückenbindungen zwischen Ethinylgruppen und Stickstoffheterocyclen ist eine Vorhersage zur Bildung von Cokristallen nahezu unmöglich [1]. Die Entropie bevorzugt den Cokristall. Ob jedoch eine Komponente für sich alleine kristallisiert, hängt letztlich von der Gitterenergie und damit von der Enthalpie aller beteiligten Komponenten ab.

Die Synthese von APIs (active pharmaceutical ingredients) ist bei solchen Projekten besonders attraktiv, weil damit eine Feinabstimmung der Bioverfügbarkeit und anderen Eigenschaften möglich ist [2]. Dadurch werden Cokristalle patentierbar.

Die supramolekularen Synthone, die in Cokristallen realisiert werden, helfen manchmal, die Kristallpackungen vorherzusagen und die *cryo in situ* Kristallisation (Kristallisation auf dem Diffraktometer bei tiefen Temperaturen) bestätigen gelegentlich die Gültigkeit der Annahmen [3]. Wenn jedoch der komplementäre Charakter der Komponenten den der schwachen Wechselwirkungen überschreitet, ist die Bildung neuer, kovalenter Bindungen möglich. Ein Cokristall der Komponenten kann hierbei als Beginn einer chemischen Reaktion betrachtet werden. In speziellen Fällen ist es dann möglich, Zwischenprodukte der Reaktion und schließlich sogar das Endprodukt in kristalliner Form abzufangen.

Wir fanden neue supramolekulare Synthone in den Cokristallen von Aminen und Ketonen, aber auch die Reaktionsprodukte, das Halbaminal und schließlich das Imin, alle in Kapillaren in kristalliner Form durch *in situ* Kristallisation charakterisiert.

[1] M.T. Kirchner, R. Boese, A. Gehrke, and D. Bläser, *Cryst. Eng. Comm.* **6**, 1-8 (2004).
[2] P. Vishweshwar, J. A. McMahon, M. L. Peterson, M. B. Hickey, T. R. Shattock, M. J. Zaworotko, *Chem. Comm.* **36**, 4601-4603 (2005).
[3] R. Boese, M.T. Kirchner, W.E. Billups, L.R. Norman, *Angew. Chem. Int. Ed.* **42**, 1961-1963 (2003).

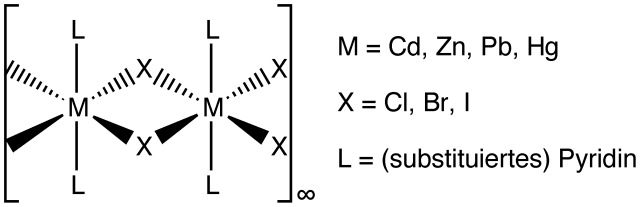
Planbare und überraschende Koordinationspolymere

U. Englert[a], Chunhua Hu[b] und Ruimin Wang[a]

[a]Institut für Anorganische Chemie, RWTH Aachen.
[b]Institut für Anorganische Chemie, Universität Frankfurt

ullrich.englert@ac.rwth-aachen.de

Zweiwertige Metallkationen lassen sich durch verbrückende Halogenatome zu unendlichen Ketten verknüpfen (Abbildung). Der Intermetall-Abstand kann in Abhängigkeit des Kations M, des Brückenliganden X und der axialen Substituenten L systematisch variiert werden [1-3]. Der M-M-Abstand erweist sich als aussagekräftige Sonde in Hinblick auf Wechselwirkungen zwischen benachbarten L: Halogensubstitution im Liganden führt zu stabilisierenden Kontakten längs der Kette.



Die Peripherie der axialen Liganden hat entscheidenden Einfluß auf die Packung der Polymerstränge.

Zur kovalenten Verbrückung befähigte Liganden L gestatten die Quervernetzung von benachbarten Ketten zu zweidimensionalen Netzwerken. Die Zink- und Blei-Derivate der Zusammensetzung $[MCl_2(\mu\text{-bipy})]_\infty$ markieren den Existenzbereich eines einfachen und symmetrischen Strukturtyps [4,5] und gehen zwei zunächst unerwartete topotaktische Festkörperreaktionen unter milden Bedingungen ein, die unter Erhalt der Kristallinität verlaufen [6,7]. Den van-der-Waals-Wechselwirkungen kommt dabei eine maßgebliche Rolle zu.

[1] C. Hu und U. Englert, CrystEngComm **3**, 91-95 (2001).
[2] C. Hu und U. Englert, CrystEngComm **4**, 20-25 (2002).
[3] C. Hu, Q. Li und U. Englert, CrystEngComm **5**, 519-529 (2003).
[4] A. M. Chippindale, A. R. Cowley und K. J. Peacock, Acta Crystallogr., C56, 651-652 (2000) und dort zitierte Literatur.
[5] K. J. Nordell, K. N. Schultz, K. A. Higgins und M. D. Smith, Polyhedron 23, 2161-2167 (2004).
[6] C. Hu und U. Englert, Angew. Chem. **117**, 2321-2323 (2005).
[7] C. Hu und U. Englert, Manuskript in Vorbereitung.

Nanoscale alterations of phlogopite in aqueous solutions

K. Aldushin, G. Jordan und W. W. Schmahl

Dept. f. Geo- u. Umweltwissenschaften
Ludwig-Maximilians-Universität, Theresienstr. 41
80333 München

k_aldushin@mail.ru

Investigations of phyllosilicates-liquid interfaces at nano-scale are of great importance, since they help to understand the most significant natural processes (such as weathering and forming of rocks). Here we present new results about the alteration of phlogopite at different pH and temperature.

In-situ AFM measurements revealed several alteration mechanisms of phlogopite under acidic conditions. The reaction at high temperature (T = 100 - 135 °C) causes the nucleation of numerous small etch pits on a pristine surface. Aside from the randomly distributed two-dimensional pit formation, deep triangular pits are formed by 2D pit nucleation recurring at the same lateral position (Figure 1). These pits can accumulate to a total depth of up to 50 nm. In addition, a formation of the leached amorphous layer at basal surface of the mineral was detected. The alteration affects usually the uppermost 4 - 5 layers. These layers expand and corrugate, forming a rough surface. The altered surface layers are highly unstable and readily peel off the surface; no high loading force scanning is required to accomplish peeling. In-situ AFM results on other phyllosilicates revealed that under acidic conditions the reactions on phlogopite have some similarities to those on apophyllite [1, 2], but differs to vermiculite and biotite. Present results stress the reactivity of the basal surfaces of phyllosilicates and provide new details about their alteration in aqueous solutions.

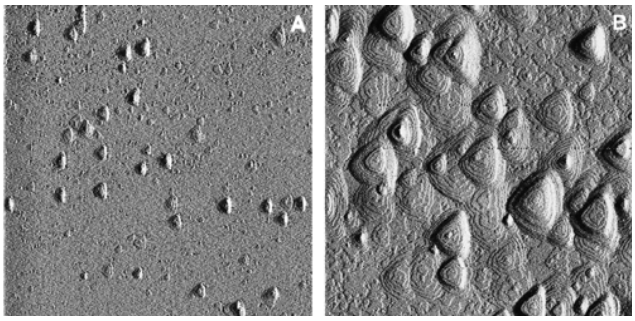


Figure 1. Formation of the etch pits on the basal surface of phlogopite (197 min between the images, T = 100 °C, P = 8 bar, pH 1.5, scan field 5 × 5 μm^2).

[1] K. Aldushin, G. Jordan, M. Fechtelkord, W.W. Schmahl, H.-W. Becker, W. Rammensee, *Clays & Clay Miner.*, **52**, 432-442 (2004).
[2] K. Aldushin, G. Jordan, W.W. Schmahl, *Geochim. Cosmochim. Acta*, submitted (2006).

Nano-scale kinematics of surface and interlayer reactions

G. Jordan, K. Aldushin und W. W. Schmahl

Department für Geo- und Umweltwissenschaften,
Sektion Kristallographie, Ludwig-Maximilians-Universität,
Theresienstr. 41, 80333 München

jordan@lmu.de

High resolution methods such as AFM have provided considerable information about the kinetics and mechanisms of mineral-water interface reactions on free uncovered mineral surfaces in aqueous solutions. However, little is known about the kinetics and mechanisms of reactions between minerals and water taking place in confined spaces, although in nature confined spaces are the most common places of such reactions.

The interlayers of phyllosilicates represent a common type of confined space. Within these interlayers various processes with aqueous solutions take place. Apophyllite is a phyllosilicate that undergoes an ion-replacement reaction with acidic aqueous solutions within its interlayers [1, 2]. In-situ atomic force microscopy was used to investigate the kinematics of this interlayer process. AFM allows to locally resolve the temporary positions and orientations of the reaction fronts which mainly depend on the crystal structure and the solution composition. The obtained kinematics of the reaction fronts bear an amazing analogy to the kinematics of step movement on free uncovered carbonate surfaces during growth and dissolution in aqueous solutions. Growth and dissolution by step movement can be described by a terrace-ledge-kink model (TLK). The TLK-model provides a reasonable description for the appearance of different step morphologies. Furthermore, the model can describe the increased rates at steps generated by coinciding islands or pits and has been applied to the rotation of step orientation induced by different solution compositions [3, 4]. A comparison to apophyllite shows that the TLK-model also can describe the kinematics of fronts within interlayers reasonably well. Therefore, kinetic concepts developed for free surfaces may in part also hold for confined spaces.

[1] K. Aldushin, G. Jordan, M. Fechtelkord, W. W. Schmahl, H.-W. Becker, W. Rammensee, *Clays Clay Miner.* **52**, 432-442 (2004)
[2] K. Aldushin, G. Jordan, W. Rammensee, W. W. Schmahl, H.-W. Becker, *Geochim. Cosmochim. Acta* **68**, 217-226 (2004)
[3] G. Jordan, W. Rammensee, *Geochim. Cosmochim. Acta* **62**, 941-947 (1998).
[4] G. Jordan, S. R. Higgins, C. M. Eggleston, K. G. Knauss, W. W. Schmahl, *Geochim. Cosmochim. Acta* **65**, 4257-4266 (2001).

Interaction of glycine with the calcite-{104}-surface in aqueous solution

U. Magdans[a], H. Gies[a], X. Torrelles[b], J.Rius[b] und K. Angermund[c]

[a] Institut für Geologie, Mineralogie und Geophysik, Ruhr-Universität Bochum
[b] Institut de Ciencia de materials de Barcelona (CSIC)
[c] MPI für Kohlenforschung, Mülheim a.d. Ruhr

uta.magdans@rub.de

Organic/mineral-interfaces play an important role in the formation of biominerals. The organic component, the macromolecules, affect and control the morphology of the growing crystal through the interaction with the mineral surface, as numerous growth experiments show [1]. The interaction on atomic scale is modeled on the basis of these macroscopic observations only. Surface X-ray diffraction provides direct experimental observation of the 3-dim. atomic structure of organic-mineral-interfaces.

We investigated the interaction between glycine molecules and the calcite-{104}-surface in aqueous solution on atomic scale with grazing incidence X-ray diffraction (GIXRD) [2] and forcefield-simulation methods.

The structure refinement of the GIXRD-data yielded a laterally ordered layer of gly-molecules and water about 3.2Å above the calcite surface. The gly-layer is separated from the calcite surface by an ordered monolayer of water in a distance of 1.9Å (Fig.1). This hydration layer contains two water molecules per unit cell, completing the O-coordination of the surface Ca^{2+}-cations. The water layer shields the calcite surface and prevents direct interaction between gly and the mineral. The lateral order of the gly-molecules is mostly determined by van-der-Waals-interaction and hydrogen bonds. The same results were obtained from molecular modeling of amino acids on the calcite-{104}-surface. For analysing biological organic-mineral interfaces other solvents will be used, e.g. cell fluids.

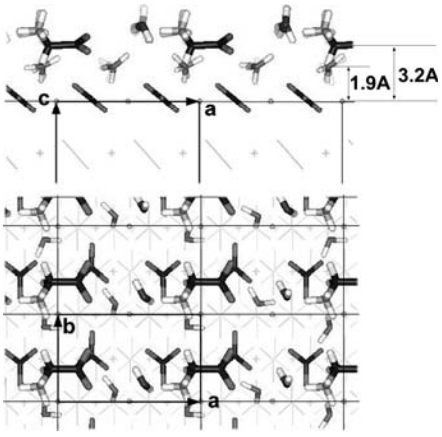


Fig. 1: Structure of the glycin/calcite-{104}-interface in aqueous solution (orthorhombic unit cell setting).

[1] J. Aizenberg, J. Hanson, T.F. Koetzle, S. Weiner, L. Addadi: J. Am. Chem. Soc. 119, 881 (1997)
[2] U. Magdans, H. Gies, X. Torrelles, J. Rius: Eur. J. Min., in print

Effect of crystallographic orientation on microbial pyrite surface alterations

K. Etzel [1], J. Toporski [1], W. Depmeier [1], H. Huber [2], R. Rachel [2], M. Thomm [2], G. Schmalz [3]

[1]IfG, Universität Kiel;
[2]Institut für Mikrobiologie, Universität Regensburg;
[3]Poliklinik für Zahnerhaltung und Parodontologie, Universität Regensburg

The relevance of microbial mineral leaching processes resulted in numerous studies by which microbial leaching of various minerals by cultures of Bacteria and Archaea were experimentally examined. This project studies effects of parameters such as time, metabolism, direct or indirect leaching, and crystallographic orientation on microbial leaching of pyrite surfaces. Systematic assessment of well-characterized surfaces of different crystallographic orientation before and after exposure to microbial cultures allows qualitative assessment of surface alteration and quantification of leaching processes.

We devise microbial leaching experiments on pyrite surfaces of different orientation, including {100}, {111} and {210}. Six different microbial strains were tested initially, three mesophilic Bacteria (*Thiobacillus sphaeroides, Acidithiobacillus ferrooxidans, T. prosperus*) and three thermophilic Archaea (*Sulfolobus spp., S. metallicus, Metallosphaera sedula*,).

Epifluorescence Microscopy (EM) shows that some microbial strains attach to the mineral surfaces whereas others remain planktonic in the liquid growth medium. Studies addressing the effect of time are accomplished in time spans between one day and six weeks. Cell attachment commences after few days, attaining cell densities that remain stable after approximately two weeks. Scanning Electron Microscopy (SEM) studies show that leaching effects become visible within few days of incubation. Alteration structures are micro-channels, inverse pyramids following crystallographic orientation, rectangular or round pits in the 10s to 100s µm size range. EM and SEM analysis indicate that surface alterations first appear at surfaces weaknesses such as scratches and possibly crystallographic defects (e.g. screw and edge dislocations). Leaching occurs due to microbial activity, which results in lowering pH-values from 2.5 in the medium to ca. 1.5 in local micro-environments. To test whether microbial activity has a direct bearing on surface alteration, or whether abiotic acid leaching produces similar results, we devise experiments using sulfuric acid etching to compare features of surface alteration.

Kristallographische Texturen und anisotrope Eigenschaften von Biomaterialien.

H. Klein[a], O. Kaltschmidt[a], L. Raue[b] und A. Preusser [a]

[a] Universität Göttingen, GZG, Abt. Kristallographie, hklein@gwdg.de
[b] MPIE, Abt. Mikrostrukturphysik und Umformtechnik, Düsseldorf

Die Struktur von Biomaterialien, wie z.B. von Muscheln, zeigt oft sehr hohe anisotrope mechanische Eigenschaften. Bei Muscheln dient die Schale als Schutz vor äußeren Angriffen. Das Material einer solchen Schale besteht hauptsächlich aus polykristallinen Mineralien (Calcit, Aragonit), die oft sehr starke kristallographische Orientierungen aufweisen. Die ist die Ursache für das anisotrope mechanische Verhalten.
Für die Keimbildung und das Wachstum der Minerale sind Polysacheride, Proteine, Lipide und Nukleinsäuren verantwortlich. Diese Komponenten sind offenbar nicht regellos verteilt, da sich sonst keine Vorzugsorientierungen ausbilden könnten.
Die dreidimensionale Texturanalyse erfordert die Messung von Poldichteverteilungen (Polfiguren) unterschiedlicher Kristallebenen. Diese Polfigurmessungen wurden durch Beugung konventioneller Röntgenstrahlung sowie mit Hochenergie-Synchrotronstrahlung durchgeführt. Die sich anschließende mathematische Texturanalyse erlaubt die Berechnung von richtungsabhängigen Eigenschaften [1,2].
Die geringe Wellenlänge (0.12Å) der Hochenergie-Synchrotronstrahlung erlaubt Messungen über den Querschnitt des Materials. Diese Messungen sind sehr gut zur Berechnung anisotroper Eigenschaften geeignet. Daneben ergeben sich durch die hohe Winkel- und Ortsauflösung der Synchrotronstrahlung in Kombination mit einem Flächendetektor sehr viele Vorteile gegenüber der konventionellen Röntgentechnik [3,4].

Es werden eine Vielzahl von Beispielen der Texturen und der richtungsabhängigen Eigenschaften von Muscheln und anderen Biomaterialien gezeigt. Die Ergebnisse sollen zum besseren Verständnis der Mikrostruktur von biologischen Materialien beitragen. Dies wird neue Wege aufzeigen, die für die Entwicklung von neuen Hochleistungswerkstoffen notwendig sind.

[1] Bunge, H.J. Texture Analysis in Material Science, 2.Edition, Cuvillier Verlag, Göttingen 1993.
[2] Park, N.J., Klein, H., Dahlem-Klein, E.: Physical Properties of Textured Materials, 2. Edition, Cuvillier Verlag, Göttingen 2001.
[3] Bunge, H.J., Wcislak, L, Klein, H., Garbe, U. and Schneider, J.R.: Advanced Engin. Mater., **4**, (2002), 300-305.
[4] Bunge, H.J., Klein, H., Wcislak, L., Garbe, U., Weiß, W. and Schneider, J.R.: Textures and Microstructures, **35**, (2003), 253-271.

News from the crystallographic structure of sea urchine spines of Heterocentrotus mammilatus

S. Castorph, R. Hock, M. Baier

Chair for Crystallography and Structural Physics,
University of Erlangen-Nürnberg, Staudtstr. 3, 91058 Erlangen

simon.castorph@krist.uni-erlangen.de

Sea urchine spines consisting of high magnesian calcite are considered single crystals with the c-axis of calcite oriented parallel to the long spicule axis. As a biogenic carbonate mineral with a content of about 0.1 weight% proteins, an abnormal conchoidal fracture as compared to calcite and their sponge like interior structure, they have been attracting the interest of crystallographers [1,2,3]. We investigated spines of sea urchine Heterocentrotus Mammilatus by powder diffraction and single crystal methods like the ordinary Laue technique on a Mo x-ray source and the high energy focussing Laue technique at energies up to 65 KeV. For the detection of the single crystal diffraction patterns an image plate system was used. Chemically, spines were analysed by ICP. For powder diffraction measurements material from the outer dense shell of the spines and the inner sponge like calcitic stucture were prepared. The Mg content of the two radially separated regions of the spines is 9.4(4) and 7.6(4). Powder data from the inner part high magnesium calcite shows a superstructure with a modulation in [104] direction. Diffractograms from the shell material do not show superstructure reflections. Even so the diffractograms of the inner part material look at a first glance like those from ordinary high magnesian calcite, Rietveld fits within the R-3c model and a statistical Ca/Mg distribution are not satisfactory. To explain the superstructure, possible models for the symmetry of the biogenic calcitic material will be discussed and tested by Rietveld refinements. Namely a modified ‘inverse’ μ-model according to Wenk et al. [4] with simultaneous ordering of cations and distortions in the carbonate groups and a tentative monoclinic variant of high magnesian calcite crystallised in C2/c with cation ordering in [104] sheets (in original calcite cell R-3c) together with distortions of the carbonate groups. Laue diffractograms with Mo radiation ‘confirm the single crystalline nature’ previously reported, even so the term single crystal must be questioned in the light of the powder diffraction data. Diffuse scattering is observed in transmission and the variation of the Laue patterns after soaking samples in water and drying them at temperatures from 60°C up to 300°C were studied. Laue diffractograms measured with high energy in transmission nondestructively reveal the mosaicity of the spines as a function of position along the spicule axis.

[1] C.D. West J. *Paleontology* **11** (1937) 458-459
[2] U. Magdans & H. Gies, *Eur. J. Mineral.* **16** (2004) 261-268
[3] X. Su et al. *J. Mat. Science* **35** (2000) 5545-5551
[4] H.R. Wenk et al. *Phys. Chem. Minerals* **17** (1991) 527-539

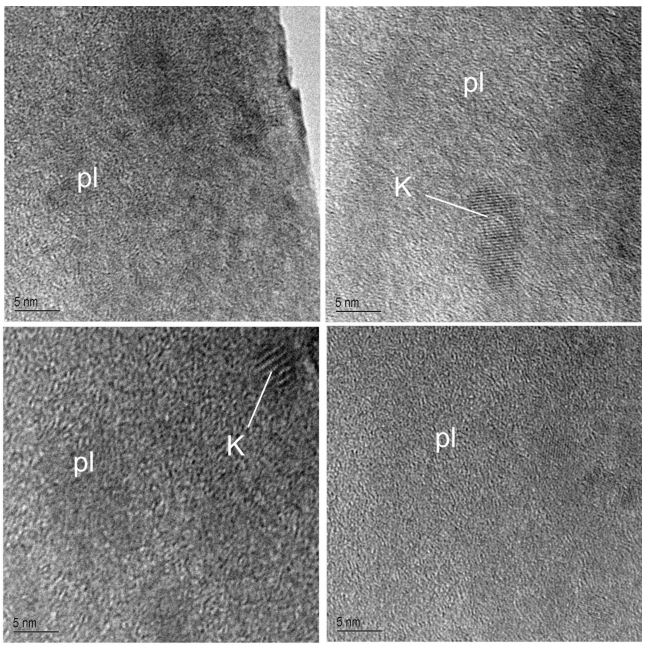
Microstructure and microhardness in inarticulate brachiopods

C. Merkel[a], E. Griesshaber[b], R. Neuser[b], K. Kelm[b], W. Mader[c], W.W. Schmahl[a]H.

[a] Deptartment für Geo- & Umweltwissenschaften, Ludwigs-Maximilians Universität München
[b] Institut für Geologie, Mineralogie & Geophysik, Ruhr-Universität Bochum
[c] Institut für Anorganische Chemie, Universität Bonn

Casjen.Merkel@lrz.uni-muenchen.de

Brachiopod valves have been analysed mostly with respect to phylogenetic criteria or palaeontologic interests. Here we present a first analysis of modern calciumphosphatic brachiopod valves with regard to the mechanical behavior and the protective function of the shell. We analysed the mircostructure of three lingulid brachiopods, *Lingula anatina*, *Discinisca laevis*, and *Discradisca stella* with SEM, TEM, and Vickers microhardness indentation measurements. The valves of these brachiopods are build up by two mineralised layers, an outer primary layer (PL) and an inner secondary layer (SL). Both layers are fiber composite materials composed of chitin fibers with adherent particles of an apatitic mineral, whereas the outer layer has an amorphous inorganic component and the inner layer has a crystalline one. The size of the crystals in the secondary layer ranges from 10 x 25 nm in the ordinary shell to 50 x 50 nm in the umbo (oldest) region. The c-axes of the apatite-like minerals are parallel to the morphological chitin fiber axes.



TEM-picture of the primary layer of Discradisca stella. The primary layer (pl) is composed of an organic-inorganic (amorphous) hybrid material with occasionally occuring crystalline areas (K). Scale bar 5 nm.

Laser-Induced Structural changes in Dental Enamel

S. Zhang[a], A. Klocke[b], B. Mihailova[a], B. Gasharova[c], B. Güttler[d], R. Stosch[d], T. Geisler[e], U. Bismayer[a]

[a] Mineralogisch-Petrographisches Institut, University of Hamburg, Grindelallee 48, D-20146 Hamburg
[b] Department of Orthodontics, College of Dentistry, University Hospital Eppendorf, Hamburg, D-20251 Hamburg
[c] Forschungszentrum Karlsruhe, ISS/ANKA, Hermann-von-Helmholtz-Platz 1, D-76344 Leopoldshafen
[d] Physikalish-Technische Bundesanstalt, Bundesallee 100, d-38116 Braunschweig
[e] Institut für Mineralogie, WWU Münster orrensstrasse 24, D-48149 Münster

email: miea001@uni-hamburg.de

Laser treatment has been used in dental practice since 1960s. It can be used for drilling, ablating, surface etching, caries removing and preventing. The advantage of laser treatment is its painless application, precision, timesaving and easy control. While numerous studies describe morphological changes due to laser treatment, limited information on the effect of this type of treatment on dental enamel chemistry and crystal structure is available.

In this contribution the impact of laser on the structure of human molars, bovine incisors and synthetic hydroxyapatite was analysed. A CO_2 laser (λ=10.6 μm) was used for the sample treatment because of the high absorption coefficient of dental enamel at that wavelength. The influence of output laser power, the irradiation mode (super pulse or continuous wave), irradiation time and water cooling was tested. The laser-treated samples were investigated by Fourier Transform infrared (specular and attenuated total reflectance) and Raman micro-spectroscopy. The relationship of laser treatment parameters and dental enamel structural changes are discussed.

On the use of longer X-rays in macromolecular crystallography

Christoph Mueller-Dieckmann & Manfred S. Weiss

EMBL Outstation Hamburg c/o DESY, Notkestrasse 85, D-22603 Hamburg

The use of longer X-rays (λ ~ 1.5 – 3.0 Å) in macromolecular crystallography is nowadays an accepted method for phase determination using the anomalous signal derived from the natively inherent sulphur and/or phosphorous atoms in protein crystals [1].

Although a large percentage of proteins are crystallized in the presence of ions deriving e.g. from NaCl, KCl, Na_2SO_4 and Na_3PO_4, only few PDB entries contain these ions as part of the structure coordinates. As can be seen from Figure 1, the anomalous scattering length of the light elements 11 to 26 are about 3 to 4 times larger at a wavelength of 2.0 Å than at 1.0 Å. Therefore, another potential use of longer wavelengths is – besides the phasing - to correctly describe the complete anomalous scattering substructure of a protein crystal.

To further investigate the suggested approach, we examined the anomalously scattering substructure of 23 different protein crystals at a wavelength of 2.0 Å. In all but 2 cases, we were able to identify additionally tightly bound ions for these proteins [2]. Our findings suggest that a data set collected at a longer wavelength is essential to completely describe a protein structure.

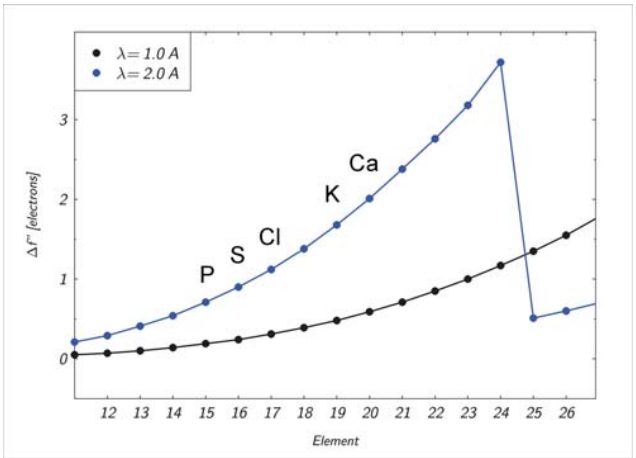


Figure 1: Anomalous scattering length of the elements 11 to 26 at wavelengths of 1.0 Å and 2.0 Å.

[1] Djinovic-Carugo K.., Helliwell J.R., Stuhrmann H. & Weiss M.S. (2006) *J. Synchrotron Radiat.* **12**, p. 410-419.

[2] Mueller-Dieckmann C. *et al*. *manuscript in preparation*.

Experimental Phasing of Macromolecules with SHELXC/D/E

G.M. Sheldrick[a]

[a]Lehrstuhl für Strukturchemie der Georg-August-Universität, Tammannstraße 4, D-37077 Göttingen.

gsheldr@shelx.uni-ac.gwdg.de

Except in rare cases where data to a resolution of 1.2 Å or better permit direct methods to be used [1], experimental phasing of macromolecules requires first the location of heavy atoms with the help of anomalous or isomorphous differences. The phases calculated from the heavy-atom substructure are used as reference phases to obtain starting values for the native phases that can then be refined by density modification methods. In the SHELX approach, the program SHELXC finds the anomalous (SAD) or isomorphous (SIR) differences or, in the case of SIRAS and MAD, the estimated substructure structure factors F_A, plus the angle α that is added to the calculated heavy atom phase to obtain an intial protein phase. SHELXC also produces statistics to enable the extent of the anomalous scattering to be assessed. The program XPREP (Bruker AXS) also provides these (and many other) facilities.

The heavy atoms are located by dual-space direct methods with Patterson seeding [1,2] in SHELXD using the difference structure factors or F_A-values. Native protein phases are then estimated and refined for both possible substructure enantiomers in SHELXE [3].

The phase refinement in SHELXE attempts to make use of general chemical knowledge in a flexible way, whilst taking care to assign realistic weights to the phases and minimize model bias. For very high resolution native data (d < 1.6 Å) or structures with a high solvent content (> 60%), high quality experimental electron density maps can be obtained. A new and remarkably effective feature is the extension of the phases to a higher resolution than has actually been measured, along the lines proposed by Caliandro et al. [4]. Why this works is an interesting question!

The programs SHELXC/D/E may conveniently be run from an interactive GUI such as hkl2map [5].

I am grateful to the Fonds der Chemischen Industrie and the EU BioXhit project for support.

[1] G.M. Sheldrick, H.A. Hauptman, C.M. Weeks, R. Miller, I. Usón, *International Tables for Crystallography, vol. F*. (Eds. E. Arnold, M. Rossmann), p. 333-351. Kluwer Academic Publishers, Dordrecht 2001.

[2] T.R. Schneider, G.M. Sheldrick, *Acta Crystallogr*. **D58**, 1772-1779 (2002).

[3] G.M. Sheldrick, *Z. Kristallogr*. **217**, 644-650 (2002).

[4] R. Caliandro, B. Carrozzini, G.L. Cascarano, L. De Caro, C. Giacovazzo, D. Siliqi, *Acta Crystallogr*. **D61**, 556-565 (2005).

[5] T. Pape, T.R. Schneider, *J. Appl. Crystallogr*. **37**, 843-844 (2004).

Processing Twinned Protein Data Using the Proteum Software Package

Michael Ruf, Cary B. Bauer,
Bruker AXS, Inc. 5465 East Cheryl Parkway, Madison, WI 53711, USA.

Michael.Ruf@Bruker-AXS.com

The treatment of twinned crystals has become quite common in small molecule crystallography. In contrast, this practice has been used by macromolecular crystallographers much less frequently. This fact is surprising considering the potentially large number of samples that may be twinned.
Advances in software, especially those geared at increasing user-friendliness and ease of use, may change this in the near future. Bruker AXS has recently introduced the Proteum software package. This suite of programs has been designed exclusively for macromolecular crystallography with the main goal to provide a single, easy to use package that will carry the user through all of the steps involved in data collection, indexing and refinement, strategy determination, and processing of data.
This presentation will focus on the aspect of data integration of twinned samples using 3-D profile methods for advanced treatment of partially and complete overlapping reflections.

MUMBO: Protein design algorithms to construct new interfaces, to automate ligand docking and even to fit electron densities

Martin T. Stiebritz, Stefanie Wengrzik, Christof M. Jäger and Yves A. Muller

Lehrstuhl für Biotechnik, Institut für Biologie, Universität Erlangen-Nürnberg, Henkestr. 91, D-91052, Erlangen.

Tailoring proteins is still a challenging topic in biotechnology. Several groups worldwide were successful in showing the possibility to design proteins with new properties using sophisticated algorithms [1, 2]. One successful approach makes use of detailed rotamer libraries and the *dead-end elimination (DEE)* theorem to find a solution corresponding to the global energy minimum conformation (*GEMC*) [3].
In our computer program – *MUMBO* – we have implemented many extensions of this basic principle and we were able to show, that algorithms based on the *DEE* theorem are also suited to automatically refine X-ray structures. To achieve this, we have treated the experimentally determined electron density as a pseudo-energy in our force field [4].
Recently, we started to challenge the question whether the program could also be applied to the ligand-docking problem. The results achieved so far are very promising: *MUMBO* was able to discriminate between the two different binding modes of testosterone and estradiol in sex hormone binding globuline SHBG, a task other programs have failed in.
Another field of interest is the creation of unique protein-protein interaction interfaces using our protein design approach. Starting from the homodimeric bacterial repressor protein *TetR*, we modified the two subunits separately in such a way that only AB heterodimers should form but not the homodimers AA and BB. The experimental validation of this design is currently under way. Besides the engineering of interfaces, we also want to apply protein design to learn more about the meaning of special structural motifs such as the cystin-knot in *vascular endothelial growth factor* (VEGF). Therefore we calculate and validate variants in which all cysteine residues are replaced by alternative residues.

[1] Looger L.L., Dwyer M.A., Smith J.J., Hellinga H.W. (2003) Computational design of receptor and sensor proteins with novel functions. *Nature*, **423**, 185-190.

[2] Dahiyat, B.I. and Mayo, S.L. (1997) De novo protein design: fully automated sequence selection. *Science*, **278**, 82-87.

[3] De Maeyer, M., Desmet, J. and Lasters, I. (2000) *Methods Mol Biol*, **143**, 265-304.

[4] Stiebritz M.T. and Muller Y.A. (2005) *MUMBO*: A protein design approach to crystallographic model building and refinement. (submitted)

Unequivocal determination of two Ca^{2+}-ions within the proprotein convertase furin

Manuel E. Than[1], Stefan Henrich[1,2], Gleb P. Bourenkov[3], Hans D. Bartunik[3] & Wolfram Bode[1]

[1] MPI für Biochemie, Proteinase Research Group, Am Klopferspitz 18, 82152 Martinsried, Germany.
[2] Present address: EML Research gGmbH, Schloss-Wolfsbrunnenweg 33, 69118 Heidelberg, Germany
[3] MPG-ASMB, Gruppe Proteindynamik, DESY, Notkestr. 85, 22603 Hamburg, Germany.

The mammalian proprotein convertase (PC) furin is responsible for the maturation of a great variety of homeostatic but also many pathogenic proteins within the secretory pathway, the endosomal pathway and at the cell surface. Similar to other members of the PC family, furin requires calcium for catalytic activity. The structure of the protein core, consisting of a distantly subtilisin related catalytic domain and a tightly associated P-domain has been solved previously, enabling a first understanding of the narrow substrate specificity of the entire PC-family. Two calcium binding sites were assigned, based on local electron density and homology considerations. However, biochemical investigations and the crystal structure of the close yeast orthologue kexin possibly suggested further calcium and potassium binding sites.
We have determined the exact number and the three-dimensional localization of essential calcium ions in furin by collecting X-ray diffraction data on either side of the Ca *K* absorption edge and by calculating a novel type of double difference Fourier map from these anomalous scattering data. Two calcium ions were unambiguously identified: the purely structural Ca-1 also conserved in the bacterial digestive subtilisins and the Ca-2 site specific to the PCs. This latter site is essential for the formation and stabilization of the P1 specificity-determining S1-binding pocket. In addition, no tightly bound K^+ sites exist in furin.
The used methodology, in principle a 'spatially resolved X-ray absorption spectroscopy', which can be used for any element that has an X-ray absorption edge accessible for diffraction data collection, the data collection, which was complicated by the energetic location of the Ca *K*-edge in the soft(er) X-ray regime and the structural consequences of the two Ca^{2+}-sites will be discussed.

References:
Henrich, S., Cameron, A., Bourenkov, G. P., Kiefersauer, R., Huber, R., Lindberg, I. Bode, W. & Than, M. E. (2003) The crystal structure of the proprotein processing proteinase furin explains its stringent specificity. *Nature Struct. Biol.* **10**, 520-526.

Than, M. E., Henrich, S., Bourenkov, G. P., Bartunik, H. D., Huber, R. & Bode, W. (2005) The endoproteinase furin contains two essential Ca^{2+} ions stabilizing the N-terminus and the unique S1 specificity pocket. *Acta Crystallogr*. **D61**, 505-512.

New facilities for structural biology at PETRA III

S.Fielder[a], Arie Geerlof[a] , Matthew Groves[a] , Christoph Hermes[a] , Wolfram Meyer-Klaucke[a] , Victor Lamzin[a] , Jochen Müller-Dieckmann[a] , Santosh Panjikar[a] , Alexander Popov[a] , Manfred Rössle[a] , Andrea Schmidt[a] , Young-Hwa Song[a] , Dmitri Svergun[a] , Paul Tucker[a] , Manfred Weiss[a] , Matthias Wilmanns[a].

[a]European Molecular Biology Laboratory, c/o DESY D-22603 Hamburg.

stefan.fiedler@embl-hamburg.de

The transformation of the PETRA accelerator at the German Electron Synchrotron research center (DESY) in Hamburg into the most brilliant synchrotron source worldwide (PETRA-III) will also offer new research opportunities for structural biology.
The EMBL Hamburg Unit plans to provide at PETRA III integrated facilities for Macromolecular X-ray crystallography (MX), Small Angle X-ray Scattering (SAXS) and potentially X-ray Absorption Spectroscopy linked through a joint sample preparation facility. Three life science beamlines will be situated on canted undulator sections at the end of the PETRA III experimental hall. One of them will be dedicated to BioSAXS experiments and two to MX.
The first MX beamline will be optimised for wide energy range tuneabilty to allow experimental phase determination for all relevant absorption edges. At this station, also measurements at extremely high resolution as well as the study of dynamic processes in protein crystals are envisaged. A second MX beamline will provide microfocus optics which will make experiments with very small crystals or scattering volumes possible.
The MX beamlines will be integrated into a highly automated pipeline ranging from biophysical and biochemical protein characterisation to high throughput crystallisation, automated crystal mounting, centering, data collection and data interpretation allowing large numbers of samples to be investigated. The automation of most of these steps is being tested and implemented already at the existing facilities at the DORIS storage ring.
The start of the MX beamlines will be staggered. We expect to make the first available to the international scientific community with the planned beginning of user operation of PETRA III in 2009.

Lage- und Besetzungsmodulation in $Ln\mathrm{Se}_{2-\delta}$ (Ln = Pr, Gd; $\delta \approx 0{,}15$)

Ch. Graf und Th. Doert

Institut für Anorganische Chemie der TU Dresden,
Helmholtzstr. 10, D-01069 Dresden

thomas.doert@chemie.tu-dresden.de

Die Lanthanoidselenide $Ln\mathrm{Se}_{2-\delta}$ kristallisieren in Überstrukturen des ZrSSi-Typs [1]. Dieser Strukturtyp besteht aus alternierenden gewellten [ZrS]-Doppelschichten und planaren [Si]-Schichten [2]. In den homöotypen Lanthanoidseleniden $Ln\mathrm{Se}_{2-\delta}$ verzerrt die planare Schicht. Die Lanthanoidatomen der Doppelschicht treten in der Oxidationsstufe +3 auf und die isolierten Selenatome in der Oxidationsstufe –2; aus Gründen des Ladungsausgleiches müssen die Selenatome der planaren Schicht eine formale Ladung von –1 aufweisen. Da diese Ladung für ein Chalkogenatom nicht stabil ist, bilden sich, dem Zintl-Klemm-Konzept folgend, Hanteln aus, was zu einer Verzerrung der Schicht führt [3]. Die entstehenden Überstrukturen nehmen mit steigendem Wert von δ an Komplexität zu.

Kristalle der Zusammensetzung $Ln\mathrm{Se}_{1,85}$ (Ln = Pr, Gd) konnten durch Reaktion der Elemente in flüssigem KCl und anschließendes langsames Abkühlen gewonnen werden. Die Beugungsbilder beider Kristalle zeigen Satellitenreflexe, welche durch inkommensurable Lage- und Besetzungsmodulationen hervorgerufen werden. Die Verbindungen kristallisieren in unterschiedlichen Raumgruppen. Die modulierten Kristallstrukturen wurden an verzwillingten Einkristallen mit Hilfe eines Bildplattendiffraktometers IPDS-II und des Programmpaketes JANA2000 bestimmt [4].

$\mathrm{PrSe}_{1,85}$ kristallisiert in der [3+2]-dimensionalen Raumgruppe $P4/n(\alpha\beta{½})(\beta-\alpha{½})00$ mit den Zellparametern der Basiszelle von a = 4,144(1) Å und c = 8,419(2) Å sowie den Modulationsvektoren q_1 = (0,29; 0,29; ½) und q_2 = (0,29; –0,29; ½).

Die Kristallstruktur von $\mathrm{GdSe}_{1,85}$ kann in der Raumgruppe $Pnmm(\alpha\beta{½})(-\alpha\beta{½})00mm$ verfeinert werden. Eine Abweichung von der tetragonalen Symmetrie ist in diesem Falle schon im Beugungsbild zu erkennen und wird durch die Modulationsvektoren q_1 = (0,27, 0,31, ½) und q_2 = (–0,27; 0,31; ½) sowie die Zellmetrik von a = 4,044(1) Å, b = 4,046(1) Å und c = 8,798(2) Å untermauert.

Beide Strukturen zeigen in den planaren Schichten Strukturmotive, die auch in den kommensurablen Überstrukturen des $\mathrm{CeSe}_{1,9}$- und des $\mathrm{GdSe}_{1,875}$-Typs gefunden wurden [1]

[1] P. Böttcher, T. Doert, H. Arnold, R. Tamazyan, *Z. Kristallogr.* **215**, 246 (2000).
[2] H. Onken, K. Vierheilig, H. Hahn, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **333,** 267 (1964).
[3] T. Doert, C. Graf, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **631**, 1101 (2005).
[4] V. Petříček, M. Dušek, *Prag* (2004).

Dynamic and static disorder of lithium in the microporous lithosilicate RUB-29 ($Cs_{14}Li_{24}[Li_{18}Si_{72}O_{172}]\cdot 14H_2O$)

S.-H. Park[a], J. P. Parise[b], H. Boysen[a] , und C. Paulmann[c]

[a]Sektion Kristallographie, Geowissenschaften, Ludwig-Maximilians-Universität München.
[b]Department of Geosciences, SUNY at Stony Brook, USA.
[c]Mineralogisch-Petrographisches Institut, Universität Hamburg und HASYLAB at DESY.
sohyun.park@physik.uni-muenchen.de

The zeolite-like lithosilicate RUB-29 (space group ***I***222, 11x17x23.5 $Å^3$ [1]) possesses a microporous framework with 10-membered channels of $[SiO_4]$-tetrahedra which are connected to each other by $[LiO_4]$-tetrahedra. Li cations in RUB-29 show a high local mobility (4 kHz at 200°C, obtained from variable temperature ^{6}Li MAS NMR), and a cationic conductivity ($10^{-5}\ \Omega^{-1}cm^{-1}$ at 650°C, obtained from A.C. impedance). Li cations can readily hop over empty sites available for framework and non-framework cations, and its conductivity can be influenced by the degree of hydration [2]. To exclude the influence of water molecules on the Li mobility in RUB-29, the structure of dehydrated RUB-29 has been studied in more detail.
^{29}Si MAS NMR spectra indicate a lower symmetry than ***I***222 for the dehydrated form of RUB-29. Synchrotron X-ray single crystal diffraction data collected on F1 at HASYLAB/DESY confirms the body-centering condition (Fig. 1), but show slightly monoclinic distortion of the lattice. The structure has been solved in ***I***2 and the results will be discussed with respect to dynamic and static disorder of Li and Cs cations in RUB-29.

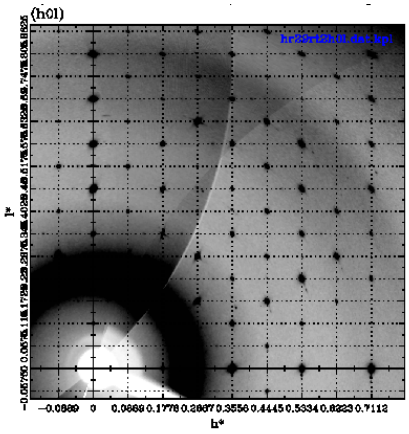


Figure 1: A reconstructed plane of h0l reflections obtained from single crystal X-ray diffraction at the beamline F1 (λ = 0.71 Å) using a detector-crystal distance of 64.5 mm.

[1] S.-H. Park, Park, S. -H., Parise, J. B., Gies, H., Liu, H., Grey, C. P., Toby, B. H., J. Am. Chem. Soc., **12**2/44 (2000) 11023-11024.
[2] U. Simon, M.E. Franke, Micropor. Mesopor. Mater., 41 (2000), 1-36.
SHP acknowledges financial support from the DFG via PA1222/1-1.

Temperature dependent study of KY_3F_{10}

K. Friese[a], H. Krüger[b], V. Kahlenberg[b], T. Balić-Žunić[c], H. Emerich[d], J-Y. Gesland[e], A. Grzechnik[a]

[a] Departamento Física Materia Condensada, Universidad del País Vasco, Apdo. 644, 48080 Bilbao, Spain, [b] Institut für Mineralogie/Petrographie, Leopold-Franzens-Universität, Innrain 52, A-6020 Innsbruck, Austria, [c] Geological Institute, University of Copenhagen, Øster Volgade 10, DK-1350 Copenhagen, Denmark, [e] SNBL/ESRF, BP220, F-38043 Grenoble Cédex, France,[e] Université du Maine, Cristallogenese, F-72025 Le Mans Cédex, France

karen.friese@ehu.es

KY_3F_{10} (a = 11.54398(6) Å, $Fm\bar{3}m$, Z = 8) is a $2\times2\times2$ superstructure of fluorite [1] , which when doped with rare-earths is employed as a room temperature laser. Earlier conductivity measurements have revealed two thermally activated processes below and above 600 K which are believed to be due to the fluorine migration in the crystal lattice [2,3].

The compound is an anion-excess fluorite related superstructure and is a representative of the series M_nX_{2n+2} with n = 4. The basic building unit in these structures consists of six square antiprisms which share common corners in such a way that an empty cuboctahedron is formed at the center of the unit. These $[M_6X_{36}]$ units are further connected to generate $[M_6X_{32}]$ units, which posses an empty X_8 cube at their center [4].

In this work we studied the high-temperature behaviour of KY_3F_{10} in the temperature range from 293 K up to 800 K using X-ray powder and single crystal diffraction. No structural phase transition is observed and the structure determinations reveal that the change of structural parameters, interatomic distances, and angles with temperature is very small.

It is tempting to assume that the partial occupancy of interstitial sites involved in the conductivity mechanism could give rise to maxima in the difference Fourier synthesis. The position at the center of the cuboctahedra, which is known to be occupied by additional fluorine atoms in other anion-excess related fluorite superstructures, seems to be a reasonable candidate for possible interstitial sites. Surprisingly, this position corresponds to a minimum in the difference Fourier synthesis. On the other hand, the position which corresponds to the center of the empty F_8 cube appears as one of the most prominent maxima in the difference Fourier map. Indeed, of all the maxima of considerable weight it is the only one that is characterized by reasonable interatomic distances.

[1] A. Grzechnik et. al., *Z.Krist. NCS*, **217**, 460 (2002).
[2] A.P. Ayala et. al., *J. Phys.: Cond. Matter*, **10**, 5161-5170 (1998).
[3] A.D. Toshmatov et. al., *Fizika Tverdogo Tela*, **30**, 111-118 (1988).
[4] D.J.M. Bevan, O. Greis, and J. Strähle, *Acta Cryst.*, **A36**, 889-890 (1980).

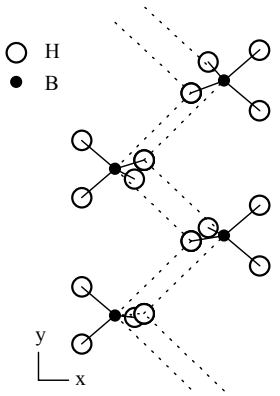
Bor–Wasserstoff–Bor-Brücken in $LiBH_4$

M. Trömel und K. Taxer

Institut für Anorganische und Analytische Chemie
der Johann Wolfgang Goethe-Universität
Marie Curie-Strasse 11, 60439 Frankfurt am Main

troemel@chemie.uni-frankfurt.de

Lithiumtetrahydridoborat (Lithiumboranat) $LiBH_4$ hat bei Temperaturen über 381 K eine dynamisch fehlgeordnete Wurtzitstruktur mit Rotation (oder starker Oszillation) der tetraedrischen BH_4-Gruppen um die hexagonale c-Achse [1], während die Boranate der schwereren Alkalien entsprechend deren grösseren Ionenradien fehlgeordnete NaCl-Strukturen bilden [2-4]. In der orthorhombischen Raumtemperaturform von $LiBH_4$ [1] erscheinen die BH_4-Tetraeder stark deformiert. Die geometrische Koordination [5] des Bors lässt extrem deformiert oktaedrische BH_6-Gruppen erkennen, in denen neben den vier kürzeren B–H-Abständen (1,04-1,28 Å) noch zwei sehr viel längere (3,08 Å) vorliegen. Über jeweils zwei Paare dieser Abstände sind die BH_6-Gruppen in b-Richtung zu gewinkelten BH_4-Ketten verknüpft:



Für eine bindende Wechselwirkung spricht die exzentrische Lage des Bors in dem Tetraeder der vier nächsten H-Atome sowie der kürzeste B–B-Abstand von 3,71 Å, der im Vergleich zu dem von 4,27 Å in der Hochtemperaturform stark verkürzt erscheint.

Die Besonderheit dieser B–H···B-Bindungen ist ihre grosse Länge und geringe Polarität. Die Differenz der Elektronegativitäten nach Pauling beträgt –0,1 für B–H gegenüber 0,4 (C–H), 0,9 (N–H), 1,4 (O–H), 1,9 (F–H) sowie –0,6 (Be–H) und –1,1 (Li–H).

[1] J.-P. Soulié, G. Renaudin, R. Černý, K. Yvon:
J. Alloys and Compounds **346**, 200-205 (2002).
[2] S. C. Abrahams, J. Kalnay:
J. Chem. Phys. **22**, 434-436 (1954).
[3] R. L. Davis, C. H.L. Kennard:
J. Sol. State Chem. **59**, 393-396 (1985).
[4] R. L. Luck, E. Schelter:
Acta Cryst. **C55**, [12] IUC9900151 (1999).
[5] H. Alig, M. Trömel: Z. Kristallogr. **201**, 213-222 (1992).

Strukturuntersuchungen an Pyroxen-Einkristallen vom Mars

E. Weidner[a], F. Frey[a], B. Pedersen[b] und M. Burghammer[c]

[a]Geo-Department, Kristallographie, LMU, D-80333 München
[b]FRMII, TU München, D-85747 Garching
[c]ESRF, F-38042 Grenoble, France

f.frey@lmu.de

In der Pyroxenstruktur besetzen Mg^{2+} - und Fe^{2+} -Ionen die nicht-äquivalenten M1 und M2 Plätze. Der Kationen-Verteilungskoeffizient K_D:= $(Fe^{2+}_{M1}Mg_{M2})/(Fe^{2+}_{M2}Mg_{M1})$ ist sensitiv für die Temperatur-Zeit-Vorgeschichte [1]. Eine Analyse des K_D-Wertes gibt somit Auskunft über die Petrogenese. Röntgenbeugungsuntersuchungen wurden unter diesem Aspekt zur Ermittlung kristallchemischer Daten von Klinopyroxen- Einkristallen (Pigeonit/Augit) aus den Mars-Meteoriten NWA856 und SaU130 durchgeführt. Beide gehören zur Gruppe der SNC Meteorite, die nur eine moderate „post-shock" Aufheizung von höchstens 600^0C als Folge des impacts erlitten haben [2].

Pyroxeneinkristalle vom Mars mit den für Röntgen-diffraktionsmessungen nötigen Abmessungen wurden bislang als „Hybride" zwischen „stark gestörten" Einkristallen und „stark texturiertem" Pulver (als Folge des impacts) bezeichnet. Einkristalle guter Qualität mit Abmessungen von 1-10 µm konnten jedoch extrahiert und quantitativ auswertbare Beugungsbilder (→integrale Intensitäten) mittels einer CCD Kamera registriert werden. Die Messungen fanden an der microfocus beam-line ID13 der ESRF (λ= 0.73, 0.98 Å) statt. Eine Separation verwachsener Pigeonit/Augit Lamellen konnte durch die Verwendung geeigneter Integrationsverfahren bei der Auswertung erreicht werden.

Die bisherige Ergebnisse der Strukturverfeinerungen (NWA856, 5 Pigeonite, gemittelter R-Wert: 0.048(4)) erlauben folgende Schlussfolgerungen [3]: Die Abkühlrate des basaltischen Magmas aus dem der NWA856 Meteorit stammt, war geringer als 10^oC/h, die Schließungstemperatur ergibt sich nach [1] zu rund 540(±50) ^{o}C; die Kristalle dürften demnach aus einer Tiefe von mehr als 5 (-10) m eines erstarrten Lavastroms stammen. Für eine SaU-Probe ergab sich eine wesentliche höhere Schliessungstemperatur von rund 800 ^{o}C, was auf eine wesentlich schnellere Abkühlrate und damit auf einen Ursprung nahe der Oberfläche oder einen dünneren Lavastrom hindeutet.

Das Vorhaben wurde von der DFG unter We 2912/1 gefördert.

[1] D. Pasqual, G. Molin, M. Tribaudino, Am. Min. **85**, 953-962 (2000)
[2] J.C.Bridges, P.H.Warren, SNCs-Basaltic Volcanism, Geol. Soc. London, Planetary Volcanism Spec. Publ. (2004)
[3] E. Weidner, F. Frey, B. Pedersen, M. Burghammer, Am. Min. (einger.)

Qualitätsprüfung von YB66 Monochromator-Kristallen mit Röntgen-Topographie und -Diffraktometrie

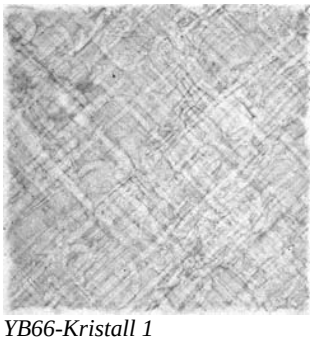
A. Danilewsky[a], S. Doyle[b], J. Göttlicher[b], R. Steininger[b], P. McNally[c]

[a]Kristallographisches Institut, Universität D-79104 Freiburg
[b]Institut für Synchrotron Strahlung, Forschungszentrum Karlsruhe, D-76344-Eggenstein-Leopoldshafen
[c]RINCE, Dublin City University, Ireland

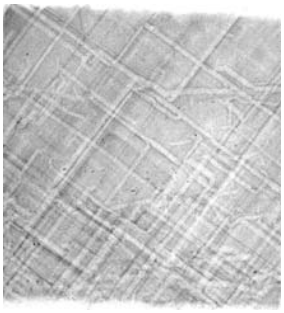
Joerg.Goettlicher@iss.fzk.de

An den YB66-Kristallen, die für den Doppelkristallmonochromator des Röntgenstrahlrohres für Umweltanalytik an der Synchrotronstrahlungsquelle ANKA vorgesehen sind, wurden Untersuchungen zur Beurteilung der Kristallqualität durchgeführt. Aufgrund der hohen Absorption und starker Fluoreszenz konnte nur Weissstrahl-Topographie in Rückstrahlgeometrie (FLUO-TOPO Strahlrohr, ANKA) und Diffraktometrie (PDIFF Strahlrohr, ANKA) zur Charakterisierung eingesetzt werden.

Die Linien in den beiden Topogrammen der Reflexe $\bar{1}08$ (siehe Abb.) entsprechen zwei Typen von Versetzungen. Typ 1 zeigt ein weit reichendes Spannungsfeld (röhrenartig). Die Versetzungen bilden hier ein 90° Netzwerk parallel zur Oberfläche der Kristallscheibe. Typ 2 Versetzungen sind scharfe, meist kurze und gekrümmte Linien, die in verschiedenen Winkeln zur Oberfläche austreten.



YB66-Kristall 1



YB66-Kristall 2

Die Anzahl der Versetzungen pro Flächeneinheit kann quantitativ ausgezählt werden wie in folgender Tabelle aufgeführt:

Versetzungen pro cm^2	Kristall 1	Kristall 2
Typ 1	18.000 ± 1.000	9.100 ± 500
Typ 2	13.500 ± 1.000	2.000 ± 1.000

Kristall 1 zeigt eine deutlich höhere Versetzungsdichte. Der Faktor 2 in der Zahl der "röhrenartigen" Versetzungen (Typ 1) in Kristall 1 ist eindeutig, wie auch die deutlich höhere Zahl der scharfen Versetzungslinien (Typ2). Die Qualität von Kristall 1 ist im Vergleich zu Kristall 2 schlechter. Diese Qualitätsunterschiede wurden auch anhand röntgen-diffraktometrischer Messungen der 004 Reflexprofile bestätigt.

Die Details der Messungen werden vorgestellt und in Hinblick auf den Einsatz der Kristalle als Monochromatoren diskutiert.

Reversible Formierung von Ruddlesden-Popper-Phasen in einem (001)-$SrTiO_3$-Einkristall unter Einfluss eines externen elektrischen Feldes

D.C. Meyer[a] , A.A. Levin[a], T. Leisegang[a], E. Gutmann[a], P. Paufler[a], M. Reibold[a], W. Pompe[b]

[a]Institut für Strukturphysik, Fachrichtung Physik der Technischen Universität Dresden, D-01062 Dresden; [b]Institut für Werkstoffwissenschaft, Fakultät Maschinenwesen der Technischen Universität Dresden, D-01062 Dresden

dirk.meyer@physik.tu-dresden.de

Perowskite (Zusammensetzung ABO_3), so das $SrTiO_3$, sind anhaltend Gegenstand intensiver Untersuchungen. Durch ihre besonderen elektrischen Eigenschaften sind diese Materialien vielseitig als elektronische Bauteile einsetzbar. Diese Eigenschaften hängen stark von geringsten Abweichungen der stöchiometrischen Zusammensetzung innerhalb der Substanzen ab. Stöchiometrievariationen werden strukturell u. a. durch die Bildung so genannter Ruddlesden-Popper-Phasen (RP) [1] kompensiert. Hierbei werden weitere SrO-Ebenen in die Struktur eingebaut. Zusätzlich tritt eine Scherung auf. Geordnete Strukturen (allgemeine Formel: $SrO(SrTiO_3)n$) können entsprechend durch Angabe einer Sequenz n charakterisiert werden. Sie bilden demnach eine homologe Reihe, wobei für $SrTiO_3$ die Existenz der Vertreter für $n = 1, 2, 3$ im thermodynamischen Gleichgewicht als gesichert gilt.

Durch Anlegen eines äußeren elektrischen Feldes an einen (001)-$SrTiO_3$-Einkristall ist es gelungen, reversibel verschiedene RP-Phasen einzustellen [2]. Hierfür wird eine Elektromigration von SrO-Komplexen verantwortlich gemacht. Die daraufhin gebildeten strukturellen Domänen werden durch das elektrische Feld stabilisiert. Hochauflösende Elektronenmikroskopie bestätigt das Vorhandensein von Domänen von RP-Phasen mit verschiedenen n im oberflächennahen Bereich des Kristalls als Keime. Die RP-Domänen können als mit der umgebenden Perowskitmatrix kohärent verwachsen beschrieben werden.

Eine geeignete geometrische Auslegung ermöglicht es, in Abhängigkeit vom elektrischen Feld das Streuverhalten des Kristalls für Röntgenstrahlung gezielt einzustellen. Damit ist eine Anwendung als Röntgenmonochromator mit durchstimmbarer Transmissionscharakteristik möglich.

Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft im Rahmen der Forschergruppe FOR520 unterstützt.

[1] 4. S.N. Ruddlesden, P. Popper, *Acta Cryst.* **11**, 54 (1958).
[2] D.C. Meyer, A.A. Levin, T. Leisegang, E. Gutmann, P. Paufler, M. Reibold, W. Pompe, submitted to *Appl. Phys.* **A** (2005).

Comparison of the electron density distributions in Zn and Mg

H. Schlenz[a], A. Kirfel[a], M. Jansen[b], J. Nuss[b], U. Wedig[b], Ch. Lin[b] and W. Morgenroth[c]

[a]Mineralogisch-Petrologisches Institut, Universitaet Bonn, Poppelsdorfer Schloss, D-53115 Bonn, Germany; [b]Max-Planck-Institute for Solid State Research, Heisenbergstrasse 1, D-70569 Stuttgart, Germany; [c]Hamburger Synchrotronstrahlungslabor HASYLAB at Deutsches Elektronensynchrotron DESY, Notkestrasse 85, D-22603 Hamburg, Germany

schlenz@uni-bonn.de

Contrary to isotypic Mg, the crystal structure of elemental Zn ($a_0 = 2.665\,Å$, $c_0 = 4.947\,Å$, space group $P6_3/mmc$) deviates significantly from ideal hexagonal close packing ($c/a \approx 1.63$), with a c/a ratio of about 1.86.
As a consequence the distance between the hexagonal Zn layers is significantly larger than the Zn–Zn distance within the layers.
Though bonding in Zn and Mg is expected to differ due to the lack of 3d–electrons for the latter, the reason for as well the degree of the unconventional bonding properties of Zn is not yet understood, but must be reflected in the charge density distribution.
Therefore, the experimental electron density distribution and its topological analysis are compared to corresponding results for solid Mg.
First diffraction experiments on synthetic high purity and high quality single crystals of Zn and Mg, respectively, were carried out at the synchrotron beamline D3 ($\lambda = 0.45\,Å$) at HASYLAB / DESY (Hamburg, Germany). The data were evaluated by pseudo atom model refinements ($R(F) < 0.01$) using the program packages VALRAY [1] and XD [2], in order to obtain a comparison not only between Zn and Mg, but also between these two worldwide used algorithms. First and preliminary results will be presented.

[1] R.F. Stewart, M.A. Spackman, C. Flensburg, *VALRAY User's Manual, Version 2.1*, Carnegie Mellon University, Pittsburgh, PA, U.S.A., and University of Copenhagen, Denmark (2000).
[2] T. Koritsanszky, T. Richter, P. Macchi, A. Volkov, C. Gatti, S. Howard, P.R. Mallinson, L. Farrugia, Z. Su, N.K. Hansen, *XD: Computer Program Package for Multipole Refinement and Topological Analysis of Electron Densities from Diffraction Data* (2003).

Diamonds for X-ray optical applications at 3rd and 4th generation X-ray sources

J. Härtwig [a], P. VanWaerenbergh[a], I. Gierz[a], J. Hoszowska[a]
A. Rommeveaux[a], A. Chumakov[a], G. Carbone[a],
S.H. Connell[b], M. Rebak[b], R. Setshedi[b], D. Dube[b],
L. Mkhonza[b], R. Burns[c] and J.O. Hansen[c]

[a]European Synchrotron Radiation Facility, F-38043 Grenoble.
[b]University of the Witwatersrand, South Africa.
[c]Element Six Technologies, Johannesburg, South Africa

haertwig@esrf.fr

The trend in modern X-ay sources like 3rd and 4th generation synchrotrons or free electron lasers (FEL) is towards higher brilliance. This may lead to high power densities, exceeding hundreds of watts per square millimetre at the beam optical elements. These elements can be filters, windows, phase plates, beam splitters and monochromators. The preferred material for Bragg diffracting elements is, at present, silicon, which is grown with a very high crystal perfection, with large crystal dimensions, and is easily processed to the required surface quality. This allows building optical elements that preserve transversal coherence in the X-ray beam, which is important for phase sensitive imaging techniques but also for advanced focusing possibilities.

Diamond has a lower absorption coefficient than silicon, a better thermal conductivity and lower thermal expansion coefficient. This would make it the preferred material for many X-ray optical applications if the crystal perfection (bulk and surface) could be improved and the size of the crystals enlarged.

The required single crystalline quality may only be achieved with synthetic diamonds. Basically two classes of growth methods are presently used. These are the “classical” high-pressure high-temperature growth (HPHT) and the more recent chemical vapour deposition (CVD). The growth of HPHT diamond within the diamond stable region of PT phase space enable the synthesis of crystals with high crystalline quality. The HPHT synthesis route has a number of variations. The specific approach that is most appropriate for X-ray optical elements is known as the reconstitution method. This method allows the growth of type IIa diamond crystals with low nitrogen content and a crystal lattice perfection that is approaching the quality required for the more demanding applications such as X-ray imaging with coherence preservation. The targets for further development of the type IIa diamond are the increase of its size, a crystal perfection pushed to its limits, and a high quality surface processing. This needs improvements in the crystal growth and crystal processing as well as a systematic application of advanced crystal characterization methods.

Recent results of the complex experimental approach (from x-ray topography to measurements of the coherence properties of diffracted beams) to measure the bulk and surface perfection of diamond plates will be presented.

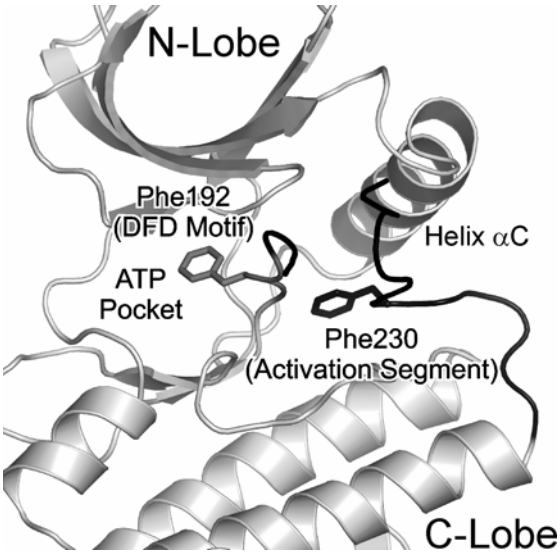
Autoinhibition via a Reprogrammed Activation Segment in MAP Kinase Interacting Kinases

R. Jauch[a], M. K. Cho[b], S. Jäkel[c], K. Schreiter[c], C. Netter[d], B. Aicher[c], M. Zweckstetter[b], H. Jäckle[a] und M. C. Wahl[d]

[a]Molekulare Entwicklungsbiologie, [b]NMR-basierte Strukturbiologie, [d]Zelluläre Biochemie, Max-Planck-Institut für Biophysikalische Chemie. [c]Develogen AG, D-37077 Göttingen, Germany.

mwahl@gwdg.de

MAP kinase interacting kinases 1 and 2 (Mnk1/2) regulate translation initiation events and require activation by upstream kinases. We show that Mnks are controlled via a novel mechanism, by which the activation segment is converted into an autoinhibitory module. In the crystal structure of the unphosphorylated Mnk1 catalytic domain (CD) [1] the activation segment is detached from the C-terminal lobe, thereby corrupting the substrate peptide binding site. It traverses the interlobal cleft and aligns with the regulatory helix αC (Figure). Phe230 from a Mnk-specific insertion at the C-terminus of the activation segment pushes the magnesium-binding DFD motif into the ATP pocket, blocking nucleotide binding. Consistently, NMR studies demonstrated that ATP binding by unphosphorylated Mnks is diminished, that it is resurrected upon phosphorylation and that it can be inhibited by peptides that mimic the C-termini of the activation segments. Structures of the Mnk2-CD [2] and a $Mnk2^{D228G}$-CD-staurosporin complex [1] highlight global and local rearrangements required for nucleotide binding. The results suggest how phosphorylation drives a series of conformational switches that lead from an autoinhibited to an active conformation.



[1] R. Jauch et al., in preparation.
[2] R. Jauch, S. Jäkel, C. Netter, K. Schreiter, B. Aicher, H. Jäckle, M. C. Wahl, *Structure* **13**, 1559-1568 (2005).

Structural framework for the mechanism of exosomes in RNA processing

Katharina Büttner, Katja Wenig and Karl-Peter Hopfner

Gene Center and Institute of Biochemistry, University of Munich, Feodor-Lynen-Str. 25, 81377 Munich

wenig@lmb.uni-muenchen.de

Exosomes emerge as central 3'-5' RNA processing and degradation machineries in eukaryotes and archaea [1]. Functional analysis revealed that exosomes are involved in many RNA processing and degradation pathways, including normal turnover of cytosolic mRNA, quality control of (pre-) mRNA and processing of small non-coding RNA. Recent results showed that the exosome also degrades cryptic nuclear PolII transcripts and RNA fragments arising at RNA interference processes. All exosomes identified so far are large assemblies of proven or predicted RNase and RNA binding subunits.

We determined the crystal structures of two 230 kDa nine subunit archaeal exosome isoforms. Both exosome isoforms contain a hexameric ring of RNase PH domain subunits with a central processing chamber. Tungstate soaks identified three phosphorolytic active sites in this chamber. A trimer of either Csl4 or Rrp4 subunits forms a multidomain macromolecular interaction surface on top of the RNase-PH domain ring with central S1 domains and peripheral KH and zinc-ribbon domains. Structural and mutational analysis suggests that the S1 domains and a subsequent neck in the RNase-PH domain ring form an RNA entry pore to the processing chamber that allows only access of unstructured RNA. This structural framework can mechanistically unify observed features of exosomes, including processive degradation of unstructured RNA, requirement for regulatory factors to degrade structured RNA, and leftover tails in rRNA trimming.

Our results suggest a mechanistic framework for RNA degradation mechanism that can explain many biochemical and structural features of archaeal and eukaryotic exosomes [2]. This framework reveals a remarkable similar principle to protein degradation by proteasomes, a feature that has been long suspected.

[1] Koonin, E. V., Wolf, Y. I., and Aravind, L. Genome Res **11**, 240-252 (2001)
[2] Büttner, K., Wenig, K., Hopfner, KP. Mol Cell. **11**, 20(3): 461-71 (2005)

Structure of the Bet3-TPC6 Core of the TRAPP Tethering Complex

Daniel Kümmel[a], Yvette Roske[a,b], Jürgen J. Müller[a], and Udo Heinemann[a,c]

[a]Max-Delbrück Center for Molecular Medicine, Robert-Rössle-Straße 10, D-13125 Berlin.
[b]Protein Structure Factory, Heubnerweg 6, D-14059 Berlin.
[c]Institute for Chemistry and Biochemistry, Free University, Takustraße 6, D-14195 Berlin.

daniel.kuemmel@gmx.de

The TRAPP (transport protein particle) tethering complexes play an important role at different trafficking steps of vesicle transport. Most TRAPP subunits are highly conserved between yeast and mammals and they are required for the recruitment of vesicles to the Golgi network.

Recently, we have determined the crystal structures of the human TRAPP subunits Bet3 [1] and TPC6 [2]. Together with the structures of SEDL [3] and Bet3 [4] from mouse, structural information for three TRAPP subunits is now available. Bet3 is modified at a conserved cysteine residue with a palmitoyl group which is completely buried within a hydrophobic cavity of the molecule. Although Bet3 behaves like a tightly membrane associated protein, palmitoylation was found to be dispensable for membrane association of Bet3 and cell viability in yeast. Despite of low sequence identity, the structures of Bet3 and TPC6 are strikingly similar. They reveal an α/β-plait topology fold and form dimers in the crystal and in solution.

The similarity between Bet3 and TPC6 is prominent at the dimerization interface of the proteins and suggests possible heterodimerization of both proteins. The existence of such heterodimers could be shown *in vitro* and *in vivo*. We have verified our model of a TPC6-Bet3 TRAPP subcomplex [2] by the determination of the crystal structure of the heterodimer complex, showing interaction *via* the similar interaction interfaces. The same observations were made in the structure of a homologous Bet3-Trs33 complex reported recently [5]. Other TRAPP proteins can associate with specific binding pockets on the BET3-TPC6 core complex, which subsequently will lead to the formation of the complete TRAPP complex.

[1] A.P. Turnbull, D. Kümmel, B. Prinz, C. Holz, J. Schultchen, C. Lang, F.H. Niesen, K.P. Hofmann, H. Delbrück, J. Behlke, E.C. Müller, E. Jarosch, T. Sommer, U. Heinemann, *EMBO J*, **24**: 875-884 (2005)
[2] D. Kümmel, J.J. Müller, Y. Roske, R. Misselwitz, K. Büssow, U. Heinemann, *EMBO Rep.* **6**: 787-793 (2005).
[3] S.B. Jang, Y.G. Kim, Y.S. Cho, P.G. Suh, K.H. Kim, B.H. Oh, *J Biol Chem* **277**: 49863-49869 (2002).
[4] Y.G. Kim, E.J. Sohn, J. Seo, K.J. Lee, H.S. Lee, I. Hwang, M. Whiteway, M. Sacher, B.H. Oh, *Nat Struct Mol Biol* **12**: 38-45 (2005).
[5] M.S. Kim, M.J. Yi, K.H. Lee, J. Wagner, C. Munger, Y.G. Kim, M. Whiteway, M. Cygler, B.H. Oh, M. Sacher, *Traffic* **6** (12), 1183-1195 (2005).

Structure-based re-engineering of Internalin – the intestinal invasin of *Listeria monocytogenes*.

Thomas Wollert[a], Dirk W. Heinz[a], Wolf-Dieter Schubert[a]

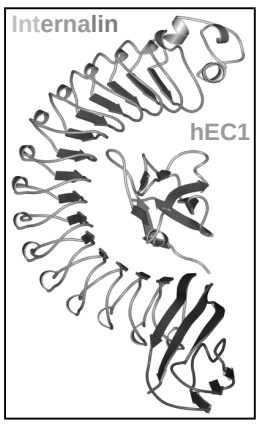
[a] Division of Structural Biology, Berman Research Center for Biotechnology (GBF), Braunschweig, Germany

wds@gbf.de

The food-borne pathogen *Listeria monocytogenes* causes severe infections in immunocompromised patients. At 30% the mortality rate of this pathogen far exceeds that of other common food-borne pathogens such as *Samonella enteritidis* or *Vibrio species*. The first step of listerial infection involves the uptake of bacteria into normally nonphagocytotic epithelial cells of the intestine. This uptake is mediated by the interaction of the major invasin Internalin (InlA) with its human receptor E-Cadherin.

We have previously investigated the recognition complex between InlA and human E-cadherin structurally and functionally by crystallizing functional fragments of both proteins (InlA' and hEC1). The leucine-rich-repeat (LRR) protein InlA is found to bind the N-terminal domain of E-cadherin by its 15 unit LRR-domain. Nevertheless, despite a large interaction surface, the complex is surprisingly weak especially if compared to complexes with a comparably sized interaction surface.
Presently, we have undertaken to investigate whether this low affinity is of biological relevance. For this purpose we have substituted individual amino acids in InlA' to increase the affinity for hEC1 by modifying the interactions between the two proteins. We have identified two residues that, when suitably mutated, improve the binding strength 2500-fold. We have furthermore generated strains of *L. monocytogenes* that incorporate the InlA-mutations within the genome, allowing a stable expression of the InlA-variants. This allows the effect of the higher affinity InlA-variants on the uptake of *L. monocytogenes* into human epithelial cells to be analyzed. In addition, we have used Gentamycine-protection assays to quantify the number of internalized bacteria in epithelial cells.

Our investigations indicate that higher affinity of InlA-variants correlates directly with the efficiency of uptake into epithelial cells.



Towards complete cofactor arrangement in the 3.0 Å resolution structure of photosystem II

B. Loll[a,c], J. Kern[b], W. Saenger[a], A. Zouni[b] and J. Biesiadka[a]

[a] Institut für Chemie und Biochemie/Kristallographie, Freie Universität Berlin, Takustr. 6, D-14195 Berlin, Germany.
[b] Institut für Chemie/Max Volmer Laboratorium für Biophysikalische Chemie, Technische Universität Berlin, Straße des 17. Juni 135, D-10623 Berlin, Germany.
[c] Max-Planck-Institut für Medizinische Forschung, Abteilung für Biomolekulare Mechanismen, 69120 Heidelberg, Germany

Bernhard.Loll@mpimf-heidelberg.mpg.de

The light reactions of oxygenic photosynthesis in higher plants, green algae and cyanobacteria take place in the thylakoid membrane harboring photosystem I and II (PSI, PSII) that are connected by the cytochrome b_6f complex and act in series. Development of oxygenic photosynthesis provided the primeval reducing atmosphere with oxygen, essential for all presently existing higher forms of heterotrophic life including human beings. PSII a homodimeric multi-subunit protein-cofactor complex captures sunlight and powers the unique photo-induced oxidation of water to atmospheric oxygen at a redox-active Mn_4Ca-cluster.

We describe the most complete cyanobacterial PSII structure obtained so far [1], showing locations of and interactions between 20 protein subunits per monomer, harboring 35 chlorophyll *a*, 11 carotenoid, 2 pheophytin *a*, 2 plastoquinone, 2 haem, bicarbonate, 14 lipid, 3 detergent molecules (n-dodecyl-β-D-maltoside, β-DM), Mn_4Ca-cluster, Fe^{2+} and one putative Ca^{2+}. Assignment of 11 β-carotenes reveals new insights into electron and energy transfer as well as photo-protection in reaction centre and antenna subunits. The high number of 14 integrally bound lipids reflects their structural and functional importance for flexibility within and assembly of PSII. A lipophilic pathway is proposed for diffusion of plastoquinone Q_B.

The arrangement, geometry and coordination of the metal ions in the Mn_4Ca-cluster provide information essential for understanding mechanistic aspects of water oxidation. The novel insights into PSII structure and function suggest mutational and spectroscopic studies that will deepen our understanding of PSII function.

[1] B. Loll, J. Kern, W. Saenger, A. Zouni and J. Biesiadka, *Nature* **438**, 1040-1044 (2005).

Untersuchungen zur Polymorphie pharmazeutischer Wirkstoffe

C. Näther, I. Jess, V. Suitchmezian,

Institut für Anorganische Chemie, CAU Kiel.

cnaether@ac.uni-kiel.de

Als Polymorphie wird die Eigenschaft chemischer Verbindung bezeichnet in mehreren kristallinen Modifikationen vorzukommen. Ist zusätzlich Lösungsmittel eingelagert, so werden diese Verbindungen als Pseudopolymorphe oder besser als Cokristallisate bezeichnet. Da polymorphe und pseudopolymorphe Modifikationen unterschiedliche Eigenschaften aufweisen, ist dieses Phänomen, z. B. in der pharmazeutischen Wirkstoffforschung von großem Interesse. So werden beispielsweise bei der Neuzulassung neuer Medikamente auch Informationen zur Polymorphie von den entsprechenden Zulassungsbehörden verlangt. Sind im Rahmen eines "Polymorphie-Screenings" verschiedene Modifikationen identifiziert worden, so muss der Einfluss der Phase auf die Wirkstoffeigenschaften untersucht werden. Dies beinhaltet beispielsweise Untersuchungen zur Lagerstabilität, zum Kristallisationsverhalten, zur Löslichkeit und Auflösungsgeschwindigkeit, da letztere die Bioverfügarkeit eines Medikamentes beeinflussen können. Zuletzt sind polymorphe Modifikationen auch einzeln patentierbar, insofern die neue Form Vorteile gegenüber der bislang verwendeten Form aufweist.

In letzter Zeit untersuchen wir unterschiedliche Glucocorticoide wie z. B. Hydrocortison oder Triamcinolon hinsichtlich von Polymorphie. Auch wenn es sich dabei um lang bekannte Wirkstoffe handelt, sind bislang kaum entsprechende Untersuchungen durchgeführt worden. Diese sind jedoch von aktuellem Interesse. So werden diese Wirkstoffe in letzter Zeit immer häufiger durch Filtration sterilisiert. Anschließend müssen diese getrocknet werden, wobei untersucht werden muss, welche Modifikationen dabei gebildet werden.

So haben wir beispielsweise gefunden, dass es sich bei der patentierten solvensfreien Form von Triamcinolonacetonid tatsächlich um ein Hydrat handelt, welches nur Spuren an Wasser enthält, die jedoch für die Stabilität dieser Phase unbedingt notwendig sind. Bei geringer Erwärmung wandelt diese Form in eine neue Modifikation um, so dass sich der im Patent angegebene Schmelzpunkt auf diese Form bezieht. Beide Modifikationen konnten durch Einkristallstrukturanalyse charakterisiert werden.

Für Triamcinolondiacetat haben wir eine ganze Reihe von Solvaten untersucht, die in insgesamt drei unterschiedlichen Strukturtypen vorkommen. Werden diese bei Raumtemperatur desolvatisiert, wird die bei RT thermodynamisch stabile Phase gebildet. Erfolgt die Trocknung bei 80°C treten jedoch neue Modifikationen auf.

Für reines Triamcinolon haben wir gefunden, dass es sich bei der Form, die in der Therapie eingesetzt wird, tatsächlich um eine bei Raumtemperatur thermodynamisch metastabile Form handelt, welche ausschließlich durch Dehydratisierung des Monosolvates dargestellt werden kann. Die Kristallstruktur der bei Raumtemperatur thermodynamisch stabilen Form wurde von uns zum ersten Mal bestimmt.

Kristallographische Charakterisierung von Komponenten der roten Öle der Friedel-Crafts-Reaktion

W. Frank[a], G. Korrell[a], F.-G. Wittmer[a] und G. J. Reiß[a]

[a]Institut für Anorganische Chemie und Strukturchemie, Lehrstuhl II, Heinrich-Heine-Universität D-40225 Düsseldorf.

wfrank@uni-duesseldorf.de

Die Friedel-Crafts-Alkylierung ist die wohl bekannteste und am häufigsten untersuchte Namenreaktion der Organischen Chemie. Augenfällig sind die bei Reaktionen dieses Typs stets auftretenden meist öligen, gelegentlich aber auch festen orangen bis dunkelroten Intermediate, die nach früheren Untersuchungen als Verbindungen in Systemen des Typs Aromat/$AlCl_3$/HCl aufzufassen sind und nachweislich protonierte Aromatenmoleküle (Arenium-Ionen, „σ-Komplexe") enthalten [1,2]. Über den strukturellen Beitrag unprotonierter Aromatenmoleküle und den supramolekularen Aufbau dieser Substanzen konnte bislang nur spekuliert werden.

Mit einer selbstgebauten problemangepassten Mikrokristallzuchtapparatur konnten aus Substanzproben, wie sie durch Reaktion von *m*-Xylol mit Methylchlorid und $AlCl_3$ oder Mesitylen mit HCl und $AlCl_3$ zugänglich sind, direkt in Markröhrchen notorisch verzwillingte zylindrische Kristalle einer orangeroten Verbindung im System Mesitylen/$AlCl_3$/HCl gezogen werden. Die Kristallstrukturanalyse einer Probe, bei der das Zweitindividuum nur ein sehr kleines Segment des Zylindervolumens einnahm, zeigte, dass Mesitylenium-tetrachloroaluminat—Mesitylen (1/1), d. h. eine Additionsverbindung des Salzes des protonierten Aromaten mit überschüssigem Aromaten vorliegt (RG $P2_1$ mit a = 7,0501(10) Å, b = 28,500(6) Å, c = 11,016(2) Å, β = 107,06(3) °, Z = 4, T = 153 K). Die supramolekulare Struktur der Verbindung ist durch C-H-π-Wechselwirkungen geprägt.

In dem intensiv roten, öligen Gleichgewichtsgemisch, das sich rasch aus den Primärprodukten der Reaktion von Durol, $AlCl_3$ und HCl bzw. Mesitylen, $AlCl_3$ und CH_3Cl bildet, scheiden sich im Verlauf einiger Wochen als Produkt einer Reaktion mit Restfeuchtigkeit langsam dunkelrote kristalline Bereiche ab, wenn auf eine hydrophobierende Behandlung der Glasoberfläche des Probenbehälters verzichtet wird. Die Kristallstrukturanalyse eines solchen kristallinen Bereiches direkt im geschlossenen Markröhrchen charakterisiert die Substanz als 1,2,3,5,6,7-Hexamethyl-9H-anthracenium-μ-hydroxohexachlorodialuminat—Isodurol (1/1), d.h. als Additionsverbindung des Salzes eines protonierten Anthracens mit dem Aromaten Isodurol (RG $P2_1/c$ mit a = 11,767(2) Å, b = 23,063(5) Å, c = 14,100(3) Å, β = 110,75(3) °, Z = 4, T = 243 K). Das bislang unbekannte μ-Hydroxohexachlorodialuminat-Ion ist als primäres Hydrolyseprodukt des Tetrachloroaluminat-Ions aufzufassen .

[1] V. A. Koptyug, *Top. Curr. Chem.* **1984**, *122*, 145.
[2] C. A. Reed, N. L. P. Fackler, K.-C. Kim, D. Stasko, D. R. Evans, *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, *121*, 6314.

Zur Kristallographie der Glycin-Metallhalogenide

J. Monteagudo[a], P. Held[a], M. Fleck[b], P. Becker[a] und L. Bohatý[a]

[a]Institut für Kristallographie, Universität zu Köln, Zülpicher Str. 49b, D-50674 Köln.
[b]Institut für Mineralogie und Kristallographie, Universität Wien, Geozentrum, Althanstr. 14, A-1090 Wien.

peter.held@uni-koeln.de

Die Familie der Glycin-Metallhalogenid-Verbindungen ist durch eine Vielfalt von Strukturtypen ausgezeichnet (für eine Übersicht siehe [1]). So sind z.B. unter den 17 heute strukturell bekannten Glycin-Metall(II)halogeniden 13 unterschiedliche Strukturtypen zu finden. Allen gemein ist, dass zum einen das Glycin in Form seines Zwitterions $NH_3^+CH_2COO^-$ vorliegt, und zum anderen das Metallkation, mit Ausnahme des Zinks, verzerrt oktaedrisch in Form von $[Me^{II}O_6]$ oder $[Me^{II}O_4X_2]$ koordiniert wird (*Me* = Mg, Ca, Sr, Ba, Zn, Mn, Co, Ni; *X* = Cl, Br). Damit führt die Packungsart im Wechselspiel mit Wasserstoffbrückenbindungen zur Typenvielfalt. Im Gegensatz zu inzwischen zahlreichen kristallchemischen Informationen ist über die kristallphysikalischen Eigenschaften dieser Verbindungsklasse bis heute so gut wie nichts bekannt.

Wir berichten im vorliegenden Beitrag über die Ergebnisse der Züchtung großer Einkristalle des von uns neu gefundenen $Gly_2ZnCl_2{\cdot}2H_2O$ (PG: 2/m) und des polaren $GlyZnCl_2$ (PG: mm2 [2]). Die Verfügbarkeit dieser Kristalle versetzt uns in die Lage, mit kristallphysikalischen Untersuchungen zu beginnen. Erste Ergebnisse über lineare optische, thermische und thermomechanische Eigenschaften werden präsentiert. Darüberhinaus wird die Struktur der neuen Verbindung $Gly_2ZnCl_2{\cdot}2H_2O$ sowie die einer weiteren neuen Glycin-Metall(III)-halogenid-Verbindung, des nicht-zentrosymmetrischen $Gly_3CeCl_3{\cdot}3H_2O$, vorgestellt.

$Gly_2ZnCl_2{\cdot}2H_2O$	$Gly_3CeCl_3{\cdot}3H_2O$
C2/c	$P2_12_12_1$
a_1 = 14.444(1) Å	a_1 = 4.788(1) Å
a_2 = 6.9168(5) Å	a_2 = 12.074(2) Å
a_3 = 12.967(1) Å	a_3 = 30.949(6) Å
α_2 = 117.898(7)°	
V = 1144.9(2) Å^3	V = 1789.2(6) Å^3
Z = 4	Z = 8
R1 = 3.33%	R1 = 3.36%
wR2 = 8.09%	wR2 = 7.39%

[1] M. Fleck, L. Bohatý, *Acta Cryst.* **C61**, m412-m416 (2005).
[2] M. Hariharan, S. S. Rajan, R. Srinivasan, S. Natarajan, *Z. Kristallogr.* **188**, 217-222 (1989).

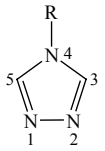
Polymeric structures of Cu(II)-triazole complexes and their magnetic features[§]

Chunhua Hu[a], Jan W. Bats[b], Michael Bolte[a], Volodymyr Pashchenko[c], Michael Lang[c] and Martin U. Schmidt[a]

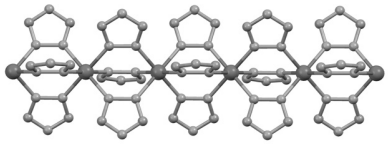
[a] Institut für Anorganische und Analytische Chemie
[b] Institut für Organische Chemie und Chemische Biologie
[c] Physikalisches Institut
[a,b,c] Johann Wolfgang Goethe-Universität, Marie-Curie-Str. 11, D-60439 Frankfurt am Main.

Chunhua.Hu@chemie.uni-frankfurt.de

Divalent transition metal compounds reacting with 1,2,4-triazole or its derivatives may result in the polymeric M(II)-triazole complexes with the general formula $[M^{II}(R\text{-}trz)_3]A_2{\cdot}nS$, where M^{II} is a divalent metal cation (e.g. Fe^{II} or Cu^{II}), R-trz is 4-R-1,2,4-triazole (*Scheme 1*), A is a non-coordinating anion (e.g. NO_3^- or ClO_4^-), S is a lattice solvent molecule (e.g. H_2O). For Fe^{II} compounds showing interesting spin-crossover phenomena [1], their crystal structures were not yet determined. For Cu^{II} compounds few were published [2].



Scheme 1



Scheme 2

Single crystals of two new Cu(II)-triazole complexes were grown and their crystal structures were determined. Compound **1**, $[Cu^{II}(NH_2\text{-}trz)_3](NO_3)_2{\cdot}H_2O$, crystallizes in space group *C*2/*c* with a unit cell of a = 16.694(3), b = 13.180(2), c = 7.8748(13) Å, β = 102.483(13)°, V = 1691.7(5) Å^3; compound **2**, $[Cu^{II}(NH_2\text{-}trz)_3](p\text{-}ClC_6H_4SO_3)_2{\cdot}3.5H_2O$, crystallizes in space group $P\bar{1}$ with a unit cell of a = 7.8110(9), b = 17.675(2), c = 43.961(5) Å, α = 85.898(8)°, β = 88.694(8)°, γ = 86.176(7)°, V = 6039.1(12) Å^3. Both structures contain linear polymeric cations $[Cu(NH_2\text{-}trz)_3]_m^{2m+}$ (*Scheme 2*), in which the neighboring Cu atoms are triply bridged via NH_2-trz ligands, and the CuN_6 core has a distorted octahedral geometry.

One important feature is the short intrachain Cu⋯Cu distance (~ 3.9 Å), which meets the requirement for the magnetic coupling between the neighboring Cu cations. Therefore, both compounds may behave as one-dimensional magnets. In addition, these two structures may serve as the starting model to tackle crystal structures of the corresponding Fe^{II} compounds.

[1] J. A. Real, A. B. Gaspar, M. C. Munoz, *Dalton Trans.*, 2062-2079 (2005).
[2] Y. Garcia, P. J. van Koningsbruggen, G. Bravic, D. Chasseau, O. Kahn, *Eur. J. Inorg. Chem.*, 356-362 (2003), and references therein.

[§] *This work is supported by DFG under the auspices of the Forschergruppe 412 on "Spin- and Charge-Correlations in Low-Dimensional Metalorganic Solids".*

Tb-Imidazolate und Tb-Benzotriazolate: Lumineszenz von Koordinationspolymeren ohne Konzentrationsquenching

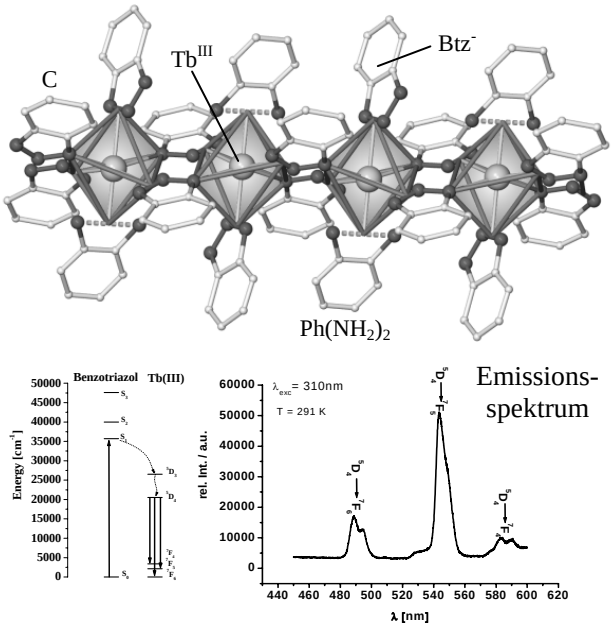
K. Müller-Buschbaum und Y. Mokaddem

Institut für Anorganische Chemie, Universität zu Köln
Greinstr. 6, 50939 Köln

Klaus.Mueller-Buschbaum@uni-koeln.de

Einfache aromatische N-Heterozyklen vermögen in Amiden der Selten-Erd-Metalle zahlreiche ein- bis dreidimensionale Koordinationspolymere aufzubauen.

Diese Polymere sind nicht nur strukturell interessant, sondern zeigen auch materialwissenschaftliche Funktionalitäten wie Speicherkapazitäten für Gase und Moleküle sowie für einige $Ln^{II/III}$-Ionen eine intensive Lumineszenz wie für Eu^{2+} oder Tb^{3+}. Imidazolat-Raumnetze und Benzotriazolat-Ketten von Terbium zeigen gleichsam eine intensive grüne Lumineszenz der Übergänge $^5D_4 \rightarrow {}^7F_J$, J = 4-6 in $^1_\infty[Tb(Btz)_3(Ph(NH_2)_2)]$ [1] und $^3_\infty[Tb(Im)_3]$ [2], Btz^- = Benzotriazolat-Anion, Im^- = Imidazolat-Anion. Dabei kann es zu einem Energieübertrag vom Ligand auf das Metallion kommen, wie für Benzotriazole und -triazolate, die als UV-Absorber bekannt sind. Unabhängig von der Anregungswellenlänge emittiert $^1_\infty[Tb(Btz)_3(Ph(NH_2)_2)]$ [1] bei etwa 550 nm. Die Liganden sorgen gleichsam dafür, dass es zu keinem Konzentrationsquenching kommt, obgleich die Koordinationspolymere 100%-Verbindungen und nicht dotiert sind, was aufgrund der paritätsverbotenen Ln^{3+}-*f*-*f*-Übergänge von besonderem Interesse bezüglich der Quantenausbeute ist.



[1] K. Müller-Buschbaum, Y. Mokaddem, *Eur. J. Inorg. Chem.*, eingereicht (2005).
[2] K. Müller-Buschbaum, unveröffentlicht.

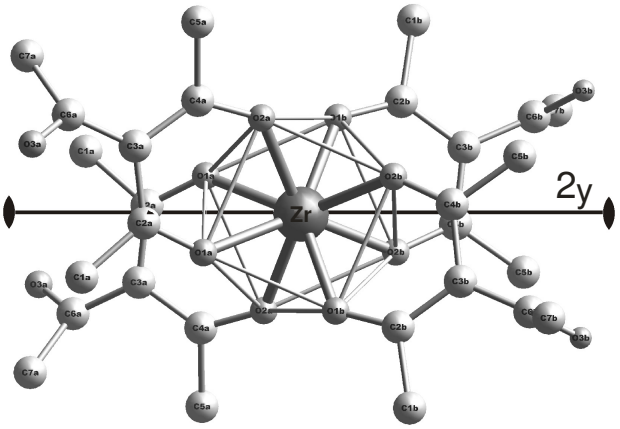
Tetrakis(triacetylmethanido)zirconium(IV), a homoleptic square-antiprismatic chelate complex

D. M. Többens[a], H. Schottenberger[b], R. Kaindl[c], V. Kahlenberg[a], M. Hummel[b]

[a] Institute of Mineralogy and Petrography, University of Innsbruck, Innrain 52, A-6020, Austria
[b] Institute of General, Inorganic and Theoretical Chemistry, University of Innsbruck, Innrain 52, A-6020, Austria
[c] Christian-Doppler-Laboratory for Advanced Hard Coatings at the Institute of Mineralogy and Petrography, University of Innsbruck, Innrain 52, A-6020, Austria

E-Mail: daniel.toebbens@uibk.ac.at

The metal complex $Zr[C_7O_3H_9]_4$, tetrakis(triacetylmethanido)-zirconium(IV), has been synthesised and comprehensively characterised by a number of methods. From polycrystalline material, density, X-ray powder diffractograms and micro-Raman spectra have been obtained and are discussed in detail. The crystal structure has been determined from laboratory X-ray powder diffraction data by simulated annealing and subsequently refined with the Rietveld technique.



Molecule conformation of $Zr[C_7O_3H_9]_4$ with the nearly ideal square-antiprismatic coordination polyhedron for Zr and the 2-fold symmetry highlighted.

The compound is monoclinic with space group *P*2/*c*. Zr, residing on a crystallographic twofold rotation axis, is coordinated by four chelating ligands, forming a square-antiprismatic coordination polyhedron (see figure). The most notable deviation of the molecule from ideal *D*2-222 quasi-symmetry is the orientation of the non-coordinating acetyl groups, reflected by the resulting packing particularities. Molecule conformation and Raman spectra are very similar to those of tetrakis(acetylacetonato)zirconium(IV), $Zr[C_5O_2H_7]_4$ [1]. The packing of the molecules, however, is different, which can be explained from the influence of the additional ligands.

[1] W. Clegg, *Acta Cryst.*, **C43**, 789-791 (1987).

The Low Temperature Structures of the Metal(III)-Oxyhalides TiOCl and TiOBr

A. Schönleber[a], L. Palatinus[b] and S. van Smaalen[a]

[a]Lehrstuhl für Kristallographie, Universität Bayreuth, D-95440 Bayreuth; [b]Laboratoire de Cristallographie, EPF Lausanne, CH-1015 Lausanne

andreas.schoenleber@uni-bayreuth.de

The metal(III)-oxyhalides TiOCl and TiOBr crystallize in the FeOCl structure type at room temperature. Both compounds exhibit phase transitions upon cooling [1,2].

We have done temperature-dependent single- crystal X-ray diffraction down to T = 10 K, exploring the development of various superstructures in the low temperature and intermediate temperature phases of these compounds. The low temperature phases are twofold superstructures of the room temperature phases [3,4]. They show a dimerization of the Ti atoms along the [010] direction in accordance with spin-Peierls magnetic ordering. The intermediate phases are incommensurately modulated structures with temprature dependent modulation wave vectors [5].

The analysis of the variations of the structural parameters of TiOCl and TiOBr will be presented as function of temperature. The results are compared and might be set into relation to the various degrees of magnetic order in these compounds.

[1] Seidel A., Marianetti C.A., Chou F.C., Ceder G., Lee, P.A., Phys. Rev. B, 2003, 67, 020405.
[2] Sasaki T., Mizumaki M., Kato K., Watabe Y., Nishihata Y., Takata M., Akimitsu J., J. Phys. Soc. Jpn., 74, 2005, 2185-2188.
[3] Shaz M., van Smaalen S., Palatinus L., Hoinkis M., Klemm M., Horn, S., Claessen, R., Phys. Rev. B, 2005, 71, 100405(R).
[4] Palatinus, L., Schönleber, A., van Smaalen, S., Acta Crystallogr. C, 2005, 61, i47-i48.
[5] van Smaalen, S., Palatinus, L., Schönleber, A., Phys. Rev. B, 2005, 72, 020105(R).

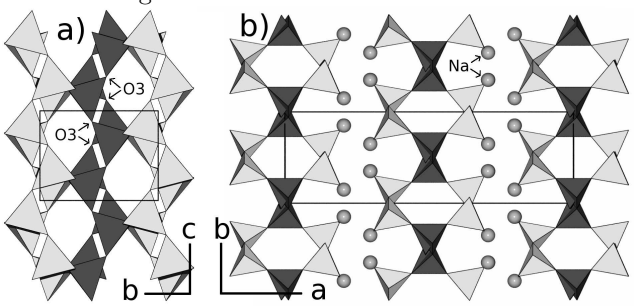
The modulated structure of $Na_2Si_3O_7$

H. Krüger[a], K. Friese[b] and V. Kahlenberg[a]

[a]Institut für Mineralogie und Petrographie, Leopold-Franzens Universität, 6020 Innsbruck, Austria; [b]Departamento Física Materia Condensada, Universidad del País Vasco, 48080 Bilbao, Spain

Hannes.Krueger@uibk.ac.at

In 1966 it was shown, that the metastable $Na_2Si_3O_7$ occurs as a product of the devitrification of high-silica glasses in the system $Na_2Si_2O_5$ – SiO_2 [1]. One year later a structural study [2] revealed that the compound shows a layered structure composed of $(Si_3O_7)^{2-}$ silicate anions. In the same work the existence of weak additional reflections, which could not be indexed with the proposed orthorhombic cell, was pointed out, but they were not inlcuded in the calculations. Almost 40 years later we reinvestigated the compound by means of single crystal X-ray diffraction. Crystals were prepared by sub-solidus devitrification of a stoichiometric glass at 600°C for 30 days. The diffraction data show, that the crystal system is not orthorhombic, but monoclinc with $\beta = 90.26(3)°$ (a=20.416(6), b=6.499(2), c=4.929(2)Å). As suggested by the pseudo-orthorhombic lattice, the crystals were subject to twinning by $m_{[100]}$. The average structure was refined in the space group *C2/c*, and shows disorder of two equivalent orientations of the *zweier* single chain with Q^4 linked tetrahedra (dark shaded chain in the figure). The atom Si2 and O3 (linking the tetrahedra along the Q^4 chain) are split atoms. The Q^3 linked chains (light shaded) are not affected by the disorder. The additional satellite reflections can be indexed with a vector **q**=(0,0.562(1),0). The (3+1)-dimensional superspace group *C2/c(0β0)s0* was determined from the systematic absence of (0k0m) reflections with m≠2n. The equivalent pairs of Si2 and O3 are symmetry-related by the ^2_s superspace screw-axis and one crenel modulation function for the Si2 and O3, respectively, are sufficient to model an aperiodic sequence of different chain orientations along the **b** direction.



This work was supported by the *Acciónes Integradas*, a bilateral agreement of the *Academic Cooperation and Mobility Unit (ÖAD* — Project-No. 10/2005) and the Spanish *Ministerio de Ciencia y Tecnología*.

[1] J. Williamson, F.P. Glasser, *Phys. Chem. Glasses*, **7**, 127-138 (1966).
[2] P.B. Jamieson, *Nature*, **214**, 794-796 (1967).

Cylindrite $Fe_{1\pm m}Sn_{4\pm x}Pb_{3\pm y}Sb_{2\pm z}S_{14}$ – Architecture and physical properties

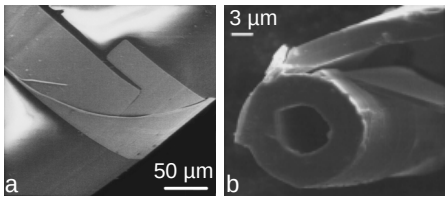
R. Kaden, G. Wagner and K. Bente

Institut für Mineralogie, Kristallographie und Materialwissenschaft, Universität D-04275 Leipzig.

rkaden@uni-leipzig.de

The sulfosalt cylindrite, naturally grown as cylindrical crystals and platelets, possesses an incommensurate modulated misfit-layer structure (SG P1), consisting of the pseudotetragonal T-slab (PbS-type) and the pseudohexagonal H-slab (SnS_2). Whereas, the crystallographic a-axis lies perpendicular to the layers, the b-axis follows the curvature of the cylinder, the c-axis aligns the "rolling axis" and shows a wavelike modulation. The lattice parameters of the subcells as like as of supercells were defined by [1]. But up to now, a complete structure model does not exist.

At the first time, we produced synthetic crystals of cylindrite (lamellae, cylinders, tubes and scrolls around glass rods) by CVT at temperatures ranging from 660° to 630°C. Iodine was used as transporting agent. Varying the chemical composition of the educt we could influence the morphology. Above all, the excess of Pb leads to the growth of the desired cylindrically shaped crystals.



SEM of synthetic cylindrite crystals. a) scroll around glas rod b) open cylinder (tube) intergrown with lamella

For natural cylindrite (∅ > 1 mm) the curvature seems to be realized by intergrowth of wedge-shaped segments. Inside the segments the (100) layers are relaxed. Within the relatively sharp interfaces between adjacent segments, however, they are appreciably bent or interrupted. Superstructure models for the (001)-plane, basing on electron diffraction experiments, indicate to an interfacial plane of type (120). Therefore, the segments are in twin-orientation. Differently, the situation for synthetic cylinders (∅ < 20 µm). There, the (100) planes inside the segments are elastically strained only, i.e. they are continuously bent without a well-distinct interface between adjacent segments. The platelets are not segmented.

The band gap energy (E_g) of natural cylindrite $FeSn_4Pb_3Sb_2S_{14}$ was found to be 0,65eV [2]. Paramagnetic behaviour were observed and ferromagnetic effects for T < 30 K [3]. Preliminary U-I-measurements of natural and synthetic cylindrite cylinders confirm the semiconducting behaviour. Hall-measurements of a synthetic lamella of $Fe_{0,7}Sn_{4,2}Pb_{3,6}Sb_{1,5}S_{14}$ revealed n-type conductivity and an ohmic resistance of 0.5 Ω·m. Optical measurements of E_g yielded rising energy values with degreasing ratio (Pb+Fe)/(Sn+Sb), from 0.65eV for natural cylinders to 1.15eV for synthetic platelets (ratio 0.71 to 0.53).

[1] E. Makovicky, N. Jb. Mineral. Monatsh. 6 (1974) 235.
[2] S. I. Boldish, W. B. White, Am. Min. 83 (1998) 865.
[3] P.A.Sayler, L. W. ter Haar, J. Appl. Phys. 81 (1997) 5163.

Reverse Monte Carlo Simulations of four Ni–doped sodium metaphosphate glasses

H. Schlenz

Mineralogisch-Petrologisches Institut, Universitaet Bonn, Poppelsdorfer Schloss, D-53115 Bonn, Germany

schlenz@uni-bonn.de

The structures of four Ni-doped sodium metaphosphate glasses $(NiO)_x(NaPO_3)_{1-x}$ [x = 0.009, 0.018, 0.033 and 0.074] were investigated by high-energy synchrotron X-ray diffraction (E = 120.0 keV) [1] and by reverse Monte Carlo Simulations [2,3,4].
With increasing NiO content the development of the first nickel-oxygen correlation could clearly be observed in the corresponding pair correlation functions. The high-resolution X-ray diffraction data enabled the separation of the first $Ni-O$, $Na-O$ and $O-O$ correlations for a $-(NiO)_{0.074}(NaPO_3)_{0.926}$. The first average $Ni-O$ distance is 2.02(2) Å and the coordination of Ni with O, which was also determined by EXAFS at the Ni K-absorption edge, is 6. Interatomic distances between phosphorus and bridging ($P-O_B$) or non-bridging oxygen ($P-O_T$) could be discriminated in the structures of all investigated samples.
The reverse Monte Carlo modelling of the four glass structures, based on the x-ray diffraction data, the determined densities of the samples and on differential structure factors, enanbled the calculation of all partial pair correlation functions, coordination numbers and of the bond angle distributions.
Detailed structure models for all glasses will be presented.

[1] H. Schlenz, F. Reinauer, R. Glaum, J. Neuefeind, B. Brendebach, J. Hormes, *J. Non-Cryst. Solids* **351**, 1014-1019 (2005).
[2] R.L. McGreevy, M.A. Howe, J.D. Wicks, *RMCA: A general purpose reverse Monte Carlo code*, Version 3 (1993).
[3] RMCA, Version 3.12 (2004).
[4] G. Evrard, L. Pusztai, *Reverse Monte Carlo modelling of the structure of disordered materials with RMC++: a new implementation of the algorithm in C++*, *J. Phys.: Condens. Matter* **17**, S1–S13 (2005).

Zur Stabilität von d-Al-Co-Ni und i-Zn-Mg-Dy bei hohen Drücken und Temperaturen

G. Krauss, Q. Gu, S. Katrych und W. Steurer

Laboratorium für Kristallographie, Eidgenössische Technische Hochschule, CH-8093 Zürich, Schweiz

guenter.krauss@mat.ethz.ch

Obwohl die Entdeckung der Quasikristalle bereits mehr als 20 Jahre zurückliegt sind Kenntnisse der Stabilitätsbereiche quasikristalliner Phasen bei Nichtumgebungsbedingungen (z.B. hohe Temperaturen, Drücke) begrenzt. Gerade deren Kenntnis ist jedoch von grundlegender Bedeutung, um Rückschlüsse auf die Stabilisierung quasikristalliner Phasen ziehen zu können.

Im Rahmen dieses Beitrages werden die Ergebnisse von Hochdruck-, sowie Hochdruck- und Hochtemperaturuntersuchungen mittels Röntgenbeugung an einer dekagonalen (Co-reiche dekagonale Phase des Systems Al-Co-Ni) und einer ikosaedrischen Phase des Systems Zn-Mg-Dy vorgestellt. Die maximalen *p*,*T*- Bedingungen betrugen für Pulverproben von d-Al-Co-Ni bis zu ca. 60 GPa bei Raumtemperatur sowie ca. 12 GPa bei 973 K, für Pulverproben von i-Zn-Mg-Dy bis zu ca. 30 GPa bei Raumtemperatur sowie für einkristallines i-Zn-Mg-Dy bis zu ca. 12 GPa bei 873 K.

Für beide Phasen wurden keine Hinweise auf strukturelle Phasenumwandlungen beobachtet, was auf eine hohe strukturelle Stabilität der Quasikristalle hindeutet.

Wir danken M. Heggen, Jülich, für i-Zn-Mg-Dy und den Mitarbeitern der Swiss-Norwegian-Beam-Lines, ESRF, Grenoble, Frankreich und der Swiss Light Source, Villigen, Schweiz für die experimentelle Unterstützung.

Ab initio- Simulationen an einem Approximanten von dekagonalem Al-Co-Ni

Kai H. Hassdenteufel, Walter Steurer, Artem R. Oganov

Laboratorium für Kristallographie, Department Materialwissenschaft, ETH Zürich, CH-8093 Zürich, Schweiz

walter.steurer@mat.ethz.ch

Die W-phase [1] ist mit 534 Atomen in der Elementarzelle der grösste stabile Approximant des dekagonalen Quasikristalls im System Al-Co-Ni. Seine Struktur zeigt eine Abfolge von flachen und gewellten Atomlagen mit einer Periodizität von ≈8 Å, sowie Struktureinheiten mit lokaler 5-zähliger Symmetrie, wie z.B. den sogenannten "20 Å-Cluster". Das sind Strukturmerkmale, die auch im Quasikristall anzutreffen sind. Diese Phase eignet sich also sehr gut als Modellstruktur für quantenmechanische Untersuchungen bezüglich des Einflusses von Druck und Temperatur, sowie chemischer Zusammensetzung auf diese Struktureinheiten. Die Ergebnisse erlauben es dann, auch Rückschlüsse auf das Verhalten des Quasikristalls unter diesen Bedingungen zu ziehen.

Zur Bestimmung des Grundzustands der Struktur unter gegebenen Bedingungen wurde der VASP-code benutzt [2,3]. Unsere Rechnungen basieren auf dem "generalized gradient approximation"-Funktional, sowie auf "projector augmented wave"-Potentialen [4]. Für die relaxierten Strukturen wurden die Bandstruktur, Elektronenlokalisierungsfunktion, sowie die Elektronendichteverteilung berechnet. Mithilfe der Bader-Analyse [5] wurden die Ladungen der Atome berechnet.

Die Resultate zeigen, dass die Struktur der W-phase durch Druck, sowie durch die Co/Ni-Verteilung unterschiedlich beeinflusst wird. So verzerrt sich unter einem Druck von bis zu 80 GPa der Cluster, sodass die lokale 5-zählige Symmetrie gebrochen wird. Des Weiteren haben unsere Rechnungen gezeigt, dass sich eine unterschiedliche Co/Ni-Verteilung nicht in gleicher Weise auf die gesamte Struktur auswirkt. Während die Gesamtstruktur kaum beeinflusst wird, zeigt sich in einigen Bereichen eine markante Veränderung der Struktur in und zwischen den Schichten.

Des Weiteren haben Bandstruktur-Berechnungen ergeben, dass die W-phase mit grosser Wahrscheinlichkeit elektronisch stabilisiert ist.

[1] K. Sugiyama, S. Nishimura, K. Hiraga, *Jour. Alloys Comp.* **342** (2002).
[2] G. Kresse, J. Furthmüller, *Comput. Mat. Sci* **6** (1996).
[3] G. Kresse, J. Furthmüller, *Phys. Rev. B* **54** (1996).
[4] G. Kresse, J. Joubert, *Phys. Rev. B* **59** (1999).
[5] R.F.W. Bader, "Atoms in Molecules", *Oxford University Press* (1990)

Teil III

Poster

Structural basis of activity and allosteric control of diguanylate cyclase

C. Chan, R. Paul, U. Jenal, T. Schirmer

University of Basel, Biozentrum, Klingelbergstr. 70, CH-4056 Basel

tilman.schirmer@unibas.ch

Recent discoveries suggest that a novel second messenger, bis-(3' - 5')-cyclic di-guanosine monophosphate (c-diGMP), is extensively used by bacteria to control multicellular behavior [1]. Condensation of two GTP molecules to form the cyclic dinucleotide [2] is catalyzed by the widely distributed diguanylate cyclase (DGC or GGDEF) domain that occurs in various combinations with sensory and/or regulatory modules [3].

The crystal structure of the unorthodox response regulator PleD from *Caulobacter crescentus*, which consists of two CheY-like receiver domains and a DGC domain has been solved in complex with the product c-diGMP [4]. PleD forms a dimer with the CheY-like domains (the stem) mediating weak monomer-monomer interactions. The fold of the DGC domain is similar to adenylate cyclase, but the nucleotide binding mode is substantially different. The guanine base is specifically bound to a pocket, whereas the ribosyl and α-phosphate moieties are extending over the 2-3 β-hairpin that carries the GGEEF signature motif. In the crystal, c-diGMP molecules are cross-linking active sites of adjacent dimers. It is inferred that, in solution, the two DGC domains of a dimer align in a 2-fold symmetric way to catalyze c-diGMP synthesis.

In vivo, PleD is activated by phosphorysation at Asp53 of the first domain. Very recently, we have obtained the structure of activated protein using BeF_3^- modification to mimick phosphorylation. Although at low resolution (3.6 Å), it can be clearly seen that the two CheY domains of one monomer have an altered mutual orientation that is directly affecting the dimer interface. Considering that two substrate-loaded PleD molecules need to meet for the reaction to proceed we propose that the PleD is activated by phosphorylation induced dimerization.

[1] 1. Jenal, U. (2004). *Curr. Opin. Microbiol.* **7**, 185-91.

[2] M.Y. Galperin. *Environ Microbiol* **6**, 552 (2004).

[3] R. Paul, S. Weiser, N.C. Amiot, C. Chan, T. Schirmer, B. Giese, U. Jenal. *Genes Dev.* **18**, 715 (2004).

[4] C. Chan, R. Paul, D. Samoray, N.C. Amiot, B. Giese, U. Jenal, T. Schirmer, Proc. 0*Natl. Acad. Sci. USA* **101**, 17084 (2004).

Structure-Function Relationships of the Domain Mobility of 5'-Nucleotidase

N. Sträter[a], K. Paithankar[a] and R. Schultz-Heienbrok[b]

[a]Biotechnologisch-Biomedizinisches Zentrum, Universität Leipzig, Deutscher Platz 5, 04103 Leipzig
[b]Institut für Chemie/Kristallographie, Freie Universität Berlin, Takustr. 6, 14195 Berlin.

strater@bbz.uni-leipzig.de

E. coli 5'-nucleotidase (5'-NT) is a periplasmic enzyme, that catalysis the hydrolysis of extracellular nucleotides to enable the uptake of phosphate and nucleosides by the cell. Related homologous ecto-nucleotidases in mammals are responsible for the termination of the action of nucleotides as a signalling molecule.

By crystal structure analysis of different crystal forms we showed that 5'-NT exists in two different conformations that differ by a domain rotation of up to 96°: a catalytically competent closed form and a presumably inactive open form. The domain motion can be characterised as a hinge-bending movement. However, in contrast to the classical closure motion, the smaller C-terminal domain rotates around its center such that the residues at the domain interface move predominantly along the interface. Interestingly, this sliding motion is characteristic not only for the large movement between the open and closed forms but also for a change between different conformations within the open or closed forms. Even domain motions within a crystal, as described by the libration tensor of a TLS refinement, are consistent with this type of motion.

In order to study if the domain motion is required for the catalytic action of the enzyme, two variants with disulfide bridges to link the two domains were engineered, such that the enzyme is trapped in the open (variant 5'-NT-O) and closed (variant 5'-NT-C) conformations [1]. Kinetic analysis demonstrates that 5'-NT-O is inactive and can be activated by reduction of the cystine bridge by DTT [2]. A surprising result of the analysis of 5'-NT-C was that this variant is active in the oxidized state. However, upon reduction of the disulfide linkage, the activity increases significantly for larger substrates, whereas the activity towards the small artificial substrate p-nitrophenyl phosphate (pNPP) even decreases. Interestingly, 5'-NT-C is more active towards pNPP than the wild-type enzyme.

Crystal structure analysis of the designed variants explains the surprising kinetic results. Crystallographic, kinetic, spectroscopic and computational studies together provide first insight into the relationship between protein structure, domain mobility and catalytic function.

[1] R. Schultz-Heienbrok, T. Maier, N. Sträter, *Protein Science*, **13**, 1811-1822 (2004)

[2] R. Schultz-Heienbrok, T. Maier, N. Sträter, *Biochemistry* **44**, 2244-2252 (2005)

Crystal structure of caspase-3/DEVD-chloromethyl ketone complex: implications for substrate recognition and catalysis.

Rajkumar Ganesan, Peer R.E. Mittl, Stjepan Jelakovic, Markus G. Grütter

Biochemisches Institut, Universität Zürich, Winterthurer Strasse 190, 8057 Zürich

Caspases are cysteine proteases involved in the signal transduction of programmed cell death and caspase-3 occupies a central position in this cascade, since it propagates death signals from intrinsic and extrinsic stimuli to downstream targets. The 1.06 Å resolution crystal structure of caspase-3 in complex with DEVD-cmk reveals the structural basis for substrate selectivity in the P4 pocket at atomic resolution. A low-barrier hydrogen bond is formed between the side chain of the aspartic acid at the P4 position of the inhibitor and Asp179 from the N-terminal tail of the symmetry related subunit. Site directed mutagenesis of Asp179 confirmed that this residue is important for substrate recognition. In addition a radiation damage induced rearrangement of the inhibitor methylketone moiety was observed. The reaction product that is generated by the radiation damage resembles a conformation that is similar to the tetrahedral intermediate of the acylation reaction of the protease.

The crystal structure of pyruvate decarboxylase from *Kluyveromyces lactis.* Further arguments for the substrate activation mechanism

S. Kutter[a], M. Spinka[a], S. Relle[a], G. Wille[a], M.S. Weiss[b], G. Hübner[a] and S. König[a]

[a] Institute of Biochemistry, Dept. Biochemistry & Biotechnology, Martin-Luther-University Halle-Wittenberg, Halle (Saale), Germany

[b] European Molecular Biology Laboratory (EMBL c/o DESY), Hamburg Outstation, Germany

koenig@biochemtech.uni-halle.de

We solved the crystal structure of the PDC from *Kluyveromyces lactis* (*Kl*PDC) to 2.26 Å resolution. The asymmetric unit contains one tetramer as a dimer of dimers with one thiamine diposphate bound per subunit in the so-called "V" conformation. The topology of the dimers is identical to the one observed for non-activated and pyruvamide activated PDC from *Saccharomyces cerevisiae* (*Sc*PDC) [1,2]. Even though no activator is present, one half of the *Kl*PDC tetramer is in the closed conformation, very much like the pyruvamide activated *Sc*PDC, [2]. This is in contrast to the non-activated *Sc*PDC showing the open conformation at all four active sites [1]. Small angle X-ray scattering data (SAXS) for *Kl*PDC point to a more compact quaternary solution structure of this species in comparison to *Sc*PDC. Despite the closed conformation of *Kl*PDC two loop regions are flexible and not defined in the final model as in the non-activated *Sc*PDC with its complete open conformation, but are rigid at the closed site of pyruvamide activated *Sc*PDC tetramer. These two loops close over two active sites. A defined conformation of these regions may be a prerequisite for catalysis. Together with kinetic data we conclude that substrate activation of *Kl*PDC is a disorder-order transition of the loop regions 104-115 and 288-302.

[1] P. Arjunan, T. Umland, F. Dyda, S. Swaminathan, W. Furey, M. Sax, B. Farrenkopf, Y. Gao, D. Zhang, and F. Jordan, *J. Mol. Biol*. **256**, 590-600 (1996)

[2]G. Lu, D. Dobritzsch, S. Baumann, G. Schneider, and S. König, *Eur. J. Biochem*. **267**, 861-868 (2000)

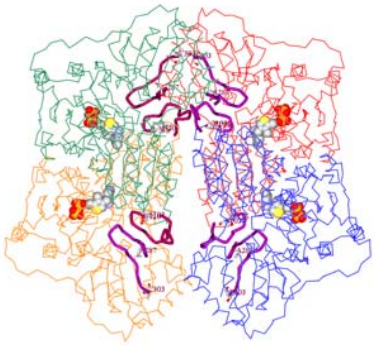


Figure: Crystal structure model of the KlPDC tetramer. Subunits are shown as Cα-trace in different colours, the cofactors in space filling mode, flexible loops as tubes in deep purple, the adjacent residues in ball-and-stick mode.

Crystal structure of the site-specific DNA nickase N.BspD6I

G. Kachalova[a], E. Rogulin[b], R. Artyukh[b], T. Perevyazova[b], L. Zheleznaya[b], N. Matvienko[c] and H.D. Bartunik[a]

[a]Max-Planck Research Unit for Structural Biology, Hamburg, 22607, Germany
[b]Institute of Theoretical and Experimental Biophysics, Poushchino 142290, Russian Federation
[c]Institute of Protein Research, Poushchino 142290, Russian

galina@mpqhdb.desy.de

We solved the crystal structure of the DNA nickase Nb.BspD6I at 1.84 Å resolution. This is the first known 3D structure of a nickase. Site-specific DNA nickases are a recently discovered class of endonucleases that cleave one specific strand of double-stranded DNA. Thus, in contrast to type II restriction endonucleases, nickases are both site- and strand-specific. So far only four naturally occurring nickases have been identified. All of them, including Nb.BspD6I, recognize the DNA sequence 5'-GAGTC-3'/ 5'–GACTC-3' and cleave only top-strand 4 bp downstream of the recognition site. Selective nicking of double-stranded DNA is employed in biological research and diagnostics such as isothermal strand displacement amplification of DNA, site-directed mutagenesis, and preparation of nicked or gapped DNA for studying DNA mismatch repair.

Nb.BspD6I nickase was expressed in a specific *E. coli* strain [1]. The purification and crystallization procedures were described recently [2]. Crystals of the full enzyme with 604 amino acids (70.8 kDa) grew in space group $P2_1$ (cell parameters a=59.5 Å, b=92.6 Å, c=76.3 Å, β=111.8°) with one molecule per asymmetric unit.

Native X-ray diffraction data were measured to 1.84 Å resolution (R-merge 8%; completeness 99.9%) on the beamline BW6/DORIS. The structure was solved on the basis of MAD phasing near the Br K edge. Initial phases extending to 2.5 Å resolution were calculated using Br sites identified with SHELXD/SHELXE [3]. The final set of MAD phases was combined with native amplitudes and used for automatic chain tracing with ARP-wARP [4] at high resolution. Missing amino acid residues were built manually with O [5]. The final model was refined at 1.84 Å resolution with SHELXL-97 to a current R-factor of 20% (R_{free} = 25.4%).

[1] L.A. Zheleznaya, T.A. Perevyazova, D.V. Alzhanova & N.I. Matvienko (2001). *Biochemistry (Moscow)* **66**, 989-993.
[2] G. Kachalova, E. Rogulin, R.I.Artyukh, T.A. Perevyazova, L.A. Zheleznaya , N.I. Matvienko & H.D. Bartunik (2005). Acta Crystallogr. F**61**, 332-334.
[3] G.W. Sheldrick, Göttingen University, SHELXL-97 (1997).
[4] R.J. Morris et al. (2003) Methods Enzymol. **374**, 229-244.
[5] T.A Jones et al. (1991). Acta Crystallogr. A**47**, 110-119.

Crystal structure of the type III secretion chaperone SycT from *Yersinia enterocolitica*

Carina R. Büttner, Dirk W. Heinz, Hartmut H. Niemann

Division of Structural Biology, German Research Centre for Biotechnology, Mascheroder Weg 1, D-38100 Braunschweig, Germany

cbu@gbf.de

Pathogenic *Yersinia* ssp. use the type III secretion (TTS) system to inject cytotoxic effector proteins directly into the mammalian host cell. To be effectively translocated, several of these effectors require transient binding to specific chaperones in the bacterial cytoplasm. SycT is the chaperone of YopT, a 36 kDa cysteine protease that cleaves the C-terminal membrane-anchor of Rho-GTPases of the host organism. The lack of GTPase signaling for actin polymerization leads to disruption of actin stress fibers and impedes the formation of phagocytotic cups contributing to the anti-phagocytotic effect of *Yersinia*.

We determined the crystal structure of 15 kDa SycT from three crystal forms [1]. SycT forms a homodimer with an overall fold similar to other TTS effector chaperones. Two hydrophobic patches involved in effector binding in other TTS effector chaperones are also found in SycT. In the absence of the effector, these patches interact with the hydrophobic C-terminal peptide of the chaperone and are involved in crystal contacts. SycT exhibits distinct differences compared to other TTS chaperones (e.g. SycE): SycT lacks the dimerization α-helix and has an additional β-strand resulting in a more compact shape. This additional β-strand is capable of undergoing a conformational change that might be required for effector binding.



Ribbon diagram of a SycT homodimer

[1] C. R. Büttner, G. R. Cornelis, D. W. Heinz, H. H. Niemann, *Protein Science* **14** (8) , 1993- 2002 (2005).

First structure of a water-producing NADH oxidase

K. Niefind[1], M. Kuzu[2], W. Hummel[2], D. Schomburg[1]

[1]Institut für Biochemie, Universität zu Köln, Zülpicher Straße 47, 50674 Köln
[2]Institut für Molekulare Enzymtechn. der Universität Düsseldorf am Forschungszentr. Jülich, Wilhelm-Johnen-Str., 52426 Jülich

Karsten.Niefind@uni-koeln.de

NADH oxidase (NOX) from *Lactobacillus brevis* is a dimeric flavoenzyme with a molecular mass of 48.8 kDa per subunit. It catalyzes the oxidation of NADH by molecular oxygen to yield NAD^+ and water:

$$2\ NADH + 2\ H^+ + O_2 \xrightarrow{NOX} 2\ NAD^+ + 2H_2O$$

Unlike the majority of FAD-containing oxidases NOX catalyses the simultaneous transfer of four rather than two electrons to oxygen; as a consequence not the aggressive substance hydrogen peroxide (H_2O_2) but water is formed which makes NOX biotechnologically valuable.

To manage the four-electron-transfer NOX requires a second (non-FAD) redox centre since FAD can maximally store two electrons. In fact NOX is homolog to the NADH peroxidase from *Enterococcus faecalis* (42.7 % seq. identity) which uses H_2O_2 rather than O_2 as an electron acceptor and which contains such a second reaction centre in form of a cysteine residue in direct neighbourhood of the FAD flavin system. This cystein can switch to an oxidized state during the reaction, i.e. to a sulfenic acid Cys-S-OH.

NOX also contains such a cysteine residue (Cys42) at a topologically equivalent position suggesting that the NOX reaction passes through a 4-electron state characterized by $FADH_2$ and Cys42-SH. Results from spectroscopic and other biophysical techniques support this concept [1].

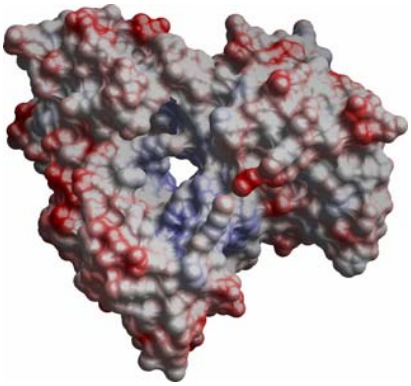


Fig. 1: Surface of a NOX monomer illustrating a hydrophobic channel (blue colour) to the active site. The two substrates (NADH and O2) penetrate this channel from opposite sides.

Its structural rationale will be explained in our contribution on the basis of the NOX X-ray structure [2] (Fig. 1).

[1] T. C. Mallett, D. Parsonage, A. Clairborne, *Biochemistry* **38**, 3000-3011 (1999).
[2] M. Kuzu, K. Niefind, W. Hummel, D. Schomburg, *Acta Cryst.* **F61**, 528-520 (2005).

Crystal structures of glutamyl- and tyrosyl-tRNA synthetases from *Mycobacterium tuberculosis*

L. Shkolnaya, G. Bourenkov, N. Strizhov, H.D. Bartunik
Max-Planck Unit for Structural Molecular Biology c/o DESY, Hamburg, Germany
strizhov@mpghdb.desy.de

We determined crystal structures of glutamyl-tRNA synthetase (GluRS) and tyrosyl-tRNA synthetase (TyrRS) from *M. tuberculosis* (Mt). Aminoacyl-tRNA synthetases (aaRSs) are essential for the viability of the cell in any living organism. They represent potential targets for the development of antimicrobial drugs [1].

The crystal structure of MtGluRS, which we solved by MR at 1.6 Å resolution, is the first 3D structure of a non-discriminating (ND) GluRS. $MtGluRS^{ND}$ is a class I aaRS that is non-discriminating, i.e., it is capable of charging both $tRNA^{Glu}$ and $tRNA^{Gln}$. Surprisingly, the structure of $MtGluRS^{ND}$ is very similar to that of the discriminating (D) GluRS from *Thermus thermophilus* ($TtGluRS^{D}$) [2], despite lack of significant homology in the sequences of $tRNA^{Glu}$ and $tRNA^{Gln}$. The ND specificity of $MtGluRS^{ND}$ might be related to the shape of the anticodon binding pocket between the C-terminal domains 4 and 5, which can accommodate both Glu-type (YUC) and Gln-type (YUG) anticodons.

Tyrosyl-tRNA synthetase (TyrRS) belongs to class I aaRSs with certain features that are characteristic for class II aaRSs (functional dimer, mode of interaction with $tRNA^{Tyr}$). Previously, only fragment structures of homologous TyrRS from a number of species have been solved. We solved the complete structure of MtTyrRS at 3.0 Å resolution by MR using the crystal structure [3] of the N-terminal fragment and the NMR structure [4] of the C-terminal fragment of *B. stearothermophilus* TyrRS as search models. The four copies of MtTyrRS in the unit cell of the triclinic crystals exhibit substantial differences in the orientation of the C-terminal recognition domain. Further studies aiming to an investigation of structural changes upon binding of $tRNA^{Tyr}$ to MtTyrRS are in progress.

Proteins were expressed in *E. coli*, purified by affinity chromatography, and crystallized in the absence of ligands. Diffraction data were recorded at the MPG beamline BW6/DORIS and at ID29/ESRF. The data were processed with the HKL and CCP4 program suites. The structures were solved with MOLREP and refined with REFMAC5. The present studies were carried out in the framework of the XMTB Structural Genomics Consortium.

[1] P. Schimmel, J. Tao, J. Hill, *FASEB J.* **12**, 1599-1609 (1998)
[2] S. Sekine, O. Nureki, A. Shimada, D. G. Vassylyev, S. Yokoyama, *Nat. Struct. Biol.*, **8**, 203-206 (2001)
[3] P. Brick, T.N. Bhat and D.M. Blow, J. Mol. Biol. **208**, 83 (1989)
[4] J.I. Guijarro, A. Pintar, A. Prochnicka-Chalufor, V. Guez, B. Gilquin, H. Bedouelle, M. Delepierre, Structure **10**, 311 (2002)

Crystal structure of a universal stress protein (USP) from *Mycobacterium tuberculosis*

A.Oberschall, G. Bourenkov, N. Strizhov, H.D. Bartunik

Max Planck Unit for Structural Molecular Biology, MPG-ASMB c/o DESY, Hamburg, Germany

bartunik@mpghdb.desy.de

We determined the structure of the universal stress protein Rv2623 from *Mycobacterium tuberculosis* (Mt) at 3.2 Å resolution by single-wavelength anomalous diffraction.
Several genes, including Rv2623, are upregulated when mycobacteria enter a latent state that involves non-replicating persistence or very slow growth in macrophages. Transition to dormancy may be induced by oxygen starvation [1]. Rv2623 belongs to the universal stress protein (USP) family. The protomer consists of two tandem USP domains. Each domain has an α/β fold similar to MJ0577 from *Methanococcus jannaschi* [2] and UspA from *Haemophilus influenzae* [3], and contains one bound Mg^{2+}ATP molecule. The N- and C-terminal USP domains of Rv2623 are related by pseudo-twofold symmetry and form an antiparallel β-sheet at their interface. Dimers are formed by two Rv2623 molecules on the crystallographic twofold axis via a further intermolecular antiparallel β-sheet. The biochemical function of Rv2623 is not known. The fact that Rv2623 binds ATP, similar to MJ0577 [2], suggests that the protein may function as an ATPase or an ATP-dependent molecular switch.
His-tagged native and SeMet-substituted forms of Rv2623 were expressed in *E. coli*, purified using an ÄKTAxpress™ chromatography system, and crystallized in the presence of ATP. The crystals belong to space group $P6_422$, have unit cell parameters a=b=101.8 Å, c=157.8 Å, and contain one molecule in the asymmetric unit. SAD data were collected at 100K on the beamline BW6/DORIS at a wavelength of 0.9791 Å. The structure was solved using SHELXD [4] and SHARP [5]. The present studies were carried out in the framework of the XMTB Structural Genomics Consortium.

[1] I. Rosenkrands et al. (2002). *J Bacteriol.* **184**, 3485.
[2] T. I. Zarembinski et al. (1998). *Proc. Nat. Acad. Sci. USA* **95**, 15189.
[3] M.C. Sousa & D.B. McKay (2001). *Structure* **9**, 1135.
[4] G.M. Sheldrick & T.R. Schneider (2002). *Acta Crystallogr.* D**58**, 1772.
[5] E. de La Fortelle & G. Bricogne (1997). *Meth. Enzymol.* **276**, 472.

Crystal Structure of Galactitol-Dehydrogenase

Y. Carius[a], G.-W. Kohring[b], F. Giffhorn[b] and A. J. Scheidig[a]

[a]Structural Biology, Department of Biophysics, Saarland University, D-66421 Homburg
[b]Applied Microbiology, Department of Biosciences, Saarland University, D-66123 Saarbrücken

bpasch@uniklinik-saarland.de

The galactitol-dehydrogenase is a NAD^+-dependent dehydrogenase, able to use sugar alcohols, secondary alcohols and different sugars as substrates. One of its specific reactions is the oxidation of galactitol to L-tagatose. Here, we present the crystal structure with a resolution of 1.25 Å.

Structural insight into the discrimination of tetracycline derivatives by a new variant of the repressor protein *TetR*

Michael A. Klieber, Oliver Scholz, Peter Gmeiner, Wolfgang Hillen and Yves A. Muller

Lehrstuhl für Biotechnik, Lehrstuhl für Mikrobiologie und Lehrstuhl für Pharmazeutische Chemie , Friedrich-Alexander Universität Erlangen-Nürnberg, Henkestraße 91, D-91052 Erlangen

The prokaryotic repressor protein *TetR* mediates resistance to tetracycline derivatives in bacteria by regulating the expression of an H^+-/tetracycline antiporter. This repression system has proven to be very suitable to control heterologous gene expression, even in eukaryotes. *TetR* satisfies all requirements to an expression system for biotechnological applications because it combines high affinity to its target DNA with specific and sensitive inducability by tetracycline derivatives. To avoid the usage of antibiotics, a triple mutant of the wild type *TetR* protein was produced that responds to the compound 4ddma-atc, but no longer to tetracycline derivates with antibiotic potency [1].
In order to elucidate the structural basis for the selective binding of 4ddma-atc to mutant TetR, the protein was expressed in *E. coli*, purified by ion exchange and size exclusion chromatography and crystallized using the hanging drop method. We collected diffraction data of the crystals in the absence of the ligand and after soaking the crystals with 4ddma-atc.
The two structures were solved using molecular replacement at resolutions of 2.1 and 2.0 Å, respectively. The atomic differences between the two structures clearly show how discrimination between 4ddma-atc and other tetracycline derivatives is achieved.

[1] Henssler E.-M., Scholz O., Lochner S., Gmeiner P. and Hillen W. Structure-Based Design of Tet Repressor To Optimize a New Inducer Specificity, (2004), *Biochemistry*, **43**, 9512-9518.

Peptidoglycan and Pathogenesis: Characterization of a Listerial Autolysin

Maike Bublitz, Dirk Heinz and Wolf-Dieter Schubert

Division of Structural Biology, German Research Centre for Biotechnology (GBF), Mascheroder Weg 1, 38124 Braunschweig, Germany

maike.bublitz@gbf.de

Listeria monocytogenes is an opportunistic food-borne pathogen, and the causative agent of listeriosis in animals and humans. The bacterium expresses numerous virulence-associated proteins, most of which are bound to the cell wall and thus presented on the bacterial surface. These surface proteins allow the intracellular pathogen to cross the intestinal epithelium, the blood-brain- and the placental barrier.

A class of enzymes recently implicated in listerial virulence are the autolysins. These peptidoglycan degrading enzymes are essential to the infection process. At present, the connection of peptidoglycan hydrolysis and host invasion, however, remains unclear.

We have cloned and expressed the soluble domain of autolysin Auto of *L. monocytogenes* lacking the C-terminal cell wall binding domains. Biochemical characterization of this construct indicates that the N-terminal residues of Auto inhibit cell wall hydrolysis whereas the cleaved enzyme is fully active. We have successfully crystallized native and selenomethionine derivatized protein for structure solution by MAD phasing. The structure should allow the regulatory mechanism of this enzyme, crucial both for bacterial viability and pathogenesis, to be elucidated.

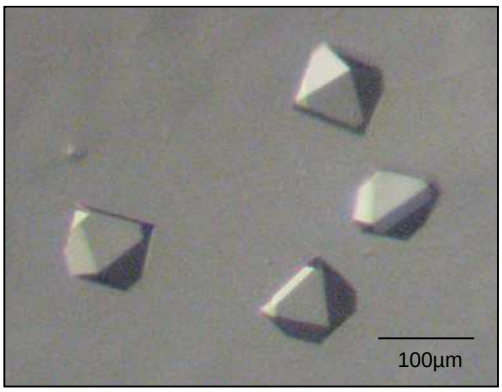


Fig.2: Crystals of Auto 27-243, grown in 24% Ethanol.

Function and Structure of the Molybdenum Cofactor Carrier Protein MCP from *Chlamydomonas rheinhardtii*

K. Fischer[1,2], A. Llamas[1,3], M. Tejada Jimenez[3], R.R. Mendel[1], E. Fernandez[3], and G. Schwarz[2]

[1]Institute of Plant Biology, Technical University Braunschweig, Spielmannstrasse 7, 38106 Braunschweig, Germany
[2]Insitute of Biochemistry, University Cologne, Otto-Fischer-Str. 12-14, 50674 Köln, Germany
[3]Departamento de Bioquímica y Biología Molecular, Universidad de Córdoba, Campus de Rabanales, Edificio Severo Ochoa, Córdoba 14071, Spain

gschwarz@uni-koeln.de

The molybdenum cofactor (Moco) forms the active center in all eukaryotic Mo enzymes including sulfite oxidase and nitrate reductase which are vital for mammals and plants, respectively. Starting from GTP, Moco is synthesized by a multi step pathway yielding molybdopterin as last intermediate prior to Mo insertion. The mechanism of transfer, storage, and insertion of Moco into the appropriate apo-enzyme is poorly understood. In Chlamydomonas rheinhardtii a Moco carrier protein (MCP) has been identified and characterized recently. [1,2] Here we show biochemical evidence that MCP binds Moco as well as the tungstate-substituted form of the cofactor with high affinity, while metal-free molybdopterin is not bound. MCP protects Moco and the tungsten-substituted cofactor from oxidation with t1/2 of 24 and 96 h, respectively. We have determined the crystal structure of MCP at 1.6 Å resolution using seleno-methionated and native protein. MCP forms a symmetrical tetramer composed of dimers of dimers, the monomer has a globular alpha structure with a central parallel β-sheet surrounded by five α-helices. MCP shows structural homology to a plant lysine-decarboxylase-like protein with unknown function and to pteridine reductases. Based on conserved surface residues, charge distribution and shape a prominent surface depression has been proposed as Moco-binding site. Structure-guided mutagenesis coupled with ligand -binding studies confirmed Moco binding to this depression.

[1] C.P. Witte, M.I. Igeño, R.R. Mendel, G. Schwarz, E. Fernandez *FEBS Letters*. **431**, 205-209 (1998).
[2] F.S. Ataya, C.P. Witte, A. Galván, M.I. Igeño, E. Fernandez *JBC*. **278 (13)**, 10885-10890 (2003).

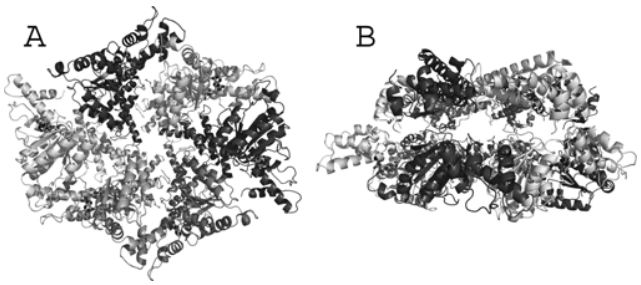
The molecular architecture of the metalloprotease FtsH

Christoph Bieniossek[a], Thomas Schalch[b], Mario Bumann[a], Markus Meister[a], Reto Meier[a] and Ulrich Baumann[a]

[a] Departement für Chemie und Biochemie, Universität Bern, Freiestrasse 3, CH-3012 Bern, Switzerland.
[b] Institute of Molecular Biology and Biophysics, Swiss Federal Institute of Technology Zürich (ETH), Hoenggerberg, HPK Building, CH-8093 Zurich, Switzerland

ulrich.baumann@ibc.unibe.ch

ATP-dependent proteases play crucial roles in protein quality control and regulation ([1] and [2]).The integral membrane protease FtsH belongs to this group of proteins and is universally conserved in bacteria [3]. Orthologs exist in chloroplasts and mitochondria, where in humans the loss of a close FtsH-homolog causes a form of spastic paraplegia [4]. FtsH plays a crucial role in quality control by degrading unneeded or damaged membrane proteins, but it targets also soluble signaling factors like σ^{32} and λ-CII [3].



The hexameric structure of FtsH
A. *Top view approximately down the crystallographic twofold axis from the supposed membrane side onto the AAA ring.*
B. *Side view, the AAA ring is on the bottom, the protease ring on the top.*

We present the crystal structure of a soluble FtsH construct which is functional in caseinolytic and ATPase assays. The molecular architecture of this hexameric molecule consists of two rings where the protease domains possess a novel all-helical fold and form a flat hexagon which is covered by a toroid built by the AAA domains. The active site of the protease classifies FtsH as an Asp-zincin, contrary to a previous report [5]. The different symmetries of protease and AAA rings suggest a possible translocation mechanism of the target polypeptide chain into the interior of the molecule where the proteolytic sites are located.

[1] Sauer, R. T., Bolon, D. N., Burton, B. M., Burton, R. E., Flynn, J. M., Grant, R. A., Hersch, G. L., Joshi, S. A., Kenniston, J. A., Levchenko, I., Neher, S. B., Oakes, E. S., Siddiqui, S. M., Wah, D. A. & Baker, T. A. (2004) *Cell* **119,** 9-18.
[2] Groll, M., Bochtler, M., Brandstetter, H., Clausen, T. & Huber, R. (2005) *Chembiochem* **6,** 222-56.
[3] Ito, K. & Akiyama, Y. (2005) *Annu Rev Microbiol* **59,** 211-31.
[4] Nolden, M., Ehses, S., Koppen, M., Bernacchia, A., Rugarli, E. I. & Langer, T. (2005) *Cell* **123,** 277-89.
[5] Saikawa, N., Ito, K. & Akiyama, Y. (2002) *Biochemistry* **41,** 1861-8.

The High Resolution Structure of DapC (Rv0858c) from *M. tuberculosis*

S. Weyand[1)], G. Kefala[1,2)] & M. S. Weiss[1,*)]

[1)] EMBL Hamburg Outstation, c/o DESY, Notkestr. 85, D-22603 Hamburg, Germany.
[2)] present address: Salk Institute, 10010 N. Torrey Pines Road, La Jolla, CA 92037, USA

[*)] *msweiss@embl-hamburg.de*

In the past few years, the enzymes of the lysine biosynthetic pathway have drawn considerable attention as potential targets for new antibacterial drugs and herbicides [1]. In both plants and bacteria, the lysine biosynthetic pathway starts from L-aspartate and leads to L-lysine in nine enzymatically catalyzed steps. The sixth step in this pathway is carried out by the enzyme N-succinyldiaminopimelate aminotransferase (DAP-AT, DapC, EC 2.6.1.17), which transfers an amino group from L-glutamate to N-succinyl-2-L-amino-6-oxoheptanedioate (N-succinyl-2-L-amino-6-ketopimelate) in a PLP-dependent reaction yielding as products N-succinyl-L-2,6-diaminoheptanedioate (N-succinyl-diaminopimelate) and 2-oxoglutarate [2]. The reaction proceeds via the formation of a Schiff Base between the substrate and the cofactor of the enzyme.

Rv0858c has been cloned, heterologously expressed in *E. coli*, purified and crystallized in two related crystal forms. High-resolution data were collected from one crystal, processed to 2.0 Å and reduced in the space group $P222_1$. The cell dimensions and the molecular weight of the molecule point to the presence of two protein monomers per asymmetric unit. The structure was then solved by molecular replacement and refined to R = 16.5% and Rfree = 21.6%.

The overall structure is that of a homodimer of C_2-symmetry, with an S-shaped structure of the dimer, typical for a class I PLP-binding protein. Each monomer can be subdivided into 3 domains. The second domain, also called central domain, contains a central 7-stranded β-sheet, which is also where the active site is located. The active site itself could be identified by the covalent adduct of the cofactor PLP bound to Lys232. Further, glycerol molecules from the cryo-buffer are found to bind tightly to the active sites. These binding sites may indicate the binding mode of the substrates. Further analysis of this is currently in progress.

[1] Hutton, C. A., Southwood, T. J. & Turner, J. J. (2003). *Mini Rev. Med. Chem.* **3**, 115-127.
[2] Peterkofsky, B. & Gilvarg, C. (1961). *J. Biol. Chem.* **236**, 1432-1438.

Crystal structure of 6-hydroxy-D-nicotine oxidase from *Arthrobacter nicotinovorans*

Jochen W. A. Koetter & Georg E. Schulz

Institut für Organische Chemie und Biochemie, Albert-Ludwigs-Universität, Albertstr. 21, 79104 Freiburg im Breisgau , Germany.

georg.schulz@ocbc.uni-freiburg.de

Nicotine from tobacco plants is the only carbon and nitrogen source for the soil bacterium *Arthrobacter nicotinovorans* and is degraded along a single pathway [1]. The crystal structure of 6-hydroxy-D-nicotine oxidase (EC 1.5.3.6), the second enzyme of this pathway, was solved by X-ray diffraction analysis in three crystal forms at resolutions up to 1.9 Å.

The enzyme is monomeric in solution and also in the mother liquor but formed disulfide-linked dimers in all crystals. It belongs to the *p*-cresol methylhydroxylase – vanillyl-alcohol oxidase family and contains an FAD covalently bound to the polypeptide. The covalent bond of this enzyme was the first for which a purely autocatalytic formation had been shown [2]. In contrast to previous reports, the bond does not involve Nε2 (N3) of His72 but the Nδ1 (N1) atom. The geometry of this reaction is proposed and the autoflavinylation is discussed in the light of homologous structures.

The enzyme is specific for 6-hydroxy-D-nicotine and is inhibited by the L-enantiomer [3]. This observation was verified by modeling enzyme-substrate and -inhibitor complexes which also showed the geometry of the catalyzed reaction. The binding models indicated that the deprotonation of the substrate rather than the hydride transfer is the specificity-determining step. The functionally closely related 6-hydroxy-L-nicotine oxidase processing the L-enantiomer is sequence-related to the greater glutathione reductase family with quite a different chainfold. A model of this 'sister enzyme' derived from known homologous structures suggests that the reported L-substrate specificity and D-enantiomer inhibition are also determined by the location of the deprotonating base.

[1] B. Vickers, *Biocatalysis/ Biodegradation Database*, The University of Minnesota (2004). http://umbbd.ahc.umn.edu/nic/nic_map.html
[2] R. Brandsch, V. Bichler, *J. Biol. Chem.* **266**, 19056-19062 (1991).
[3] K. Decker, V. D. Dai, *Eur. J. Biochem.* **3**, 132-138 (1967).

Structure of ethylbenzene dehydrogenase: insights into anaerobic hydrocarbon degradation

D. P. Kloer[a], C. Hagel[b], J. Heider[b], G. E. Schulz[a]

[a] Institut für Organische Chemie und Biochemie, Albertstraße 21, 79104 Freiburg im Breisgau, Germany
[b] Fachbereich Biologie, Institut für Mikrobiologie und Genetik, Schnittspahnstr. 10, 64287 Darmstadt, Germany

georg.schulz@ocbc.uni-freiburg.de

The denitrifying bacterium *Aromatoleum aromaticum* EbN1 is able to degrade the aromatic hydrocarbon ethylbenzene under anoxic conditions. The initial reaction in this pathway is the hydroxylation of ethylbenzene to (*S*)-1-phenylethanol, which is catalyzed by a periplasmic enzyme called ethylbenzene dehydrogenase (EBDH). It is the only known enzyme with the ability to catalyze the oxidation of a non-activated hydrocarbon without the use of molecular oxygen as cosubstrate [1].

EBDH belongs to the DMSO reductase family of molybdopterin-containing enzymes and consists of three subunits in an αβγ arrangement. The crystal structure was solved using a combination of SAD and MR methods, and reveals an extended electron transport chain through all three subunits, involving five iron-sulphur clusters, a molybdopterin moiety and a heme *b* cofactor. Both the Mo and the heme sites are highly unusual, and provide structural insight into the redox chemistry of the enzyme. The active site is located at the bottom of a deep hydrophobic pocket and well suited to accommodate aromatic hydrocarbon substrates. A model for substrate binding is presented that provides insight into the observed substrate specificity.

[1] O. Kniemeyer, J. Heider, *J. Biol. Chem.* **276**, 21381-21386 (2001).

The structure of high-salt peridinin-chlorophyll-protein from *A.carterae* shows a modified pigment arrangement as compared to the major allele of peridin-chlorophyll-proteins

Schulte, T.[†], Wrench, P.M.[#], Sharples, S.P.[#], Hiller, R.G.[#], Hofmann, E.[†]

† Proteinkristallographie, LS Biophysik, Ruhr-Universität Bochum, ND04/316, 44780 Bochum, Germany
# School of Biochemical Sciences, Maquarie University, NSW 2109, Australia

Peridinin-chlorophyll *a*-proteins (PCPs) allow dinoflagellates (a form of eucaryotic algae) to efficiently use carotenoids for light harvesting [1,2]. So far the structure of the main form of PCP (MFPCP) from *A.carterae* has been solved at a resolution of 2Å [3]. The clustering of the pigment molecules inside the protein cage is the basis of the very efficient energy transfer between the carotenoids and chlorophyll. To further test and refine the resulting theoretical models for the underlying processes we have to compare the pigment arrangement within different types of PCPs with the concurrent changes in spectroscopic. Therefore we try to solve the structures of several different forms of PCPs.

Here we present the 2.1Å X-ray structure of the high-salt peridinin-chlorophyll *a*-protein (HSPCP) from *A.carterae*, solved by MR using a model based on the M-monomer of MFPCP (PDB: 2C9E, structure on hold).
The protein structure of HSPCP shows high homology (SSM superimpose: RMSD Ca-Ca of 1,89 Å) to the main form. Major conformational differences between both are in regions involved in trimerization in the MFPCP structure. In the main form two additional peridinins are probably not directly involved in energy transfer to chlorophyll [4], but play a structural role in trimerization. Therefore we propose that HSPCP is a monomeric protein.

Differences in the pigment arrangement of both forms will be discussed.

[1] Sharples FP, Wrench PM, Ou K, Hiller RG. (1996)
Two distinct forms of the peridinin-chlorophyll *a*-protein from *Amphidinium carterae*; Biochim Biophys Acta 1276, 117-23
[2] R.G.Hiller, L.G.Crossley, P.M.Wrench, N.Santucci, E.Hofmann (2001)
The 15kDa forms of the apo-peridinin-chlorophyll *a* protein (PCP) show high identity with the apo-32kDa PCP forms, and have similar N-terminal leaders and gene arrangements; Mol.Genet.Genomics 266, 254-259
[3] E.Hofmann, P.M.Wrench, F.P.Sharples, R.G.Hiller, W.Welte, K.Diederichs (1996)
Structural Basis of Light Harvesting by Carotenoids: Peridinin-Chlorophyll-Protein from *Amphidinium carterae*; Science 272, 1788-1791
[4] Damjanovic, A.; Ritz, T. & Schulten, K. (2000)
Excitation transfer in the peridinin-chlorophyll-protein of *Amphidinium carterae*; Biophys J,, 79, 1695–705

Determination of the Oligomeric Structure of the 2-Oxoglutarate Dependent Dioxygenase RdpA by X-ray Crystallography and Small Angle X-ray Scattering

J. Krauße[a], A. Westendorf[b], R. H. Müller[b], N. Sträter[a]

[a]Universität Leipzig, BBZ, Deutscher Platz 5, D-04103 Leipzig
[b]Umweltforschungszentrum Leipzig Halle, Abt. Umweltmikrobiologie, Permoserstr. 15, 04318 Leipzig

krausze@bbz.uni-leipzig.de

The Fe(II)-dependent enzyme RdpA was originally isolated from the soil bacterium *Delftia acidovorans* MC1 which is capable of using chlorinated phenoxyalkanoates as sole carbon source [1]. RdpA catalyzes the enantiospecific etherolytic cleavage of R-(2,4-dichlorophenoxy)propionate (Rdp), which is the first step in a phenoxyalkanoate-degradative pathway [2]. The crystal structure of RdpA is of special interest to analyze its stereospecific substrate recognition in comparison to a homologous enzyme (SdpA) which catalyzes the decomposition of S-(2,4-dichlorophenoxy)propionate (Sdp) exclusively. Such knowledge would possibly allow the design of new specific catalysts.

RdpA was recombinantly produced in *E. coli* and purified to homogeneity in a one-step process. Crystallization conditions were found using a factorial screen and further optimized to obtain crystals suitable for X-ray diffraction experiments. Data were collected at BESSY. The data set was analyzed using the HKL-software package. A MOLREP self-rotation function was calculated. AMORE was used for solving the phase problem. To determine the oligomeric state of RdpA small angle X-ray scattering (SAXS) experiments were carried out at DESY. SAXS data were reduced and processed by using PRIMUS and further analyzed by using CRYSOL. An *ab initio* structure of RdpA was calculated using GASBOR.

Crystals of RdpA containing Fe(II) and the co-substrate 2-oxoglutarate grew in Tris-HCl buffer (pH 7.2) in presence of 12 % PEG3350. They show anisotropic diffraction up to 2.8 Å and belong to space group $C222_1$. The self-rotation function reveals the existence of non-crystallographic two- and fourfold axis. SAXS data confirm a tetrameric state of RdpA in solution.

[1] Westendorf, A.; Benndorf, D.; Müller, R.H.; Babel, W. Microbiol. Res. **157**, 317-322 (2002)
[2] Westendorf, A.; Müller, R. H.; Babel, W. Acta Biotechnol. **23**, 3-17 (2003)

Crystal structure of pyruvate decarboxylase from *Kluyveromyces lactis*. Implications for the substrate activation mechanism

S. Kutter[a], G. Wille[a], S. Relle[a], M. S. Weiss[b], G. Hübner[a] and S. König[a]

[a]Institute of Biochemistry, Dept. Biochemistry & Biotechnology, Martin-Luther-University Halle-Wittenberg, Kurt-Mothes-Str. 3, 06120 Halle (Saale), Germany
[b]European Molecular Biology Laboratory Outstation, c/o DESY, Notkestr. 85, 22603 Hamburg, Germany

koenig@biochemtech.uni-halle.de

The crystal structure of pyruvate decarboxylase from *Kluyveromyces lactis* (*Kl*PDC) has been determined to 2.26 Å resolution. The enzyme is part of the ethanolic fermentation pathway in yeast and catalyses the decarboxylation of pyruvate to acetaldehyde. Catalytic activity of *Kl*PDC is induced by its substrate. This allosteric behaviour is best described as substrate activation and well known for a number of yeast and plant pyruvate decarboxylases. Binding of the regulatory substrate causes a protein isomerisation leading to a catalytically active enzyme conformation. The asymmetric unit of the monoclinic unit cell (space group $P2_1$) contains one homotetramer as a dimer of dimers. The topology of the dimers is identical to that observed for non-activated and pyruvamide activated pyruvate decarboxylase from *Saccharomyces cerevisiae* (*Sc*PDC), respectively [1,2]. The same is true for the monomers. As in all other thiamine diphosphophate dependent enzymes analysed so far, the cofactor is bound in the so-called V-conformation at the interface between two subunits. Although no pyruvamide, an activating substrate surrogate, was present during crystallisation, two of the four active sites of the *Kl*PDC tetramer are found in a closed conformation, as it is the case for the pyruvamide activated *Sc*PDC structure. However, the loop regions 104-115 and 288-302, which have a clearly defined structure at the closed side of the tetramer of pyruvamide activated *Sc*PDC, are disordered in the *Kl*PDC, like in nonactivated *Sc*PDC. Even though the tetramer conformations of both PDC species, *Sc*PDC and *Kl*PDC, are different in the absence of activating agents, their substrate activation kinetics are similar. This implies equilibrium between an open and a half-side closed conformation of yeast PDC tetramers. According to the results presented here, the complete open conformation is favoured for *Sc*PDC. The steady position of *Kl*PDC is mainly the half-side closed conformation. Consequently, structuring of the flexible loop regions 104-115 and 288-302 seems to be the isomerisation step of *Kl*PDC during the substrate activation process.

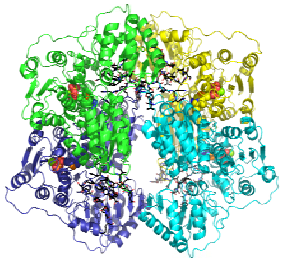


Figure
Ribbon presentation of the crystal structure model of the KlPDC tetramer. Subunits are shown in different colours and the cofactors thiamine diphosphate and magnesium ions in space filling mode. The flexible loops with poor electron density are presented in stick mode in black.

[1] P. Arjunan, T. Umland, F. Dyda, S. Swaminathan, W. Furey, M. Sax, B. Farrenkopf, Y. Gao, D. Zhang, F. Jordan, *J. Mol. Biol.* **256**, 590-600 (1996).
[2] G. Lu, D. Dobritzsch, S. König, G. Schneider, *FEBS Lett.* **403**, 249-253 (1997).

Improving data quality – the role of data collection strategy

Anita Coetzee[a], Bram Schierbeek[a], Frank van Meurs[a], Gregor Witte[b], Ute Curth[b], Dietmar J. Manstein[b], Roman Fedorov[b]
[a] Bruker AXS B.V. Delft, The Netherlands,
[b]Institute for Biophysical Chemistry, Hannover Medical School, Hannover, Germany.

E-mail: frank.vanmeurs@bruker-axs.nl

In order to obtain the best possible results for structure solution and refinement, it is imperative to collect the best quality data from a given crystal. This generally means attempting to measure the highest possible resolution data, often requiring measurements to be carried out at high brilliancy sources, such as synchrotron facilities. With recent advances in microfocus X-ray sources, such as the MICROSTAR, more brilliant sources are available to evaluate very small crystals in-house. Combining these sources with the latest developments in graded multilayer optics can result in excellent data being measured at home. Using a kappa-goniostat in combination with sophisticated data collection strategy software can ensure that a highly redundant, complete dataset is measured up to the diffraction limit of the crystal. This combination of high resolution, completeness and redundancy can improve the data quality significantly. In this study we will show examples of how data quality can be improved. It was possible to trace more residues in a dimeric single-stranded DNA binding protein, by collecting redundant datasets using the strategy program COSMO [1] in combination with the kappa goniometer on the X8 PROTEUM.

[1] COSMO, Data collection strategy program, Bruker AXS

Comparison of hen egg-white lysozyme in 6 different packings

C. Brinkmann[a], M. S. Weiss[b] and E. Weckert[a]

[a]HASYLAB/DESY, D-22607 Hamburg
[b]EMBL Hamburg Outstation, D-22607 Hamburg

christian.brinkmann@desy.de

The influence of different packings of a protein molecule in a crystal on the detailed conformation of the protein, its flexibility and radiation damage was investigated. For this purpose hen egg-white lysozyme (HEWL) was crystallized in the triclinic, monoclinic, orthorhombic and tetragonal modification and the structure was refined up to 1 Å resolution. Additionally, the three-dimensional structure of HEWL in a hexagonal and a novel trigonal crystal form has been solved and refined to 1.46 Å and 3.0 Å, respectively [1,2].

The hexagonal crystals belong to the space group $P6_122$ with unit cell dimensions a=b=85.64 Å and c=67.93 Å. A total of 1 lysozyme molecule, 5 sodium ions, 16 nitrate ions and 165 water molecules were located in the asymmetric unit. The symmetry of the trigonal modification can be described by the space group $P3_121$ with a=b=118.7 Å and c=111.8 Å. A total of 3 lysozyme molecules, 23 cobalt ions and 46 chloride ions could be located in the asymmetric unit.

In Table 1 the water content and the average B-values of each modification are listed.

	water content %	<B-value> Å^2
triclinic	28	12.6
monoclinic A, B	30	13.3, 13.7
orthorhombic	37	12.3
tetragonal	40	13.8
hexagonal	51	26.7
trigonal A,B,C	77	104.7, 107.7, 120.6

Table 1: Water content and B-value of all lysozyme modifications, measured at 10K (trigonal measured at 110K).

Obviously, a higher water content yields to an increased disorder indicating a higher flexibility of the protein. The course of the B-values along the main-chain depends strongly on the crystal packing and crystal contacts, respectively, but the residues 45-50, which are in-between two β-strands and residues 68-73, which are involves in a loop between an α-helix and a β-strand and residues 98-104, which form a loop connecting two α-helices reveal high B-values in all modifications. Distinctive differences of the position of main-chain atoms in the lysozyme molecule of the hexagonal and trigonal modification are related to these highly flexible regions.

[1] C. Brinkmann, M. S. Weiss, E. Weckert, *Acta Cryst. D, submitted.*
[2] C. Brinkmann, M. S. Weiss, E. Weckert, *in preparation*

The BESSY PX Beamlines: Current operational status and development plans

Uwe Mueller[1], Martin Fieber-Erdmann[2], Martin Fuchs[2], Ronald Förster[2] & Wolfgang Eberhardt[1]
[1]BESSY GmbH, Albert-Einstein-Str. 15, 12489-Berlin, Germany
[2]FU-Berlin, Institut für Kristallographie, Takustr.6, 14195-Berlin, Germany

email: umue@bessy.de

Since 2002, the Berlin third generation electron storage ring BESSY and the Freie Universität Berlin operate two tuneable energy macromolecular X-ray diffraction beamlines [1]. These beamlines are optimized for the delivery of a brilliant X-ray beam over an energy range between 5.5-14.5 keV. So far, the successful operation of this installation led to 63 PDB entries from experimental beam time of over 50 international user groups. Prominent examples among those are novel membrane protein structures like the *Anabaena* Sensory Rhodopsin [2], Ca^{2+}-ATPase of the sarco(endo)plasmic reticulum [3] and a variety of medically important protein structures like the ADP-ribosylating toxin in complex to its intracellular substrate [4] and the molybdopterin-bound Cnx1G domain [5] have been successfully determined at BESSY.
Within the next 24 months we plan to perform a major upgrade of the experimental environment of BL14.1 and 14.2, which will imply the completely installation of new X-ray detectors, new cryogenic systems, new beam diagnostics and a complete new experimental table with sample changer robotics for BL14.1.
With these continuous upgrades, we will extend over the course of the coming years our experimental environment, to be used by both the national and international user community.

[1] Heinemann, U.; Büssow, C.; Mueller, U. & Umbach, P., 2003, Acc. Chem. Res., 36, 157-163

[2] Vogeley, L., Sineshchekov, O. A., Trivedi, V. D., Sasaki, J., Spudich, J. L. and Luecke, H. 2004, Science, 306, (5700), 1390-1393

[3] Sorensen, T. L., Moller, J. V. and Nissen, P., 2004, Science, 304, (5677), 1672-1675

[4] Jorgensen R, Merrill A, Yates S, Marquez V, Schwan A, Boesen T, Andersen G, 2005 Nature, 436, (7053), 979-84

[5] Kuper, J., Llamas, A., Hecht, H. J., Mendel, R. R. and Schwarz, G., 2004 Nature, 430, (7001), 803-806

Reduction of radiation damage with X-ray data collection at 15K: A systematic study

A. Meents[a], A. Wagner[b], R. Schneider[a], C. Pradervand[a], E. Pohl[a], and C. Schulze-Briese[a]

[a]Paul Scherrer Institut, Swiss Light Source, 5232 Villigen, Switzerland
[b]Diamond Light Source Ltd., Chilton, Didcot, OX11 0DE, United Kingdom.

alke.meents@psi.ch

X-ray data collection of biological macromolecules at cryogenic temperatures around 100K reduces radiation damage by a factor of around 70 compared to room temperature measurements [1]. Lower temperatures are supposed to further reduce radiation damage and thereby allowing more data being collected from one crystal. However only a few but no systematic studies have been undertaken so far [2].

In the present study we collected altogether 52 datasets of cubic Holo-Ferritin and cubic Insulin crystals – half of them at 15K and half of them at 90K. For the 15K experiments an open flow cryostat from Oxford Diffraction was used. All experiments were performed at beamline X10SA of the Swiss Light Source using an X-ray energy of 13.5 keV. The photon flux was 1.8 x 10^{12} ph/s/mm^2 . The X-ray beam was defocused to a size of 200 x 200 µm to bath all crystals in the beam. For Insulin data sets an oscillation angle of 1° and for Ferritin 0.5° per image were chosen, respectively. From the Insulin crystals 360 images and from the Ferritin crystals 270 images each with an exposure time of 1s were taken thus yielding a total dose of 2.7 x 10^7 Gy for Insulin and 1.1 x 10^8 for Ferritin crystals, respectively.

Data were processed using the XDS package. To follow the X-ray induced damage in the crystals all data were processed in 30º wedges resulting in 12 independently processed data sets for every Insulin- and 9 data sets for every Ferritin crystal. Different crystal quality factors, like the I/s(I)-ratio, the completeness, R-merge values, the resolution limit, the B-factors derived from Wilson plots, and the crystal mosaicity were determined for each of this datasets.

The results of this detailed analysis will be presented. Additionally potential applications and problems of 15K data collections in macromolecular crystallography will be discussed.

[1] Blake, C .C .F. & Phillips, D. C. (1962). International Atomic Energy Agency Symposium, Brno, Czechoslovakia. 2-6 July 1962. Vienna: IAEA. 183-191.

[2] Hanson, B. L., Harp, J. M., Kirschbaum, K., Schall, C. A., DeWitt, K., Howard, A., Pinkerton, A. A., and Bunick, G.J. (2002). J. Synchr. Rad. 9, 375-381

Computational studies of radiation damage in protein crystals

M. Zehnder, I. Vartaniants and E. Weckert

HASYLAB at DESY, Notkestrasse 85, 22607 Hamburg

Melanie.Zehnder@desy.de

Radiation damage limits the achievable resolution and data quality received from protein crystals in X-ray structure analysis. For a better quantitative understanding the damage produced by inelastic interaction of photons in the crystal is studied. Inelastic scattering of photons and the produced electrons are investigated by a Monte - Carlo approach.

Two types of inelastic interactions are possible, photoelectric effect and Compton scattering. For small energies up to 30keV the photoelectric effect is dominant. For higher X-ray energies Compton scattering becomes dominant. The photo electron carries nearly all the energy of the incoming photon, which is absorbed in the crystal. In most cases a low energetic Auger electron is created afterwards. For Compton scattering an outer shell interaction takes place and most of the energy is carried out from the crystal by the high-energetic photon. Typically the Compton electron has a much lower energy comparing to that of the photo electron. Electrons produce a higher damage comparing to photons due to a higher inelastic cross section. The Monte Carlo approach simulates the very early stages of the damage (first few picoseconds). In the simulation programme the ionization and excitation of ions are simulated, but no bond braking or recombination is studied.

Different energies (from the keV range up to 100 keV) and crystal sizes (from the nanometer scale up to hundred micrometer scale) were studied by this approach. The investigations were done to explore the best ratio between diffracted intensity and damage produced for the given chemical composition. It is evaluated from the number of ions produced by the incoming photon and the subsequent cascade. This value can be calculated either per inelastic photon or per elastic photon. The simulation gives also information on the spatial distribution, the number of excited atoms in the crystal and the time of interaction.

How to avoid premature decay of your macromolecular crystal - a chemist's approach to combat physical reality.

B. Kauffmann, M. S. Weiss, V. S. Lamzin & A. Schmidt
EMBL Hamburg c/o DESY, Notkestr. 85, D-22603 Hamburg, Germany

andrea@embl-hamburg.de

Radiation damage to biological samples is currently the major limiting factor in macromolecular X-ray crystallography, since it severely and irreversibly affects the quality of the data which can be obtained from a diffraction experiment [1]. However, radiation damage can effectively be reduced by utilizing the potential of certain small molecule compounds to take up electrons and free radicals, so-called scavengers [2]. We investigated the use of three different radical and electron scavenging molecules (nicotinic acid, oxidized glutathione and DTNB) which were selected for their size (< 600 g/mol), their chemical properties (e.g. presence of aromatic systems, disulphide bridges) and their solubility to reduce the damage to the macromolecular component of the crystals. We collected 1800 images (5 x 360˚) on each of three different protein crystal systems at our EMBL Hamburg beamlines. The total dose corresponded to ~20% of the Henderson limit. As an indicator for radiation damage, an R_d-plot [3] was computed for each data set series. A positive slope in the linear fit to the data indicated presence of radiation damage. The value of the slope was used as a measure for the extent of radiation damage. Moreover, in order to investigate the radiation damage at the structural level, difference electron density maps were calculated based on the Fourier coefficients $F_{obs,end} - F_{obs,start}$ and the phases $\alpha_{calc,start}$, where the identifier *start* stands for the first data set in each series and the identifier *end* for the last one. These maps correlated well with the R_d plots. In favorable cases, the lifetime of the crystals in the X-ray beam can be more than double. Nicotinic acid and DTNB appeared to be the best scavengers in this study with the highest protection level. The scavenger quick-soaking approach has the potential to yield diffraction data of superior quality and hence to increase the amount of structural information obtainable from one single crystal. It can also be envisioned that structure determination will become easier and refined structures of significantly higher quality will become available.

[1] Weik *et al.* (2000). *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* **97**, 623-628.
[2] Murray & Garman (2002). *J Synchr. Rad.*, **9**, 347-54.
[3] Diederichs (2006). *Acta Cryst.* **D62**, 96-101

High-Throughput Crystallization at the EMBL-Hamburg

J. Müller-Dieckmann

EMBL-Hamburg, Notkestr. 85, 22603 Hamburg, Germany

jochenmd@embl-hamburg.de

Despite numerous improvements in X-ray crystallographic methodology, it is still a comparatively slow technique. Current bottlenecks lie in the necessity to obtain relatively large amounts of chemically and structurally homogenous sample and to crystallize it, subsequently. Since neither the ability to crystallise nor specific crystallization conditions for biological macromolecules can be predicted, a large number of different molecular constructs have to be scrutinized with respect to a large number of different crystallization solutions in order to identify appropriate crystallization conditions. As a consequence, the process of crystallization has been heavily automated.

The EMBL-Hamburg Outstation has established Europe's largest high-throughput crystallization facility that will be open to the general user community in early 2006. The facility has the capacity to generate 10,000 crystallization experiments in an 8h shift and to store and image 1,000,000 experiments. During comprehensive validation in 2005, more than 75 users have submitted over 400 samples. This has resulted in more than 3,000 crystallization plates (~300,000 experiments) over the past 8 months period. The platform consists of two highly integrated modules, one managing all liquid handling procedures and the other plate storage and imaging. The liquid handling module is based around a pipetting robot, whose software controls all peripheral devices and a crystallization robot. Both modules are linked for data exchange in order to provide a comprehensive and user friendly output.

The EU BioXhit test crystal project

I. Dix[a] and G.M. Sheldrick[a]

[a]Lehrstuhl für Strukturchemie der Georg-August-Universität, Tammannstraße 4, D-37077 Göttingen.

gsheldr@shelx.uni-ac.gwdg.de

High throughput data collection is appreciably improving the efficiency of macromolecular X-ray data collection at synchrotron beamlines, but also enables *high throughput garbage collection* if there is a problem with the beamline. This waste of valuable beamtime and incineration of irreplacable crystals in vain can be avoided if the first crystal in the autochanger dewar is a test crystal with reproducible diffraction properties that can be evaluated quickly.

The cubic form of bovine insulin (space group $I2_13$) proved to be a good first choice for a test crystal; the crystals can be grown and frozen reproducibly and the high symmtery enables highly redundant data to be collected in a short scan about a single axis. However the crystals have to be stored at 100K and, as with all proteins, the solvent content and thus cell dimensions could vary. BioXhit partner EMBL-Hamburg is investigating the use of chemical crosslinking to improve the stability and storage of tetragonal HEW lysozyme test crystals. We have also produced software that is currently being tested by other BioXhit partners for making a rapid assessment of the test crystal data quality using data processed by MOSFLM[1], XDS[2] and HKL2000[3].

Since there is an additional need to verify the operation of MAD beamlines, in particular those used for phasing of selenomethionine derivatives, we searched the Cambridge Structural Database [4] for suitable candidate test crystals. After some false leads we have found an organoselenium compound that crystallizes in the suitable space group $P4_12_12$ and has four selenium atoms in general positions in the asymmetric unit. We have improved the chemical synthesis using organolithium reagents to obtain gram quantities of the pure compound in high yields; large equidimensional red crystals grow in a few minutes. The crystals diffract strongly and with in-house data (Bruker SMART6000) the conventional R-factor is well under 2%; they are stable in air at room temperature and a crystal survived recycling 250 times between 100K and 293K with no apparent change in diffraction properties. We have now started to assess their suitability for MAD experiments and possibly for wavelength calibration.

We are grateful to the Fonds der Chemischen Industrie and the EU BioXhit project for support, and to the other partners in BioXhit for useful discussions and beamtime.

[1] A.G.W. Leslie, *International Tables for Crystallography, vol. F.* (Eds. E. Arnold, M. Rossmann), p. 212-217. Kluwer Academic Publishers, Dordrecht 2001.
[2] W. Kabsch, *J. Appl. Crystallogr.* **26**, 795-800 (1993).
[3] Z. Otwinowski, W. Minor, *Methods Enzymol.* **276**, 307-326 (1997).
[4] F.H. Allen, O. Kennard, *Chem. Des. Autom. News* **8**, 31-37 (1993).

Non-merohedral Twinning in Protein Crystallography

[a]R. Herbst-Irmer

[a]Lehrstuhl für Strukturchemie der Georg-August-Universität, Tammannstraße 4, D-37077 Göttingen.

rherbst@shelx.uni-ac.gwgd.de

In contrast to twinning by merohedry the reciprocal lattices of the different domains of non-merohedral twins do not overlap exactly. So only part of the reflections are affected by the twinning. This will often become apparent during data collection. If both twin domains are similar in size, there are often problems with the cell determinations and usual automatic indexing programs fail. But nowadays there are several programs that can deal with such kinds of problems [1], [2], [3]. With these programs it is possible to find two (or even more) orientation matrices that lead to the same cell constants.

In principle two different integration procedures are possible. The simpler one would be to integrate with all orientation matrices separately in different runs. This leads to three kinds of reflections: the reflections with no overlap, the reflections with an exact overlap, and the reflection with a partial overlap of a reflection of a second domain. A better way of integration is to use all orientation matrices in one step. Then the whole intensity of every reflection is integrated and we only have non- or exactly overlapped reflections [4], [5].

A special program for scaling and absorption correction is necessary to handle such data sets [6].

Refinements with data sets generated by different integration processes will be compared [7].

[1] R. Sparks, *GEMINI*, Bruker AXS Inc. Madison (1999).
[2] A. J. M. Duisenberg, *J. Appl. Crystallogr.* **25**, 92-96 (1992).
[3] G. M. Sheldrick, *CELL_NOW*, University of Göttingen (2003).
[4] Bruker, *SAINT*, Bruker AXS Inc. Madison (2001).
[5] A. J. M. Duisenberg, L. M. J. Kroon-Batenburg, A. M. M. Schreurs, *J. Appl. Crystallogr.* **36**, 220-229 (2003).
[6] G. M. Sheldrick, *TWINABS*, University of Göttingen (2002).
[7] G. M. Sheldrick, *SHELXL-97*, University of Göttingen (1997).

Auto-Rickshaw: An automated crystal structure determination as an efficient tool to validate an X-ray diffraction experiment

S. Panjikar, V. Parthasarathy, V. Lamzin, M.S. Weiss and P. A. Tucker

EMBL Hamburg Outstation, Notkestrasse 85, 22603 Hamburg

panjikar@embl-hamburg.de

The EMBL-Hamburg automated crystal structure determination platform (which we call *Auto-Rickshaw*) combines various macromolecular crystallographic software packages and includes several decision-making steps [1]. *Auto-Rickshaw* is able to automatically determine macromolecular crystal structures as soon X-ray data from derivatised protein crystals are collected and processed. A large number of possible structure solution paths are encoded in the system and the optimal path is selected by the decision-makers as the structure solution evolves. The primary aim of the pipeline is to validate the crystallographic experiment at the synchrotron site while the crystal is still at or near the beam line. The pipeline is controlled by a web-based graphical user interface (GUI). Important parameters are entered (e.g. space group, number of residues per monomer, number of heavy atoms per monomer, number of monomer(s) in the asymmetric unit) and the desired phasing protocol (SAD, SIRAS, 2W-MAD, 3W-MAD or 4W- MAD) is chosen based upon the availability of the data sets. Each procedure combines data preparation, substructure solution, heavy atom refinement, phase calculation, density modification, non-crystallographic symmetry (NCS) averaging (if required) and partial model building. Once important parameters are entered, X-ray derivative data are loaded and the process is invoked by pressing the "submit" button, no further user intervention is needed. The GUI allows the users to follow the progress and provides a tarball of the initial model, electron density, bones and macros for the graphics program O/COOT/XFIT to view the model and map on appropriate computer graphics.

The platform is installed on a 16-processor Linux cluster and the server [2] is accessible from most Internet browsers and allows Hamburg beamline users and EMBL staffs to validate their X-ray diffraction experiments in the shortest possible time.

An overview of the pipeline with its design, functionality, and some test and examples from a variety of proteins will be discussed.

[1] Panjikar, S., Parthasarathy, V., Lamzin, V. S., Weiss, M. S. & Tucker, P. A. (2005). *Auto-Rickshaw* - An automated crystal structure determination platform as an efficient tool for the validation of an X-ray diffraction experiment. *Acta Cryst.* D61, 449-457.

[2] http://www.embl-hamburg.de/Auto-Rickshaw/

Structural and Biochemical Studies on the *Pfu* SMC ATPase

Alfred Lammens, Alexandra Schele and Karl-Peter Hopfner

Gene Center and Institute of Biochemistry, University of Munich, Feodor-Lynen-Str. 25, 81377 Munich

lammens@lmb.uni-muenchen.de

Proteins of the structural maintenance of chromosome (SMC) superfamily form the core of multi-subunit cohesin, condensin and DNA repair complexes. In this function they play a central role for chromosome dynamics in all kingdoms of life. All members of the SMC family consist of a striking 500 Å long anti-parallel coiled-coil domain joining an ABC ATPase domain on one side and a dimerization domain on the other side. ATP binding and hydrolysis is absolutely required for the function of this proteins, however the molecular mechanism is poorly understood [1].

To clarify the role of ATP binding to the ATPase domain in promoting higher-order chromosome structure and genome integrity we crystallized the conserved catalytic domain of the *Pyrococcus furiosus* SMC protein with and without ATP. We determined the structures of the nucleotide free and the ATP bound protein to a limiting resolution of 2.0 Å and 2.5 Å respectively. In contrast to the monomeric ATP free form, the addition of ATP to the catalytic inactive mutant (E1098Q) leads to the formation of a stable dimer. The binding of ATP to opposing Walker and signature motifs associates two SMC ABC domains with only minor intradomain conformational changes. This suggests that ATP directly promotes the formation of closed cohesin / condensin rings.

Interestingly, the ATPase activity is slow in the absence of DNA but strongly stimulated by dsDNA. DNA-binding to SMC ABC and ATP-driven ABC-ABC interaction seem to be functionally linked, possibly by an arginine finger that directly binds the ATP α-phosphate and orders a putative DNA binding surface. The results suggest that mutual ATP and DNA binding to the SMC ABC domains forms a closed SMC ring with entrapped DNA, a key intermediate in chromosome metabolism and recombination processes [2].

[1] K. Nasmyth, CH. Haering, Annu Rev Biochem **74**, 595-648 (2005)
[2] A. Lammens, A. Schele, KP. Hopfner, Curr Biol **14**(19), 1778-1782 (2004)

Molecular Structure of EmbR, a Response Element of Ser/Thr Kinase Signalling in *M. tuberculosis*

K. Fütterer[a], L.J. Alderwick[a], G.S. Besra[a], V. Molle[b], L. Kremer[c]

[a]School of Biosciences, University of Birmingham, Birmingham, B17 9TU, UK. [b]Institut de Biologie et Chimie des Protéines, CNRS UMR5086, 7 passage du Vercors, 69367 Lyon Cedex 07, France; [c]CNRS UMR5539 Université Montpellier II, case 107, place Eugène Bataillon, 34095 Montpellier Cedex 05, France.

K.Futterer@bham.ac.uk

Transient phosphorylation of proteins is the most abundant mechanism of signal propagation in a wide range of organism. The highly successful pathogen *Mycobacterium tuberculosis* (Mtb) encodes 11 Ser/Thr kinases, which show strong autophosphorylation, but for which only a handful of endogenous substrates are known. We have determined the crystal structure of the putative transcriptional regulator EmbR, a recently identified substrate of the PknH kinase, which has been proposed to regulate expression of a set of essential arabinosyltransferases, which are a target of the widely used therapeutic agent ethambutol. The structure of EmbR displays a novel domain architecture – a PhoB-like DNA-binding domain is N-terminal to an all-helical 'bacterial transcriptional activation' (BTA) domain and positioned adjacent to the C-terminal 'forkhead associated' (FHA) domain, which mediates binding to a Thr-phosphorylated site on the PknH kinase. The 1.9 Å-resolution crystal structure of EmbR bound to a Thr-phosphorylated peptide confirms a conserved mode of phospho-Thr binding by the FHA domain, and provides clues for structural elements responsible for specific recognition of the cognate kinase.

Catalytic and ubiquitin-associated (UBA) domains of MARK2/Par-1

S. Panneerselvam, A. Marx, E.-M. Mandelkow and E. Mandelkow

Max-Planck Unit for Structural Molecular Biology, c/o DESY, Notkestrasse 85, 22607 Hamburg, Germany

mandelkow@mpasmb.desy.de

MAP/microtubule affinity regulating kinases (MARKs) are S/T kinases that phosphorylate the microtubule-associated proteins tau, MAP2 and MAP4 [1]. Phosphorylation of tau at serine S262 leads to reduced microtubule binding and to the formation of neurofibrillary tangles, a hallmark of Alzheimer's disease [2]. The closely related kinase Par-1 is important for the development of cell polarity [3].

A stable fragment of MARK2, containing the catalytic and the ubiquitin-associated (UBA) domain, was identified by limited proteolysis. Structures of the wild type construct and of two mutants, K82R and T208A/S212A, were determined by x-ray crystallography. Mutation of K82 to arginine inhibits the kinase activity by interference with nucleotide binding. T208 is the primary phosphorylation site in the activation loop which controls access of the substrate. S212 was also found to be phosphorylated in MARK2 from brain. These two residues were mutated to alanine to mimic the unphosphorylated state.

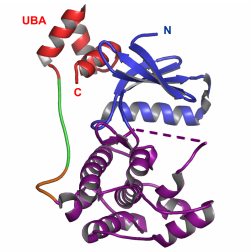


Figure 1: Ribbon diagram of MARK2 wild type catalytic domain (blue, N-terminal lobe; purple C-terminal lobe) and UBA domain (red). Most part of the activation loop is disordered (dashed line).

All three constructs crystallized in space group $P6_1$, in two distinct, but similar crystal forms, which differ by the length of the c-axis: 106.0 ± 0.37 Å (sd, n = 15) for the double mutant, 99.7 ± 0.23 Å (n = 8) for the K82R mutant (both forms observed for the wild type). The catalytic domain exhibits the typical bi-lobed structure with the cleft wide opened. Two molecules form a symmetric dimer, with the catalytic clefts facing each other in the centre of the dimer. The UBA domain is attached via a taut linker to the large lobe of the kinase domain and leans against a hydrophobic patch on the back of the small lobe. The UBA structure is unusual in that the orientation of its third helix is inverted, relative to previous structures.

Data were collected at the X13 Consortium beamline at HASYLAB (DESY, Hamburg). We thank W. Rypniewski, M. Perbandt, and J. Müller for help with the beamline facilities and for stimulating discussions.

[1] G. Drewes, A. Ebneth, U. Preuss, E.-M. Mandelkow, and E. Mandelkow, Cell **89**, 297-308 (1997)
[2] J. Biernat, N. Gustke, G. Drewes, E.-M. Mandelkow, and E. Mandelkow, Neuron **11**, 153-163 (1993)
[3] J. Pellettieri and G. Seydoux, Science **298**, 1946-1950 (2002)

Control of intrinsically disordered stathmin by multisite phosphorylation

Srinivas Honnappa[a], Wolfgang Jahnke[b], Joachim Seelig[c] and Michel O. Steinmetz[a]

[a]Paul Scherrer Insititut, CH-5232 Villigen PSI, Switzerland
[b]Novartis Pharma AG, CH-4002 Basel, Switzerland
[c]University of Basel, CH-4056 Basel, Switzerland

michel.steinmetz@psi.ch

Intrinsically disordered proteins have gained enormously in interest not only because they are ever more recognized to play a key role in a wide range of fundamental biological processes but also because of their particular importance for cancer development and protein deposition diseases. Little is known, however, regarding the nature and mechanism of control of protein-protein interactions involving intrinsically disordered protein segments. Stathmin is an entirely disordered protein implicated in the regulation of microtubule dynamics and in the development cancer. The protein destabilizes microtubules by binding tubulin dimers and stimulating catastrophes. *In vivo*, the activity of stathmin is down-regulated by phosphorylation of four serine residues, a mechanism allowing local stathmin activity gradients essential for mitotic spindle formation to be established. Using a combination of calorimetric and spectroscopic methods, including nuclear magnetic resonance, we have analyzed the properties of seven stathmin phosphoisoforms to bind tubulin. We found that phosphorylation of Ser16 and Ser63 disrupts the formation of a tubulin-interacting β-hairpin and a helical segment, respectively, explaining the dominant role of these residues in regulating cell cycle progression. The new insight into the tubulin-stathmin interaction provides a molecular basis for understanding the factors that control intrinsically disordered protein systems in general. The detailed investigation of these factors may open an avenue to design strategies directed against human diseases where intrinsically disordered protein segments are frequently implicated.

A Novel Electrostatic Steering Mechanism of Cdc42 Recognition by Wiskott-Aldrich Syndrome Proteins

Lars Hemsath[a], Radovan Dvorsky[a], Dennis Fiegen[a], Marie-France Carlier[b] und Mohammad Reza Ahmadian[a]

[a]Max-Planck-Institute of Molecular Physiology, Department of Structural Biology, Otto-Hahn-Strasse 11, 44227 Dortmund, Germany.
[b]Dynamique du Cytosquelette, Laboratoire d'Enzymologie et Biochimie Structurale, CNRS 91198 Gif-sur-Yvette, France.

reza.ahmadian@mpi-dortmund.mpg.de.

The specific and rapid formation of protein complexes is essential for diverse cellular processes such as remodeling of actin filaments in response to the interaction between small GTP-binding proteins (GTPases) of the Rho family (Cdc42, TC10, TCL and Rac1) and the Wiskott-Aldrich syndrome effector proteins (WASp and N-WASp) [1]. Although these GTPases have been implicated in binding to and activating the WAS proteins, the exact nature of such a protein-protein recognition process has remained obscure.

A novel mechanism that ensures rapid and selective long-range Cdc42-WASp recognition will be discussed by presenting data from the X-ray structure of TC10, mutational and bioinformatic analyses, which prove that the basic region of WASp and two unique glutamates in Cdc42 generate favorable electrostatic steering forces controlling the accelerated WASp-Cdc42 association reaction [2].

This process is a prerequisite for WASp activation and a critical step in temporal regulation and integration of WASp-mediated cellular responses.

[1] R. Dvorsky, M.R. Ahmadian *EMBO Rep*. **5**, 1130-1136 (2004).
[2] L. Hemsath, R. Dvorsky, D. Fiegen, M.F. M.R. Ahmadian *Mol. Cell* **20**, 313-324 (2005).

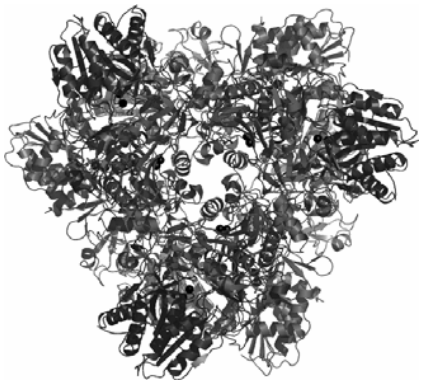
Crystal Structure of a Dodecameric Tetrahedral-shaped Aminopeptidase

Santina Russo[a] and Ulrich Baumann[b]

[a]Swiss Light Source, Paul Scherrer Institute, 5232 Villigen PSI, Switzerland.
[b]Department of Chemistry and Biochemistry, University of Bern, 3012 Bern, Switzerland.

ulrich.baumann@ibc.unibe.ch

Protein turnover is an essential process in all living cells. The degradation of cytosolic proteins is mainly carried out by the proteasome resulting in 7-9 amino acid long peptides[1,2]. Further degradation is usually performed by energy-independent proteases like the tricorn protease from *Thermoplasma acidophilum* [3-4]. Recently, a novel tetrahedral shaped dodecameric 0.5 MDa aminopeptidase complex (TET) has been described in *Haloarcula marismortui* which differs from the known ring- or barrel-shaped self-compartmentalizing proteases [5]. This complex is capable of degrading most peptides down to amino acids. We present here the crystal structure of the TET homolog FrvX from *Pyrococcus horikoshii* [6]. The monomer has a typical clan MH fold, as found for example in *Aeromonas proteolytica* aminopeptidase, containing a dinuclear zinc active centre. The quaternary structure is build by dimers with a length of 100 Å which form the edges of the tetrahedron. All twelve active sites are located on the inside of the tetrahedron. Substrate access is granted by four pores located at the faces of the tetrahedron. They have a maximal diameter of 10 Å, allowing only small peptides and unfolded proteins access to the active site. FrvX and TET both possess properties which would enable them to degrade the products of the proteasome down to single amino acids and thus be functional homologs of the tricorn protease.



The dodecameric tetrahedron. View along the crystallographic three-fold axis. Zinc ions are shown as black spheres and indicate the location of the active sites

[1] J. Lowe et al. *Science* **268**, 533 (1995).
[2] M. Groll et al. *Nature* **368**, 463 (1997).
[3] H. Brandstetter et al. *Nature* **414**, 466 (2001).
[4] T. Tamura et al. *Science* **274**, 1385 (1996).
[5] B. Franzetti et al. *EMBO J.* **21**, 2132 (2002).
[6] S. Russo and U. Baumann *J. Biol. Chem.* **279**, 51275 (2004).

Nucleotide exchange via local protein unfolding – structure of Rab8 in complex with Mss4

Aymelt Itzen, Olena Pylypenko, Roger S. Goody, and Alexey Rak

Max-Planck-Institute for Molecular Physiology, Otto-Hahn-Str. 11, 44227 Dortmund, Germany
rak@mpi-dortmund.mpg.de

Rab GTPases function as essential regulators of vesicle transport in eukaryotic cells. Mss4 was shown to stimulate nucleotide exchange on Rab proteins associated with the exocytic pathway and to have nucleotide-free-Rab chaperone activity. A detailed kinetic analysis of Mss4 interaction with Rab8 showed that Mss4 is a relatively slow exchange factor that forms a long-lived nucleotide free complex with RabGTPase. In contrast to other characterized exchange factor-GTPase complexes, Mss4:Rab8 complex binds GTP faster than GDP, but still ca. 3 orders of magnitude more slowly than comparable complexes. The crystal structure of Mss4:Rab8 complex revealed that Mss4 binds to the Switch I and inter-switch regions of Rab8, forming an intermolecular β-sheet. Complex formation results in dramatic structural changes of the Rab8 molecule leading to unfolding of the nucleotide binding site and surrounding structural elements that cause nucleotide release and slow rebinding. Coupling of nucleotide exchange activity to a cycle of partial GTPase unfolding and refolding represents a novel nucleotide exchange mechanism.

Crystallographic studies on the human growth arrest and DNA damage induced protein GADD45γ

S. Bhattacharya[a], Jürgen J.Müller[a], Y. Roske[a,b], A. Turnbull[d], C. Scheich[b,c], V. Sievert[b,c], C. Quedenau[b,c], F. Götz[b], H. Delbrück[e], K. Büssow[b,c]and U. Heinemann[a,c]

a Max-Delbrück-Centre for Molecular Medicine, Robert-Rössle-Str. 10, 13125 Berlin, Germany
b. Protein Structure Factory, Heubnerweg 6, 14059 Berlin, Germany
c. Max-Planck-Institut für Molekulare Genetik, Ihnestr. 73, 14195 Berlin, Germany.
d. Structural Genomics Consortium, University of Oxford, Botnar Research Centre, OX3 7LD
e. MOLBIOTECH, RWTH, 52074 Aachen, Germany

s.bhattacharya@mdc-berlin.de

The Human growth arrest and DNA damage-inducible 45 (GADD45) proteins play an important role in the control of the cell cycle. Initially identified in CHO cells whose mRNA is rapidly increased following DNA damage induced by UV radiation or chemical mutagens, GADD45-family proteins share functions in negative cellular growth control with specific functions in cell cycle control and apoptosis.

The three mammalian isoforms of GADD45 (alpha, beta and gamma) serve similar but not identical functions along different growth suppressive and apoptotic pathways though they share 55-58% overall identity at the amino acid level. GADD45γ is the only family member induced by Interleukin-2 (IL2). In T cells it mediates activation of p38/JNK pathway, known to regulate cell cycle and apoptosis with the help of MAP3 Kinase. Negative growth control by GADD45γ is mediated by physical interactions with the proliferating cell nuclear antigen (PCNA) and the CR6 interacting factor 1 (CRIF1). It has also been suggested as a therapeutic target for anaplastic thyroid cancer.

Recently, we have solved the crystal structure of human GADD45γ, a 17 KDa protein. The structure was determined by the MAD technique and refined using native data to 2.3Å and reflects a dimer with two molecules in asymmetric unit . Each monomer comprises five ß strands with four α helices, two on either side. The structure provides important insight into the molecular basis of activity of GADD45γ.

[1] Takegawa M, Saito H (1998). *Cell* **95**: 521-530
[2] Lu B, Yu H, Chow C-w, Li B, Zheng W-p, Davis RJ, Flavell RA (2001). *Immunity* **14**: 583-590
[3] Azam N, Vairapandi M, Zhang W, Hoffman B, Liebermann DA (2001). *J Biol Chem* **276**: 2766-2774
[4] Chung HK, Yi Y-W, Jung N-C, Kim D, Suh JM, Kim H, Park KC, Song JH, Kim DW, Hwang ES, Yoon S-H, Bae Y-S, Kim JM, Bae I, Shong M (2003a) *J Biol Chem* **278**: 28079-28088

High Pressure Deformation Study of Zirconium

S. C. Vogel[a], D. W. Brown[a], H. M. Volz[a], Y. Wang[b] and J. Zhang[a]

[a]Los Alamos National Laboratory, Los Alamos, NM 87544, USA. [b]Advanced Photon Source, Argonne, IL 60439, USA.

sven@lanl.gov

In situ deformation studies of polycrystalline materials using diffraction are an established method to understand elastic and plastic deformation of materials. Studies of active deformation mechanisms, the interplay of deformation with texture and ultimately the development of predictive capabilities for deformation modeling are an active field of research. Parameters studied by diffraction are typically lattice strains and texture evolution, which in combination with the macroscopic flow curve allow improvements of the understanding of the deformation. In situ uni-axial deformation at ambient conditions has been established over 10 years and in the last 5 years uni-axial deformation at temperatures above and below ambient have become routine. However, only few devices exist which allow deformation at high pressure and only a few investigations using these devices are reported in the literature. Here, we report results on a study of the uni-axial deformation of Zirconium alloy (Zircaloy-2) at 2 and 5 GPa at the BM13 beamline at the Advanced Photon Source. The deformation-DIA (D-DIA) apparatus generates a confining hydrostatic pressure using a cubic anvil setup. Two differential rams allow to increase (compressive) or decrease (tensile) the uni-axial loading in the vertical direction, resulting in plastic deformation at high pressures. The stress is measured from the lattice response while the macroscopic strain is measured using the beam line in radiography mode (white beam) with platinum foil at both ends of the sample for contrast. In diffraction mode, diffraction of a monochromatic beam (λ=0.1901 Å) is detected using CCD detector. Deviations from Debye rings allow derivation of the lattice strains resulting from the uni-axial deformation. Intensity variations along the ring allow quantitative texture analysis. Both quantities are compared with our previous studies at ambient conditions for the same material.

Pressure dependency of the thermal transformation from MOOH to M_2O_3 (M = Fe, La)

E. Füglein[a] and D. Walter[b]

[a]NETZSCH-Gerätebau GmbH, Wittelsbacherstraße 42, D-95100 Selb.
[b]Institut für Chemie der Technischen Universität, Straße des 17. Juni 135, D-10623 Berlin.

e.fueglein@ngb.netzsch.com

The thermal transformation from metal hydroxide oxides to metal oxides of iron and lanthanum can be described by the chemical equation:

$2\ MOOH \Rightarrow M_2O_3 + H_2O$; (M = Fe, La)

In the case of an iron system, the dehydration mechanism depends on the particle size. With increasing needle size of the α-FeOOH crystals, the transformation reaction becomes more complex [1-3].

The thermal behaviour of the smallest α-FeOOH particles (length of needles ~ 100 nm) is presented in figure 1. Different transition temperatures are detected by means of DSC (NETZSCH DSC 204 HP *Phoenix*).

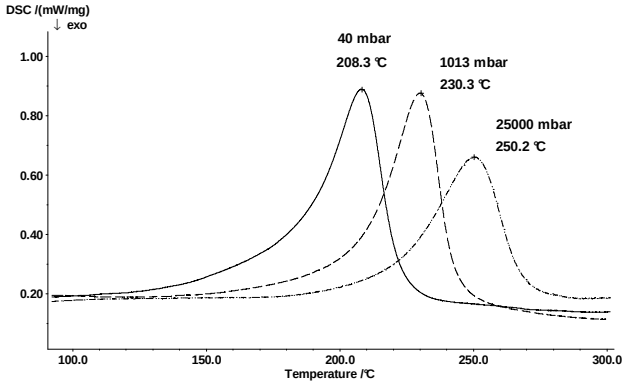


Fig. 1: Thermal transformation from α-FeOOH to α-Fe_2O_3 in nitrogen atmosphere at 40 mbar, 1013 mbar and 25000 mbar.

The pressure of the nitrogen atmosphere was varied over a broad range (10^{-2} to 150000 mbar).
The mechanism of the transformation from metal hydroxide oxides to the corresponding oxides is evidently not changed by external pressure, but the transformation temperature does increase with increasing pressure.

[1] D. Walter, G. Buxbaum, W. Laqua, *J. Therm. Anal. Cal.* 63, 733 (2001).
[2] D. Walter, E. Füglein, J. R. Opfermann, *Proceedings Book: 9. European conference on solid state chemistry*, 248 (2003).
[3] A. Neumann, D. Walter, *Thermochim. Acta* published online 20 July (2005).

High-pressure study on isotypic $SrYb[Si_4N_7]$ nitridosilicate and $MYb[Si_{4-x}Al_xO_xN_{7-x}]$ (M=Sr, Ba; x=2) sialons

E. A. Juarez-Arellano[1], A. Friedrich[1], K. Knorr[2], A. Lieb[3], B. Winkler[1], M. Amboage[4], M. Hanfland[4], W. Schnick[3]

[1] Institut für Mineralogie, Abt. Kristallographie, J.W. Goethe-Universität Frankfurt
Email: arellano@kristall.uni-frankfurt.de
[2] Institut für Geowissenschaften, Universität zu Kiel
[3] Department Chemie und Biochemie, LMU München
[4] ESRF, Grenoble, France

Nitridosilicates and oxonitridoaluminosilicates (sialons) are of considerable interest due to their high mechanical hardness and strength, their exceptional thermal and chemical stability. Although knowledge of the high-pressure behaviour is indispensable for a fundamental crystal-chemical understanding at non-ambient conditions, very little work has been performed on nitridocarbidosilicates and oxonitridosilicate choride [1-2].
The nitridosilicate $SrYb[Si_4N_7]$ [3] and the sialons $MYb[Si_{4-x}Al_xO_xN_{7-x}]$ (M = Sr, Ba and x = 2; henceforth abbreviated as SrYb- and BaYb-sialon) [4] were investigated by *in situ* high-pressure powder synchrotron X-ray diffraction performed at the ESRF (beamline ID9A). Pressures up to 42 GPa were generated using the diamond-anvil cell technique. No evidence for a phase transformation was observed. A fit of a third-order Birch-Murnaghan equation of state to the *p-V* data results in V_0 = 302.91(6) Å^3, B_0 = 176(2) GPa and B' = 4.4(2) for $SrYb[Si_4N_7]$; V_0 = 310.4(1) Å^3, B_0 = 161(2) GPa and B' = 4.6(2) for SrYb-sialon; and V_0 = 317.3(5) Å^3, B_0 = 168(2) GPa and B' = 4.7(2) for BaYb-sialon [5]. A comparison of the isothermal bulk modulus indicates that $SrYb[Si_4N_7]$ is less compressible than SrYb and BaYb-sialon and therefore sialons are more compressible than nitridosilicates. The substitution $Si^{4+}N^{3-}/Al^{3+}O^{2-}$ in the tetrahedral network has a larger effect on the compressibility than the Ba/Sr substitution, which shows that the overall compressibility is not dominated by the size of the substituted ions, but by the flexibility of the tetrahedral network. While the axial compression of BaYb-sialon is isotropic up to 30 GPa, anisotropy is observed for $SrYb[Si_4N_7]$ and SrYb-sialon, with the *c*-axis being the most compressible.

Financial support from the Deutsche Forschungsgemeinschaft (DFG) (Grants WI 1232/17-1, WI 1232/17-2, SCHN 377/9 and SCHN 377/9-2) is gratefully acknowledged. Thanks are due to the ESRF for synchrotron beam time.

[1] Friedrich, A., Knorr, K., Lieb, A., Rath, S., Hanfland, M., Winkler, B., Schnick, W.: Z. Kristallogr. **220** (2005) 245-249.
[2] Friedrich, A., Haussühl, E., Morgenroth, W., Lieb, A., Winkler, B., Knorr, K., Schnick, W.: Acta Cryst. **B** (2005) Submitted.
[3] Huppertz H., Schnick W.: Z. Anorg. Allg. Chem. **623** (1997) 212.
[4] Lieb A., Kechele J.,Kraut R., Schnick W., : in prep.

Die Hochdruckphase von $K_2Co_2(MoO_4)_3$

J. M. Engel [a], H. Ahsbahs[b] und H. Ehrenberg[a]

[a]Technische Universität Darmstadt, FB Material- und Geowissenschaften, Fachgebiet Strukturforschung, Petersenstr. 23, D-64287 Darmstadt ;
[b]Institut für Mineralogie, Petrologie und Kristallographie, Hans-Meerwein-Straße, D-35032 Marburg

engel@st.tu-darmstadt.de

Im Rahmen der systematischen Untersuchung der Phasen des K-Co-Mo-O-Systems wurden Hochdruck-Einkristallexperimente an $K_2Co_2(MoO_4)_3$ durchgeführt. Für diese Zwecke wurde eine Merrill-Bassett-Diamantstempelzelle [1] mit Berylliumfassung und eine berylliumfreie Zelle [2] verwendet. Die Messungen wurden auf einem Xcalibur System mit Sapphire 2 CCD-Detektor durchgeführt [3].
Ein charakteristisches Merkmal der Normalmodifikation α-$K_2Co_2(MoO_4)_3$ mit $P2_1/c$, a = 7,01Å, b = 8,95Å, c = 19,96Å und $\beta = 108{,}28°$ ist, daß jedes Sauerstoffatom exakt einem $[MoO_4]$-Tetraeder zugeordnet werden kann. Somit sind die $[MoO_4]$-Tetraeder nicht miteinander verknüpft [4, 5].
Bei einem Druck von 7,1 GPa wurde beobachtet, daß ein Phasenübergang in die Hochdruckmodifikation mit $P2_1/c$, a = 13,5844(9)Å, b = 7,7430(14)Å, c = 19,040(4)Å und $\beta = 104{,}40(1)°$ stattgefunden hat. Hierbei verdoppelt sich die Anzahl der Formeleinheiten pro Einheitszelle. Aus den 3 Mo-Lagen in der α-Form werden während des Phasenübergangs 6 verschiedene Lagen. Davon behalten nur 2 eine tetraedrische Koordination. 2 andere sind quadratisch pyramidal koordiniert, die sich eine O-O-Kante teilen. Die weiteren 2 Mo-Lagen sind oktaedrisch koordiniert und miteinander flächenverknüpft.
Alle Modifikationen von $K_2Co_2(MoO_4)_3$ haben Tetramere aus kantenverknüpften $[CoO_6]$-Oktaedern als Basiseinheit.

[1] L. Merrill, W. A. Bassett, *Rev. Sci. Instrum.* **45**, 290-294 (1974)
[2] Hans Ahsbahs, *Z. Kristallogr.* **219**, 305-308 (2004).
[3] www.oxford-diffraction.com
[4] C. Gicquel-Mayer, G. Perez, *Rev. Chim. Miner.* **12**, 537-545 (1975).
[5] V. G. Kim, R. F. Klevtsova, P. V. Klevtsov, *Sov. Phys. - Cryst.* **25**, 175-180 (1980).

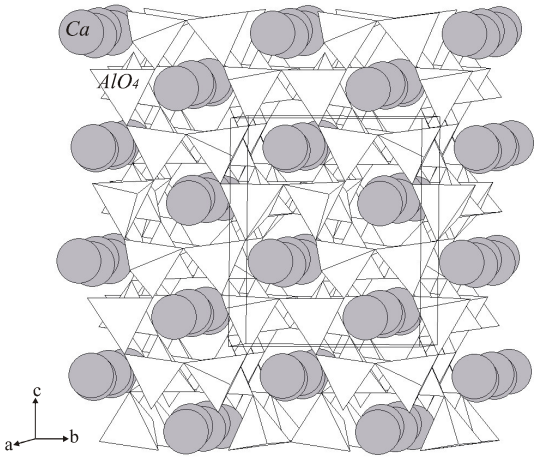
On a high pressure modification of $CaAl_2O_4$ isostructural with m-$CaGa_2O_4$

B. Lazic, V. Kahlenberg and J. Konzett

Institute of Mineralogy and Petrography, Leopold-Franzens University, 6020 Innsbruck, Austria.

Biljana.Lazic@uibk.ac.at

In the course of an ongoing research project the crystal structures of several high pressure polymorphs of $CaAl_2O_4$ have been studied using X-ray diffraction techniques. The present phase was synthesized from ceramic precursors using an end-loaded piston cylinder press at 20 kbar and 800°C with a run time of 72 hours. The powder pattern could be indexed on the basics of monoclinic cell. The powder pattern pointed to close relationship with the monoclinic phase of $CaGa_2O_4$ reported by Deiseroth et al [1]. On the basis of this hypothesis the crystal structure has been successfully refined from conventional laboratory powder diffraction data using the Rietveld method: Space group $P2_1/c$, a = 7.97212 (8) Å, b=8.62869 (8) Å, c= 10.26305 (8) Å, β= 94.801 (5) °, V=703.51 (1) Å^3, Z=4, D_{calc}=2.99 gcm^{-3}.



The structure can be described as a stuffed framework structure: [AlO_4]-tetrahedra form a three-dimensional network, whereas the calcium ions occupy the resulting vacancies. In more detail, the framework can be cut into tetrahedral sheets parallel to (100) containing six-membered rings. It is interesting to note that the same principle structure type is realized in the $CaAl_2O_4$ polymorph thermodynamically stable ambient pressure. However, both compounds differ in the sequence of directedness of the tetrahedra within the rings: UUDUUD in the present quenched high pressure form and UUDUDD + UDUDUD in the ambient pressure modification.

[1] H. J. Deiseroth, H. Müller-Buschbaum, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **402**, 201-205 (1973).

Static compression and strain evaluation in $NaTi^{3+}Si_2O_6$ clinopyroxene

A. Ullrich, R. Miletich

Mineral. Institut, AG Mineralphysik und Strukturforschung, Univ. Heidelberg, D-69120 Heidelberg

aullrich@min.uni-heidelberg.de
miletich@min.uni-heidelberg.de

High pressure behaviour of a synthetic single crystal of the C2/c clinopyroxene $NaTiSi_2O_6$ [1] was investigated at hydrostatic pressures up to 8.5 GPa. Isothermal static compression was measured by single-crystal diffraction collecting data at 21 individual pressure points. Pressure was generated in an ETH-design diamond-anvil cell using 4:1 methanol:ethanol mixture as a pressure transmitting medium and a single crystal of quartz as internal pressure calibrant [2]. Unit-cell parameters were collected on a Huber four-circle diffractometer using unmonochromatized Mo radiation as x-ray source.

Fitting the volume data with a Birch-Murnaghan equation of state yields a zero-pressure volume of 437.89(3) Å^3, a bulk modulus of K_0=108.1(7) GPa and its pressure derivate K'=6.4(2). Compared to structural isomorphous NaM^{3+}-clinopyroxenes with M^{3+}=Cr, Fe [3,4] a negative correlation between the size of the M1 cation and the bulk modulus is observed.

Axial compressibilities (a_0=9.7177(4) Å, K_0=102.4(1.4) GPa, K'=11.1(5); b_0=8.8938(3) Å, K_0=90.7(6) GPa, K'=4.24(14); c_0=5.2823(2) Å, K_0=105.7(1.1) GPa, K'=5.5(3)) indicate anisotropic compression. A strain ellipsoid was generated with unit strain axial ratios of 1:2.6:2.7 and the most compressible direction almost perpendicular to the (-3 0 2) plane direction. These values are consistent with those observed in aegirine and kosmochlor [3,4]. Regarding the pyroxene structure based on a cubic close-packing of oxygen atoms, the direction of highest compression is approximately perpendicular to (-1 0 1) which resembles the direction of the largest spacing within the close-packed layers.

[1] G.J. Redhammer, H. Ohashi, G. Roth, *Acta Cryst.* B**59**, 730-746 (2003).
[2] R.J. Angel, D.R. Allan, R. Miletich, L.W. Finger, *J. Appl. Cryst.* **30**, 461-466 (1997).
[3] M.J. Origlieri, R.T. Downs, R.M. Thompson, C.J.S. Pommier, M. Bonner Denton, G.E. Harlow, *Amer. Min.* **88**, 1025-1032 (2003).
[4] R.T. Downs, A.K. Singh, (pers. comm.).

High-pressure behaviours of $PbWO_4$ and $BaWO_4$ scheelites

A. Grzechnik[a], W.A. Crichton[b], W.G. Marshall[c], K. Friese[a]

[a]Dpto. de Física de la Materia Condensada, Univ. del País Vasco, Bilbao, Spain
[b]ESRF, Grenoble, France
[c]ISIS, Didcot, United Kingdom

andrzej@wm.lc.ehu.es

At ambient conditions, $PbWO_4$ and $BaWO_4$ have the scheelite $CaWO_4$ structure ($I4_1/a$, Z = 4), that is a superstructure of fluorite CaF_2 ($Fm\bar{3}m$, Z = 4). The Pb^{2+}/Ba^{2+} and W^{6+} cations are eightfold and fourfold coordinated by oxygens, respectively. These tungstates are laser hosts, luminescence materials, scintillators, and oxide ion conductors [1]. In this project, we studied high-pressure behaviours and compressibilities of $PbWO_4$ and $BaWO_4$ scheelites up to 6.6 GPa and 5.4 GPa, respectively, at room temperature on the Pearl diffractometer (ISIS) with time-of-flight neutron powder diffraction in a large-volume Paris-Edinburgh cell.

The pressure dependence of structural distortions in the scheelite structure could be described by the pseudosymmetry that is indicative of a slightly distorted structure of higher symmetry. If the distortion is small enough, it can be expected that the material would tend to acquire a more symmetric structure as a function of pressure and/or temperature [2]. For this purpose, we used the refined structural data of $PbWO_4$ and $BaWO_4$ from neutron powder patterns in the program PSEUDO of the Bilbao Crystallographic Server [2]. The $I4_1/a$ space group of the scheelite structure is a subgroup of index 24 with respect to the space group $Fm\bar{3}m$, which represents the symmetry of the ideal fluorite structure. Three possible chains of maximal subgroups are involved in the $Fm\bar{3}m \rightarrow I4_1/a$ group-subgroup relationship. Assuming the Δ-criterium of 1Å as a maximum distance [2], the only pseudosymmetry found for the two structures is with respect to $I4_1/amd$ in the chain of maximal subgroups $Fm\bar{3}m \rightarrow I4/mmm \rightarrow P4_2/nnm \rightarrow I4_1/amd \rightarrow I4_1/a$. In both scheelite materials ($I4_1/a$, Z = 4), all the cations are not displaced from the ideal fluorite positions so that only the oxygen atoms are responsible for the lowering of the symmetry to $I4_1/a$. The pressure dependencies of the relative oxygen displacements in $PbWO_4$ and $BaWO_4$ are just opposite. The deviation from the higher symmetrical space group in the anionic sublattice of barium tungstate is enhanced with increasing pressure while, on the other hand, the degree of pseudosymmetry in lead tungstate increases.

[1] M. Fujita et al., Phys. Rev. B65, 195105 (2002).
[2] E. Kroumova et al., J. Appl. Cryst. 34, 783 (2001).

Li_2ZrF_6 at high pressures and high temperatures

A. Grzechnik

Departamento de Física de la Materia Condensada, Universidad del País Vasco, Apdo. 644, Bilbao, E-48080 Spain

andrzej@wm.lc.ehu.es

At atmospheric pressure, dilithium zirconium hexafluoride Li_2ZrF_6 ($P\bar{3}1m$, Z = 1) has a structure in which all the cations are octahedrally coordinated to fluorine atoms. The ZrF_6 octahedra share corners with two LiF_6 octahedra that share edges with one another. This structure with a hexagonal close packing of the anions could be considered as a layered one, with one-third of octahedral sites in one slab filled with the Zr atoms and two-thirds in the next occupied by the Li atoms.

In the new structure synthesized at 11 GPa and 1063 K of the Li_2TbF_6 type and investigated at its quenched form, the zirconium atoms are eight-fold coordinated to the fluorine atoms. The polyhedra can be described as edge-sharing bicapped trigonal prisms along the a axis, with the Li^{+1} cations at two non-equivalent sites between the Zr-F chains. The Li-F coordination polyhedra at both Li^{+1} sites are square pyramids. These pyramids are joined by corners to form slabs in the (a,b) plane. The main difference between the structures of Li_2ZrF_6 and Li_2TbF_6 [1], both $P2_1/c$ and Z = 4, is that in the latter the Li atoms are five- and six-fold coordinated to fluorines, respectively. The LiF_5 square pyramids are connected by corners into infinite chains along the b axis. The LiF_6 distorted octahedra form layers in the (b,c) plane. The coordination polyhedra around the Tb atoms in Li_2TbF_6 [1] could alternatively be considered as distorted Archimedian antiprisms. Such a description allows for a comparison of the Li_2TbF_6 structure with the one of the γ-Na_2UF_6 type (Immm, Z = 2), derived from the ordered fluorite structure [1]. The cubes around the U atoms correspond to the Archimedian antiprisms in Li_2TbF_6 due to displacements of fluorines in the (a,c) planes.

Experiments using synchrotron angle-dispersive x-ray powder diffraction in a diamond anvil cell at room temperature show that above 10 GPa dilithium zirconium hexafluoride transforms reversibly to a new polymorph (C2/c, Z = 4), in which the coordination polyhedron of the Zr atoms is a distorted square antiprism, while the Li atoms are in the octahedral coordination. The LiF_6 octahedra form layers parallel to (100) that are connected by zig-zag chains of the edge-sharing Zr polyhedra running in the [001] direction. The relative change in volumes per one formula unit for both polymorphs is 6% at 11.8 GPa. In the C2/c structure, the fluorine atoms have rutile-like close packing.

[1] Y. Laligant, A. Le Bail, G. Ferey, D. Avignant, and J.C. Cousseins, Eur. J. Solid State Inorg. Chem. 25, 551 (1988); M. Guillot, M. El-Ghozzi, D. Avignant, and G. Ferey, J. Solid State Chem. 97, 400 (1992).

Compressibility mechanism in garnet $Li_3Na_3In_2F_{12}$

A. Grzechnik[a], T. Balic-Zunic[b], E. Makovicky[b], J.-Y. Gesland[c], K. Friese[a]

[a]Departamento de Física de la Materia Condensada, Universidad del País Vasco, Apdo. 644, Bilbao, E-48080 Spain
[b]Geological Institute, University of Copenhagen, 1350 Copenhagen, Denmark
[c]Université du Maine-Cristallogenese, F-72025 Le Mans cedex, France

andrzej@wm.lc.ehu.es

The high-pressure behaviour of $Li_3Na_3In_2F_{12}$ garnet ($Ia\bar{3}d$, Z = 8) is studied to 10 GPa at room temperature in diamond anvil cells using x-ray diffraction. Its equation of state and pressure dependencies of structural parameters are determined from synchrotron angle-dispersive powder (SNBL/ESRF) and laboratory single-crystal (CCD-equipped Bruker AXS 4-circle diffractometer) data, respectively. No indication of any structural phase transition in this material has been found to the highest pressure reached in this study. The Murnaghan equation of state is B_0 = 36.2(5) GPa, B' = 5.38(18), and V_0 = 2051.76(0.69) $Å^3$. The most compressible polyhedral units in $Li_3Na_3In_2F_{12}$ are the NaF_8 triangulated dodecahedra. The exact reason why the trilithium trisodium diindium fluoride is so soft is the large bending of the In-F-Li angles linking InF_6 octahedra and LiF_4 tetrahedra. The increasing distortions of the InF_6 octahedra that are the least compressible polyhedra in the structure correlate very well with the increase in the exponential lifetime of the $^4T_2$ emission in the Cr^{3+} luminescence spectra [1]. Upon compression, the compound studied here becomes a garnet with a "large" octahedral cation, since the effective $r(In^{3+})/r(F^{1-})$ ratio increases due to the compressibility of the "soft" F^{1-} anion as well as of the Na^{1+} and Li^{1+} cations.

[1] D. de Viry, J.P. Denis, N. Tercier, B. Blanzat, Solid State Commun. **63**, 1183 (1987).

Pressure-induced phase transition of $((CH_3)_3NCH_2COO)_3MnZnCl_4$

A. Friedrich, L. Wiehl, E. Haussühl, J. Schreuer, B. Winkler

Institut für Mineralogie, Abt. Kristallographie, J.W. Goethe-Universität Frankfurt, Senckenberganlage 30, D-60325 Frankfurt am Main

Email: friedrich@kristall.uni-frankfurt.de

Adducts of betaine, b = $(CH_3)_3NCH_2COO$, with transition metal salts have been considered as a potential source of crystal species possessing low dimensional magnetic structures [1]. The structural, magnetic and elastic properties of $b_3Mn_2Cl_4$, $b_3MnZnCl_4$ and $b_3MnCoCl_4$, were recently investigated by experiment and density functional theory in the course of a systematic search for new compounds exhibiting low-dimensional spin systems [2,3]. While the temperature-dependence of the properties has been already studied in detail, no information is available on the pressure-dependent properties up to now. Here we investigated the high-pressure stability and the compressibility of $b_3MnZnCl_4$.

The compressional behaviour of $b_3MnZnCl_4$ (space group $P\bar{3}$ with a = 12.775(1) Å and c = 9.084(1) Å) was studied by single-crystal X-ray diffraction using the diamond-anvil cell technique. Unit-cell parameters were determined as a function of pressure up to about 1.5 GPa. At about 1 GPa a pressure-induced phase transformation occured. The three-fold axis was lost and a triclinic metric could be found with a = 12.095(6) Å, b = 12.334(5) Å, c = 8.947(5) Å, α = 93.04(5)°, β = 89.83(5)°, and γ = 115.65(4)°. We observed two twin domains of the high-pressure phase. The phase transition was confirmed to be fully reversible. The discontinuous evolution of the lattice parameters indicates that the phase transition is of first order.

Financial support from the Deutsche Forschungsgemeinschaft (Grant WI 1232/19-2) is gratefully acknowledged.

[1] J. Albers, A. Klöpperpieper, H.J. Rother, K.H. Ehses, *Phys. Status Solidi (a)* **74**, 553 (1982).
[2] S. Haussühl, *Z. Kristallogr.* **188**, 311 - 320 (1989).
[3] L. Wiehl, J. Schreuer, E. Haussühl, B. Winkler, K. Removic-Langer, B. Wolf, M. Lang, V. Milman, in preparation.

Die Wertigkeit von Eisen und Osmium unter hohen Drücken

M. Trömel und K. Taxer

Institut für Anorganische und Analytische Chemie
der Johann Wolfgang Goethe-Universität
Marie Curie-Strasse 11, 60439 Frankfurt am Main

troemel@chemie.uni-frankfurt.de

Die Elektronenkonfiguration der d^6-Elemente lässt im festen Zustand Sechswertigkeit erwarten, wobei die äusseren s-Elektronen und die ungepaarten 3d-Elektronen als Valenzelektronen fungieren. Schmelztemperatur und Atomvolumen zeigen nur für Osmium und Ruthenium bei Raumtemperatur diese regelmässige Wertigkeit an, für Eisen dagegen Vierwertigkeit [1].

Kubisch innenzentriertes α-Fe wandelt sich bei ≈ 15,5 GPa in hexagonal dichtes ε-Fe um. Dabei steigt die Wertigkeit diskontinuierlich von W = 4 auf W = 4,43, angezeigt durch eine Volumenänderung [2] um den Faktor 0,954 entsprechend der Beziehung [3]

$$V_2/V_1 = [(5{,}104 + \ln W_1)/(5{,}104 + \ln W_2)]^3$$

Dem folgt ein weiterer Anstieg auf die regelmässige Wertigkeit W = 6 bei ≈ 71 GPa, W = 8 bei ≈ 140 GPa, W = 10 bei ≈ 247 GPa und W ≈ 11 bei 300 GPa.

Die Druck-Volumen-Kurve des Osmiums [4,5], das mit hexagonal dichtester Struktur kristallisiert, zeigt Sechswertigkeit bis zu einem Druck von ≈ 9 GPa an. Höherer Druck lässt die Wertigkeit allmählich ansteigen auf 6,77 bei dem höchsten untersuchten Druck von ≈ 58 GPa. Mit dem Anstieg der Wertigkeit geht die Zunahme der Kompressibilität einher, die Anlass zu den neueren Untersuchungen [4,5] gab

[1] M. Trömel: Z. Naturforsch. **55b**, 243-247 (2000).
[2] A. P. Jephcoat, H. K. Mao, P. M. Bell:
J. Geophys. Res. **91**, 4677-4684 (1986).
[3] M. Trömel, S. Hübner:
Z. Naturforsch. **56b**, 364-368 (2001).
[4] K. Takemura: Phys. Rev. **B 70**, 012101 (2004).
[5] F. Occelli, D. L. Farber, J. Badro, C. M. Aracne, D. M. Teter,
M. Hanfland, B. Canny, B. Couzinet:
Phys. Rev. Lett. **93**, 095502 (2004).

Development of an internally heated gasket applicable to XRD at HP-HT conditions in diamond-anvil cells

D. Cinato, S. Johänntgen, R. Miletich

Mineralphysik und Strukturforschung,
Mineralogisches Institut, Universität Heidelberg,
D-69120 Heidelberg

miletich@min.uni-heidelberg.de

Recent developments in crystallography at extreme conditions evolved to the multimegabar-pressure regime and temperatures in excess of 6000K only for using laser-heating techniques applied to diamond-anvil cells (DAC) [1]. Attempts to obtain structural informations at the upper most extreme conditions refocussed on single-crystal techniques, which in turn require (1) a high positional flexibility of the DAC with respect to the diffraction geometry, (2) ideal hydrostaticity, and (3) a homogeneous temperature control. Any attempt by resistive heating of the pressurizing anvils failed due to limited material properties of diamond in the T-range exceeding 1100°C. Therefore we evolved the concept of heating inside the DAC's pressure chamber of the gasket.

Based on the idea of using a heated metal sample in a metal-insulator-metal sandwich composite gasket [2,3], a composite gasket using the cyclindrically shaped pressure-chamber wall as a uniform heater around the sample is used here. Developments included composite variations with various nonmetallic insulator materials (ceramics, mica sheets and resin components). A tube-like ring heater manufactured from platinum interconnects the upper and lower metal units of the composite gasket.

Stable heating up to ~1750°C (=melting point of Pt at 1 bar) was achieved with power settings of 0-12 A and 0-2.5 V for 1.5 -2.0×10^{-2} mm^2 furnace cross-sections. The distribution of the surface temperatures, temperature gradients and the approach of temperature equilibration were in the focus of empirical investigations on the new internally heated composite gasket. All these aspects were examined also for set-up variations with and without diamond anvils in contact with the gasket. The attachment of the gasket to the anvils show a dramatic effect as in particular the diamond anvils act as heat sinks.

[1] R. Miletich, D.R. Allan, W.F. Kuhs, *Reviews in Mineralogy & Geochemistry* **41**, 445-519 (2000).
[2] L.S. Dubrovinsky, S.K. Saxena, P. Lazor, *Geophys Res Lett* **24**, 1835-1838 (1997).
[3] R. Boehler, M. Nicol, C.S. Zha, M.L. Johnson, *Physica* **139** & **140**B, 916-918 (1986).

MAX200x HASYLAB HARWI-II High pressure experiments

C. Lathe[a], F. Schilling[b], H.J. Müller[b], H.J. Reichmann[b] and J. Lauterjung[b]

[a]DESY/HASYLAB, Notkestr. 85, D-22607 Hamburg.
[b]GFZ Potsdam, Telegrafenberg, D-14407 Potsdam.

Christian.Lathe@DESY.de

Twenty years ago geoscientists from all over the world launched in-situ X-ray diffraction experiments under extreme pressure and temperature conditions at synchrotron beamlines. One of the first apparatuses was installed at HASYLAB, MAX80, a single-stage multi-anvil system. MAX80 allows in-situ diffraction studies in conjunction with the simultaneous measurement of elastic properties up to 10 GPa and 1600°C.
Today new materials and the use of high brilliant synchrotron sources allow constructing double-stage multi-anvil systems for X-ray diffraction to reach much higher pressures. The newly designed high-flux hard wiggler (HARWI-II) beamline is an ideal X-ray source for this kind of experiments.
The MAX200x is operated in the double-stage compression mode, in which the first stage is the DIA-type apparatus with six anvils (Fig. 1) and the second stage consists of eight anvils.

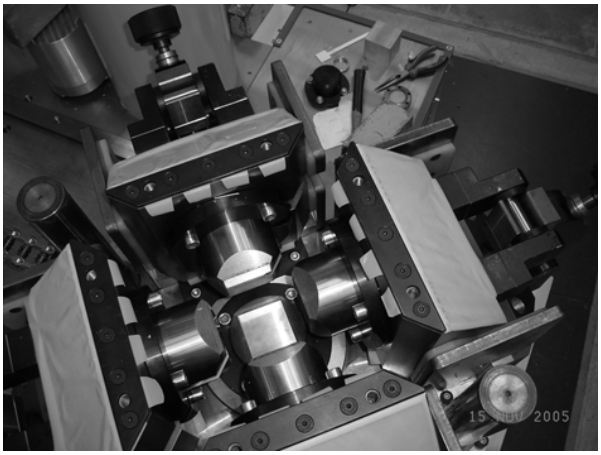


Figure 1: MAX200x high pressure cell (DIA-type).

This system has a capability of generating pressures up to 25 GPa and temperatures of 2000° C by a resistance furnace [1].
For detecting the X-rays we use a high purity Germanium detector which is cooled by a Kleemenko cycle cooler. The Ge-detector is mounted on goniometer which is adjusted to the centre of the press and can rotate from 0° up to 15°. It is assembled on a stepper motor driven table which can be displaced in z-, x-, and y-direction.
For deformation experiments and viscosity studies under in situ conditions X-radiography is indispensable. To measure X-ray absorption as a tool for in situ density measurements of melts a ionization chamber is available.

[1] C. Lathe, F. Schilling, H.J. Müller, H.J. Reichmann and J. Lauterjung, HASYLAB Annual Report (2005).

Integrale Strukturinvarianten

Bernd Müller

Friedrich-Schiller-Universität Jena, Institut für Physikalische Chemie, Lessingstraße 10, 07743 Jena.
E-Post: bernd.mueller@uni-jena.de

In dieser Arbeit sollen zwei integrale Strukturinvarianten vorgestellt werden, die sowohl für kristalline als auch nichtkristalline Materialien gelten und die auf der radialen Verteilungsfunktion $RDF(r)$ und deren Fouriertransformierten, dem Strukturfaktor $F(s)$ basieren.

So hängt die radiale Verteilungsfunktion $RDF(r) = \rho_0\,\mathrm{d}K(r)/\mathrm{d}r = \mathrm{d}R(r)/\mathrm{d}r$ einerseits mit der radialen Abstandsfunktion $R(r) = (1/N)\sum_{n=1}^{N}\sum_{m=1}^{N}\delta(r-r_{nm})$ und andererseits mit dem reduzierten 2. Moment von Punktmengen $K(r)$ zusammen. Die eigentliche charakteristische Strukturfunktion $\Delta\rho(r)$ enthält die reduzierte Paarkorrelationsfunktion $g(r) = \gamma(r)\,(\Delta\rho\,/\,\rho_0) = RDF(r)/(4\pi r^2\rho_0) - \gamma(r)$, wobei $(\gamma(r) \overset{r\to\infty}{\longrightarrow} 1)$ die Gestaltabstandsfunktion und ρ_0 die mittlere Punktdichte ist.

Eine wesentliche Strukturinvariante ist das Integral $\int_0^R g(r)\,\mathrm{d}r$, welches sich mittels $\int_0^R g(r)\,\mathrm{d}r \simeq -B_0 - (F(s_1)/3\pi)\,B\,\cos(3\pi\,R/B)\,\exp(-2\pi\,R/L)$ approximieren läßt, wobei B_0 eine charakteristische Strukurgröße und ein Maß für die strukturelle Konfigurationsentropie $S_{konf} \sim \ln(B_W/B_0)$, $F(s_1)$ der Wert des 1. starken Peaks, $B = \overline{B}_W$ die mittlere Breite des typischen Wirkungsbereichspolyeders, wenn $s_1 \simeq 2\pi/d(h_p,k_p,l_p)$, und L die Korrelationslänge der homogenen Strukturbereiche ist. Der Quotient L/B_W ist eine universelle und lokale sowie globale Strukturinvariante, welche die Bedingung für das lokale Theorem kristalliner Strukturen beinhaltet $L/B_W > 6$.

Eine weitere wesentliche globale Strukturinvariante ist das Integral $\int_0^S s\,(F(s)-1)\,\mathrm{d}s$ über den reduzierten Strukturfaktor $s\,(F(s)-1)$, das durch folgende Funktion approximiert werden kann $\int_0^S s\,(F(s)-1)\,\mathrm{d}s \simeq -2\pi^2\,\rho_0 - N(\mathrm{d}R(R_1))/R_1\,\sin(R_1\,S)\,\exp(-1/3\,\Delta\overline{r}^2\,S^2)$, wobei $N(\mathrm{d}R(R_1))$ die Koordinationszahl beim 1. Abstand R_1 und $\Delta\overline{r}^2$ die Fluktuation von R_1 ist, welche sich aus einem Scharmittel der Konfiguration und einem Zeitmittel der Dynamik (proportional der Debye-Temperatur Θ) von R_1 zusammensetzt. Diese Funktion ist jeweils für $s = n\pi/R_1$ gleich $-2\pi^2\,\rho_0$, so daß $F(s)$ mittels des Wertes von ρ_0 an diesen Stellen absolut angepaßt bzw. ρ_0 ermittelt werden kann. Die Bestimmung des Wertes von $\Delta\overline{r}^2(T)$ als Funktion von T eröffnet die Möglichkeit, den Glasübergang strukturell und dynamisch zu charakterisieren.

Die Bedeutung der beiden integralen Strukturinvarianten für die Charakterisierung solcher Struktureigenschaften wie der mittleren Breite des typischen Wirkungsbereichspolyeders $B = \overline{B}_W$, der Korrelationslänge L, der typischen strukturellen Längengröße B_0 und der Fluktuation $\Delta\overline{r}^2(\Theta)$ werden an verschiedenen Strukturbeispielen erläutert und demonstriert.

Effect of *B*”-site cation on the local structure of perovskite-type relaxor ferroelectrics

B. Mihailova[a], B. Güttler[b], T. Malcherek[a], C. Paulmann[a], R. Stosch[b], M. Gospodinov[c], U. Bismayer[a]

[a]Mineralogisch-Petrographisches Institut, Universität Hamburg, Grindelallee 48, D-20146 Hamburg, Germany
[b]Physikalisch-Technische Bundesanstalt, Bundesallee 100, 38116 Braunschweig, Germany
[c]Institute of Solid State Physics – BAS, Blvd. Tzarigradsko Chausee 72, 1784 Sofia, Bulgaria

mi0a007@uni-hamburg.de

Relaxor ferroelectrics are multi-functional materials with a wide range of application (pyroelectric devices, capacitors, ultrasonic imaging, RAM etc.). Near room temperature they exhibit extraordinary high dielectric permittivity, piezoelectric and electrooptical parameters, although their structure, as detected by diffraction methods, remains pseudo-cubic even at very low temperatures. The unique macroscopic properties of these materials are due to their rather complex nanoscale structure. The details of paraelectric-to-relaxor ferroelectric phase transition are still not clear. To better understand the local structural phenomena occurring in relaxors we have applied X-ray diffraction, X-ray diffuse and Raman scattering on single crystals of stoichiometric $PbSc_{0.5}Ta_{0.5}O_3$ (PST) and $PbSc_{0.5}Nb_{0.5}O_3$ (PSN) as well as mixed $PbSc_{0.5}(Nb_xTa_{1-x})_{0.5}O_3$. The results reveal different preferred ferroic species in PST and PSN. Near the dielectric constant maximum cooperative shifts of Pb atoms with respect to the oxygen layers perpendicular to the cubic body diagonal occur in larger spatial regions for PST than for PSN. On cooling this structural modification becomes preferential for PST, thus giving rise to highly anisotropic ferroelectric domains. In PSN the temperature decrease favours *B*-cation deviations from the BO_6-octahedral centres. This leads to the formation of small-sized polar clusters distributed in an isotropic matrix. Near 180 K PST undergoes an additional phase transition, which involves reduction of the rotation symmetry. Loading of Nb into PST affects strongly the nanoscale domain texture and the structural transformations that occur on cooling.

Acknowledgements: The financial support of the Deutsche Forschungsgemeinschaft is gratefully acknowledged.

Segregation in $NaLn(WO_4)_2$

D. Klimm, S. Ganschow, R. Bertram

Institut für Kristallzüchtung, Max-Born-Str. 2, 12489 Berlin

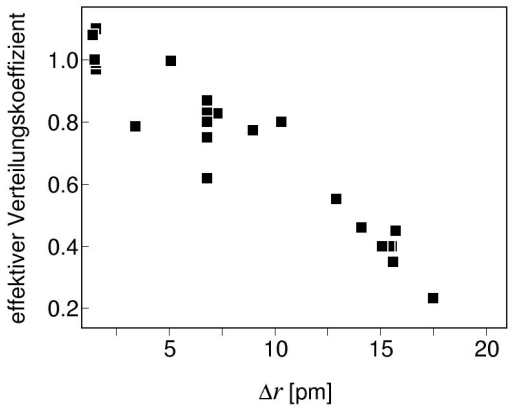
klimm@ikz-berlin.de

Die tetragonalen Natrium-Seltenerd-Wolframate beschäftigen die Laserphysiker seit nunmehr über 40 Jahren. Zunächst vor allem wegen der einfachen Herstellbarkeit von Einkristallen (fast alle Verbindungen der Reihe schmelzen kongruent) und Dotierbarkeit mit den verschiedenen Seltenerdionen als aktive Lasermaterialien attraktiv, richtete sich das Interesse später mehr und mehr auf die Anwendung nichtlinearer optischer Effekte, wie zum Beispiel zur Frequenzverschiebung in Raman-Lasern.

Dank umfangreicher systematischer Untersuchungen in den frühen 1970er Jahren sind die Zustandsdiagramme zahlreicher Na_2WO_4–$Ln_2(WO_4)_3$ Systeme gut bekannt. Aus diesen lassen sich einige Vorhersagen über das Verhalten der binären Mischungen $Na(Ln^I,Ln^{II})(WO_4)_2$ ableiten:

- Die peritektische Zersetzung der Kristalle mit kleinen Seltenderdionen (Yb, Lu) lässt sich durch Beimischung größerer Seltenerdionen verhindern.
- In Mischkristallen hat die Komponente mit dem größeren Seltenerdion auch stets den größeren Verteilungskoeffizienten.

Im experimentellen Teil wurden Mischkristalle mit verschiedenen Seltenerdionen Ln^I und Ln^{II} nach der Czochralski-Methode gezüchtet. Die Verteilung der Seltenerdionen entlang der Kristallachse wurde mittels ICP OES gemessen und daraus die entsprechenden Segregationskoeffizienten ermittelt. Dabei konnten die obigen Vorhersagen prinzipiell bestätigt werden. Trägt man die ermittelten Verteilungskoeffizienten als Funktion der Differenz Δr des Seltenerdionenradius r_{Ln} vom mittleren Seltenerdionenradius auf, so erhält man eine nahzu lineare Abhängigkeit, aus der sich die Verteilungskoeffizienten für beliebige Kombinationen Ln^I, Ln^{II}... ablesen lassen.



[1] A.R. Gizhinski, *Neorg. Mater.* **8**, 1326-1327 (1972).
[2] V.N. Karpov, E.J. Rode, *Zh. Neorg. Khim.* **16**, 1410-1412 (1971).
[3] E.J. Rode, M.M. Ivanova, G.M. Balagina, E.M. Resnik, *Zh. Neorg. Khim.* **16** 1407-1409 (1971).

Röntgenographische Elektronendichtebestimmung von unterschiedlich synthetisierten YNi_2B_2C-Einkristallen

T. Leisegang[a], D. C. Meyer[a], P. Paufler[a], D. Souptel[b], G. Behr[b], B. Bergk[c], O. Ignatchik[d], J. Wosnitza[d], A. Ormeci[e], H. Rosner[e]

[a]Institut für Strukturphysik, TU Dresden, D-01062 Dresden; [b]Leibniz-Institut für Festkörper- und Werkstoffforschung, D-01171 Dresden; [c]Institut für Festkörperphysik, TU Dresden, D-01062 Dresden; [d]Hochfeld-Magnetlabor Dresden, Forschungszentrum Rossendorf, D-01314 Dresden; [e]Max-Planck-Institut für Chemische Physik fester Stoffe, D-01187 Dresden

leisegang@physik.tu-dresden.de

Das Übergangsmetall-Borkarbid YNi_2B_2C (Raumgruppe (139) $I4/mmm$) geht bei Temperaturen unterhalb von ca. 15 K vom normalleitenden in den supraleitenden Zustand über [1]. Das supraleitende Verhalten ist stark von der chemischen Zusammensetzung im schmalen Homogenitätsbereich und von Feinheiten der Struktur abhängig.

Qualitativ hochwertige Einkristalle lassen sich mit dem Zonenschmelzverfahren [2] oder der Flusszüchtung [3] synthetisieren. Zur Bestimmung der elektronischen Bandstruktur sowie zur Charakterisierung der supraleitenden Energielücke wurden von *Ignatchik et al.* [4] *de Haas-van Alphen* (*dHvA*) Messungen an Einkristallen beider Züchtungsmethoden durchgeführt. Die *dHvA*-Oszillationen weisen eine ungewöhnliche Dämpfung in der supraleitenden Phase für die zonengeschmolzenen Proben auf. Im Unterschied dazu lassen sich für flussgezogene Proben Oszillationen deutlich bis zu tiefen Temperaturen beobachten.

Zur Aufklärung dieser Unterschiede wurden nun an denselben Proben röntgeneinkristalldiffraktometrische Messungen bei Raumtemperatur durchgeführt. Neben der Strukturverfeinerung zur Bestimmung der exakten Kristallstruktur werden verschiedene Fehlordnungsmodelle diskutiert. Die aus den verfeinerten Parametern berechneten Elektronendichteverteilungen werden mit theoretischen Berechnungen verglichen. Erste Ergebnisse weisen auf unterschiedliche Besetzungswahrscheinlichkeiten der C-Lage hin.

Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft im Rahmen des SFB 463 unterstützt.

[1] R. Nagarajan et al. *Phys. Rev. Lett.* **72**, 274-277 (1994).
[2] D. Souptel et al. *J. Cryst. Growth* **276**, 652-662 (2005).
[3] P. Canfield et al. *Phys. Today* **51**(10), 40-46 (1998).
[4] O. Ignatchik et al. *J. Magn. Magn. Mat.* **290-291**, 424-427 (2005).

X-ray diffraction study of piezoelectric tensor in BiB_3O_6

O. Schmidt[a], S. Gorfman[a], W. Morgenroth[b], A. Pucher[c], U. Pietsch[a]

[a] Solid state physics department, Siegen University, Siegen, Germany
[b] Department for Inorganic Chemistry, University of Göttingen, Germany, Department of Chemistry, Aarhus, Denmark and HASYLAB at DESY, Hamburg, Germany
[c] Institute of physics, Potsdam University, Potsdam, Germany

pietsch@physik.uni-siegen.de

The application of a permanent external electric field to a single crystal induces the changes in microscopic structure and lattice geometry. The first phenomenon is associated with the displacements of atomic positions within a fixed unit cell and results in the dielectric polarization of a crystal media. The second phenomenon is related to the change of crystal lattice parameters. It results in the macroscopic deformation of a crystal under external electric field (converse piezoelectric effect). The information about atomic displacements within a unit cell is obtained from the study of X-ray diffraction intensities. The macroscopic deformation can be simultaneously quantified from the angular positions of the diffraction maxima.

The aim of this work is to study the electric field induced macroscopic deformations in BiB_3O_6 crystal by monitoring the rocking curves of different reflections. The plane shaped sample of BiB_3O_6 was cut parallel to (010) Miller planes. External high voltage was applied to the silver contacts deposited on the sample faces. The measurements were performed at D3 four circle diffractometer beamline at HASYLAB. The modulation-demodulation technique was applied to perform the quasi-simultanious measurement of the rocking curve with zero, positive and negative voltage applied to the sample. The peak shifts and intensity variation for about 40 reflections were measured. We have used the following equation relating the elements of macroscopic deformation tensor, e_{ij}, with the observed peak shift, $\Delta\theta$:

$$\Delta\theta = -\tan\theta e_{ij} E H_i H_j / H^2 + e_{ij} E H_i g_j / H \cdot$$

Here E is an external electric field, perpendicular to (010) Miller planes, H_i are the components of the scattering vector with respect to a crystal Cartesian system. The vector $\mathbf{g} = [\mathbf{H} \times \boldsymbol{\omega}] / H$ is defined by the orientation of the crystal with respect to goniometer coordinates, where the vector $\boldsymbol{\omega}$ represents the ω-circle rotation of the goniometer. The symmetric part of the obtained macroscopic deformation tensor, e_{ij}, represents the piezoelectric constants d_{2ij}, which were determined on the basis of the collected experimental data. The obtained piezoelectric constants are compared to those, obtained in the work [1].

The authors acknowledge the support of DFG (priority program 1178) and Prof. L. Bohatý (University of Cologne) for providing the sample of BiB_3O_6.

[1] Haussühl, S., Bohatý, L., Becker, P. Appl. Phys. **A82,** p. 495-502 (2006)

The effect of crystal symmetry on the spectral decomposition of the linear elastic tensor

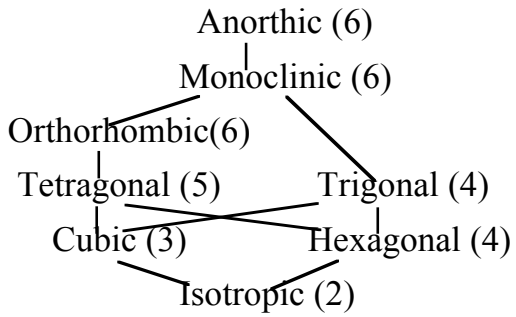
H. Grimmer[a]

[a] Paul Scherrer Institut, CH-5232 Villigen PSI, Switzerland.

Hans.Grimmer@psi.ch

In a series of papers Theocaris & Sokolis [1-4] described the spectral decomposition of the elastic compliance and stiffness fourth-rank tensors for crystals with different point group symmetries. They found that the number of different eigenvalues plus the number of different "eigenangles" is equal to the number of independent tensor components for monoclinic, orthorhombic, tetragonal, hexagonal and cubic crystals as well as in the isotropic case [1,2]. For trigonal crystals they found a result that did not fit into the general picture sketched above [3]. In [4] they rediscussed the results obtained in [1,2], but did not mention the trigonal case, maybe because they felt that something was wrong in [3]. We, therefore, shall reconsider the trigonal case in this contribution.

The compliance and stiffness tensors being invariant under inversion, $\bar{1}$, the restrictions on their form imposed by point group symmetry will depend only on the Laue class. Because there are 11 Laue classes, the number of different restrictions cannot be larger than 12 if also the isotropic case is included. It is well known that the restrictions are the same for the two hexagonal Laue classes and also for the two cubic Laue classes (See e.g. [5]). Forte & Vianello [6] distinguish only 8 symmetry classes of elastic tensors, not 10. It will be shown that this is due to the fact that the tensors of the two trigonal Laue classes belong to the same symmetry class; similarly the tensors of the two tetragonal Laue classes.



Hierarchy of the 10 symmetry classes of linear elastic tensors. The numbers of independent eigenvalues are given in parentheses.

[1] P.S. Theocaris, D.P. Sokolis, *Acta Cryst.* A**55**, 635-647 (1999).
[2] P.S. Theocaris, D.P. Sokolis, *Acta Cryst.* A**56**, 319-331 (2000).
[3] P.S. Theocaris, D.P. Sokolis, *Z. Kristallogr.* **215**, 1-9 (2000).
[4] P.S. Theocaris, D.P. Sokolis, *Acta Mech.* **150**, 237-261 (2001).
[5] J.F. Nye, Physical Properties of Crystals: their Representation by Tensors and Matrices. 2nd edition, Clarendon Press, Oxford 1985.
[6] S. Forte, M. Vianello, *J. Elasticity* **43**, 81-108 (1996).

Crystal growth and properties of $LaBO_2MoO_4$

P. Becker

Institute of Crystallography, University of Cologne

petra.becker@uni-koeln.de

Among nonlinear optical frequency conversion processes the stimulated Raman scattering (SRS) is a highly effective possibility for the generation of new frequencies of coherent light. During the last decade, a variety of crystals were investigated concerning their SRS properties (see e.g. [1] for a compilation) and among them some crystals that contain structural building units such as $[MoO_4]$, $[WO_4]$, $[SO_4]$ are found to show remarkably high Raman gain coefficients. Usually, the total-symmetric vibration of these $[XO_4]$ groups prove to be the efficient SRS active mode. With regard to this crystal chemical aspect of SRS the title compound was selected as a candidate for a new SRS material. Furthermore, $LaBO_2MoO_4$ offers the possibility of doping with Nd^{3+} for the potential realization of a self-SRS system.

The crystal structure of $LaBO_2MoO_4$ is formed by isolated $[MoO_4]$ tetrahedra that are connected by $[LaO_{10}]$ polyhedra and planar $[BO_3]$ groups and the compound is reported to crystallize with monoclinic symmetry $P2_1$ [2]. Besides the structural information no further data concerning $LaBO_2MoO_4$ can be found in the literature. The crystals melt congruently at 1068°C, however, the melt shows strong incongruent evaporation which prevents the application of standard crystal growth methods from stoichiometric melt. A detailed investigation of the quasi-ternary phase diagram La_2O_3-MoO_3-B_2O_3 within the region of growth relevance is reported in this contribution and the results of crystal growth experiments by the top seeded solution growth technique (TSSG) are shown. The crystals of $LaBO_2MoO_4$ are investigated concerning their thermal stability, the thermo-optic behaviour and the thermal expansion. Furthermore, the results of first synthesis experiments of $La_{1-x}Nd_xBO_2MoO_4$ ($0.01 \leq x < 0.1$), that are currently in progress, are presented.

[1] A.A. Kaminskii, *phys. stat. sol. (a)* **200**, 215-296 (2003).
[2] K.K. Palkina, V.Z. Saifuddinov, V.G. Kuznetsov, B.F. Dzhurinskii, G.V. Lysanova, E.M. Reznik, *Russ. J. Inorg. Chem.* **24**, 663-666 (1979).

Physical properties of PbB_4O_7 and SrB_4O_7

L. Bohatý[a], S. Haussühl[a], J. Liebertz[a], P. Becker[a], W.-D. Stein[b] and M. Braden[b]

[a]Institute of Crystallography, University of Cologne
[b]II. Physical Institute, University of Cologne

ladislav.bohaty@uni-koeln.de

Both, PbB_4O_7 and SrB_4O_7 (as well as EuB_4O_7) crystallize in the orthorhombic, polar space group $Pnm2_1$ [1-3]. The polar symmetry of these compounds raised interest concerning their nonlinear optical (electro-optic properties and SHG, [4-7]) and electromechanical (piezoelectricity, [4,5]) properties already in earlier times. However, the difficulties of growth of large single crystals of optical quality turned out to be the main obstacle for physical investigations of these compounds. In our group a suitable strategy for the growth of high quality single crystals with dimensions up to 50 x 40 x 20 mm^3 (PbB_4O_7) and 15 x 15 x 20 mm^3 (SrB_4O_7) was developed [8].

In this contribution we present elastic, thermo-elastic and thermal properties, together with a detailed structural study of PbB_4O_7 and SrB_4O_7. The elastic and thermo-elastic tensors $[c_{ijkl}]$ and $[T_{ijkl}]$ were determined by the aid of ultrasonic resonant frequencies of plane-parallel plates and by the RUS method; coefficients of thermal expansion α_{ij} and their temperature dependence were measured using an inductive TMA system.

The elastic coefficients of both compounds are very similar in magnitude, however, a comparison of the anisotropy of the longitudinal elastic compliances s'_{1111} shows that PbB_4O_7 has higher values of s'_{1111} than SrB_4O_7 in nearly all directions with exception of $\vec{e}_3$ ($\| \vec{a}_3$), where $(s'_{1111}(SrB_4O_7) - s'_{1111}(PbB_4O_7))$ has a positive maximum. Our structural investigations allow a detailed comparison of the coordination surroundings of Pb^{2+} and Sr^{2+} ions, respectively, concerning the stereochemical activity of the lone electron pair of the Pb^{2+} ion. The comparison signalizes that, due to the slight off-center shift of Pb within its coordination surrounding along the $\vec{a}_3$-axis, a moderate influence of the lone electron pair (oriented along $\vec{a}_3$) is present in PbB_4O_7. This coincides with the observed enhanced weakness of the structure of PbB_4O_7 in this direction in comparison to SrB_4O_7.

[1] J. Krogh-Moe, *Acta Chem. Scand.* **18**, 2055-2060 (1964).
[2] A. Perloff, S. Block, *Acta Cryst.* **20**, 274-279 (1966).
[3] K. Machida, G. Adachi, J. Shiokawa, *Acta Cryst. B* **36**, 2008-2011 (1980).
[4] L. Bohatý, *Z. Kristallogr.* **164**, 279-283 (1983).
[5] L. Bohatý, J. Liebertz, S. Stähr, *Z. Kristallogr.* **172**, 135-138 (1985).
[6] Y.S. Oseledchik, A.L. Prosvirnin, A.I. Pisarevskiy, V.V. Starshenko, V.V. Osadchuk, S.P. Belokrys, N.V. Svitanko, A.S. Korol, S.A. Krikunov, A.F. Selevich, *Opt. Mater.* **4**, 669-674 (1995).
[7] D.L. Corker, A.M. Glazer, *Acta Cryst. B* **52**, 260-265 (1996).
[8] J. Liebertz, *Prog. Cryst. Growth Charact.* **6**, 361-369 (1983).

Mechanical, thermomechanical and optical properties of $RE(HCOO)_3 \cdot 2H_2O$ (RE = Y, Er)

L. Bohatý, S. Haussühl, L. Bayarjargal, P. Becker

Institute of Crystallography, University of Cologne

ladislav.bohaty@uni-koeln.de

Rare earth formate dihydrates, $RE(HCOO)_3 \cdot 2\ H_2O$, with RE = Y, Tb – Tm crystallize in the orthorhombic, non-centrosymmetric space group $P2_12_12_1$ [1-3]. The nonlinear optical properties (SHG) of the Y-compound were first investigated 22 years ago [4], and, although SHG phase matching is possible, no further interest was paid to the NLO properties of the crystal family of $RE(HCOO)_3 \cdot 2\ H_2O$ due to the rather small SHG coefficients. In a recent investigation of stimulated Raman scattering (SRS) and cascaded $\chi^{(2)}$-$\chi^{(3)}$ processes in $Y(HCOO)_3 \cdot 2\ H_2O$, however, we found a strong internal activity of SHG during $\chi^{(3)} \rightarrow \chi^{(2)} \rightarrow \chi^{(3)}$ frequency conversion in directions of type I and type II SHG phase matching [5]. This initiated our redetermination of the $[d_{ijk}^{SHG}]$ tensor of $Y(HCOO)_3 \cdot 2\ H_2O$.

Besides the above mentioned NLO properties only piezoelectric and electro-optic coefficients of $RE(HCOO)_3 \cdot 2\ H_2O$ (RE = Y, Er) [6] are known in literature. In this contribution we present a study of the elastic, thermo-elastic and thermal properties together with linear optical investigations of $RE(HCOO)_3 \cdot 2\ H_2O$ (RE = Y, Er) and the nonlinear optical d_{ijk}^{SHG}-coefficients of $Y(HCOO)_3 \cdot 2\ H_2O$.

Single crystals of high optical grade of both compounds with dimensions up to 50 x 50 x 30 mm^3 were grown from dilute formic acid (10%) at 75°C by slow evaporation of the solvent [6]. The elastic tensors $[c_{ijkl}]$ and the thermo-elastic tensors $[T_{ijkl}]$ were determined using the method of elastic resonant frequencies of plane-parallel plates and resonant ultrasound spectroscopy (RUS method), coefficients of thermal expansion α_{ij} and their temperature dependence were measured using an inductive TMA system. The results of our detailed linear optical investigations allow a precise calculation of phase matching directions for different $\chi^{(2)}$ frequency conversion processes, for SHG our data confirm in principle the results of [4]. Using the Maker fringes method we determined the three independent SHG coefficients: $d_{123}^{SHG} = 0.08(4)$, $d_{213}^{SHG} = 0.08(4)$, $d_{312}^{SHG} = 0.07(4)$ [10^{-12} m/V].

[1] A. Pabst, *Can. Mineral.* **16**, 437-446 (1978).
[2] A.S. Antshyshkina, A.M. Porai-Koshits, I.V. Arkhangelskaya, L.A. Butman, *Koordinats. Khim.* **2**, 565-570 (1976).
[3] H.-R. Wenk, *Z. Kristallogr.* **154**, 137-145 (1981).
[4] A.E. Andreichuk, L.M. Dorozhkin, Y.I. Krasilov, I.A. Mslyanizin, S.M. Portnova, L.V. Soboleva, L.I. Khapaeva, V.D. Shigorin, G.P. Shipulo, *Sov. Phys. Crystallogr.* **28**, 547-548 (1983).
[5] A.A. Kaminskii, L. Bohatý, P. Becker, H.J. Eichler, J. Hanuza, M. Maczka, K. Ueda, K. Takaichi, H. Rhee, G.M.A. Gad, *phys. stat. sol. (a)* **201**, 3200-3216 (2004).
[6] L. Bohatý, *Z. Kristallogr.* **194**, 235-239 (1991).

Thermal Stability of Pb doped Neodymium Molybdate

R. Kurtz, C. Paulmann and U. Bismayer

Mineralogisch-Petrographisches Institut,
Universität Hamburg, D-20146 Hamburg

kurtz@mineralogie.uni-hamburg.de

Recently, rare earth doped tungstates and molybdates gained considerable interest as potential materials in diode laser applications.

Different Nd-doped molybdates were synthesised by a flux melting procedure (1280 °C) using MoO_3 and PbO as flux solvent followed by a slow cooling to 1170 °C with a rate of 2.5°/h. Electron microprobe analysis of the synthesised crystals gave two different compounds with average chemical formula of $Pb_{0.06}Nd_{1.96}Ge_{0.92}Mo_{1.06}O_8$ (NGM) and $Pb_{0.64}Nd_{4.32}Mo_{2.96}O_{16}$ (PNM), respectively.

Single crystal studies were carried out using a Bruker-Nonius KappaCCD (λ=0.07109nm). The refinements showed NGM to be isostructural to scheelite ($I4_1/a$) with lattice constants of a=5.202(1)Å and c=11.539(2)Å, whereas PNM crystallises with space group $Pn\bar{3}n$ (a=11.074(1)Å), similar to $CdY_4Mo_3O_{16}$ [1] and $Nd_5Mo_3O_{16}$ [2].

Further experiments were carried out to characterise the thermal stability of the synthesised compounds. Powder diffraction studies up to 1300 °C using a X'Pert system with attached Anton Paar heating device did not give any indication for phase transitions or melting. However, for PNM a considerable precipitation of $PbMoO_4$ was observed.

Detailed DTA/TG experiments up to 1400 °C showed a mass loss for both compounds starting at 1100 °C. For NGM a mass loss of 3.2 wt.% was observed, very close to the total amount of 3.7 wt.% $PbMoO_4$ of the average chemical formula. The DTA/TG experiments on PNM revealed a far slower mass loss, still in progress by reaching the upper experimental specifications of the instrument. An electron microprobe characterisation to clarify the exact chemical composition of the annealed samples is currently in progress.

[1] Bourdet, J. B., Chevalier, R., Fournier, J. P., Kohlmuller, R., Omaly, J. Acta Cryst. B**38** 2371-2374 (1982).
[2] Hubert, P. H., Michel, P., Thozet, A., C. R. Seances Acad. Sci. C**276** 1779-1781 (1973).

Structure and Properties of a New Compound of Copper Oxalate with Hydroxypyridine

L. Wiehl[a], J. Schreuer[a], E. Haussühl[a], K. Removic-Langer[b], V. Pashchenko[b], B. Wolf[b] and M. Lang[b]

[a]Institute of Mineralogy/Crystallography; [b]Institute of Physics, University of D-60054 Frankfurt/Main, Germany

L.Wiehl@kristall.uni-frankfurt.de

Compounds with magnetic interactions in low dimensions can be designed by combining spin bearing metals with organic molecules. A very promising molecule for this purpose is the oxalate molecule because of its versatile bridging abilities via the two carboxylate groups.

There are several examples in the literature, where metals like Co, Ni or Cu are connected to polymeric chains by oxalate anions. The arrangement of the chains in the crystal structure and the interchain distances depend on additional ligands coordinated to the metals, like H_2O [1], tetramethylethylenediamine [2], aminomethylpyridine [3] or hydroxypyridine [4]. These variations lead to different metal-metal distances and chemical surroundings, which affect type and strength of the magnetic interactions.

Here we present a new compound with 3-hydroxypyridine (PyOH = C_5H_5NO) and copper(II) oxalate (ox = C_2O_4), namely [(PyOH)Cu(ox)]·H_2O. Crystals were grown from aqueous solution by evaporation of water at ambient temperature. They are light green platelets parallel to (100) with a length of several mm. The crystal structure (space group $P2_1/c$) is built up from copper oxalate chains, extending along the b-axis, which are packed very closely with an interchain Cu-Cu distance of only 4.130 Å and an interchain Cu-O distance of 2.405 Å, connecting the chains to layers parallel to (100).

The magnetic susceptibility was measured using a Quantum design SQUID magnetometer MPMS-XL. The susceptibility shows a pronounced broad maximum around T = 260 K, decreases rapidly as the temperature is lowered, and reaches a minimum at 70 K. This magnetic response is consistent with the behaviour of weakly coupled or isolated oxalate-bridged Cu^{2+} dimers with a strong antiferromagnetic intradimer exchange coupling J = 403 K. The increase of χ upon further cooling is attributed to the presence of a small amount (2.3%) of uncoupled S = 1/2 spins.

The crystal structure and its implication on the magnetical properties will be discussed in comparison with structurally related oxalates.

Financial support from the DFG (Forschergruppe 412) is gratefully acknowledged.

[1] U. Garcia-Couceiro, O. Castillo, A. Luque, G. Beobide, P. Roman, *Inorg. Chim. Acta* **357**, 339-344 (2004).
[2] J. Ferjani, M. Graia, T. Jouini, *Acta Cryst.* **C61**, m237-m239 (2005).
[3] O. Castillo, A. Luque, P. Roman, F. Lloret, M. Julve, *Inorg. Chem.* **40** 5526-5535 (2001).
[4] O. Castillo, A. Luque, M. Julve, F. Lloret, P. Roman, *Inorg. Chim. Acta* **315** 9-17 (2001).

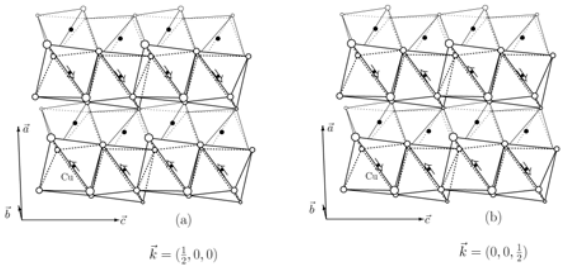
Correlation between structure and magnetic properties in $Cu(Mo_xW_{1-x})O_4$

B. Schwarz[a*], H. Weitzel[a], H. Ehrenberg[a] and H. Fuess[a]

[a]Institute for Materials Science, Darmstadt University of Technology, D-64287 Darmstadt.

schwarz@st.tu-darmstdt.de

$CuWO_4$ crystallizes in a triclinic, distorted wolframite-type structure and can approximately be described as a hexagonal close packing with the cations occupying half of the octahedral sites. At 23.0(2) K the magnetic moments of the Cu^{2+} ions order three-dimensionally antiferromagnetic with the magnetic unit cell doubled along the a-axis (a)[1]. $CuMoO_4$-III is a metastable modification that is isostructural with $CuWO_4$ and also undergoes three-dimensional antiferromagnetic ordering at low temperature (~ 31 K), but with the magnetic unit cell doubled along the c-axis (b)[2], in contrast to $CuWO_4$.



How does the crystal (real)structure change with increasing Mo/W ratio and what does this mean for the magnetic properties, acting as a very sensitive probe for local structural changes? In order to get insight into this correlation, $Cu(Mo_xW_{1-x})O_4$-single crystals (grown by chemical transport) and -powder (synthesized by the Pechini Method) were characterized concerning structural and magnetic properties. The single crystals were characterized by XRD, TEM, TEM-EDX, magnetisation and heat-capacity measurements and the powder samples by high-resolution synchrotron XRD, TEM and magnetisation measurements.
Recent evaluation of crystal stucture parameters, obtained by single crystal x-ray-diffraction measurements for several stoichiometries x of the isostructural compounds $Cu(Mo_xW_{1-x})O_4$, suggests that there is a stoichiometry-dependent isosymmetric crystallographic phase transition from one triclinic modification to the other for x~0.3. It is assumed that this crystallograhpic transition is accompanied by a discontinous change of magnetic coupling constants, in a way that the magnetic structure changes discontinuously from the $CuWO_4$-type to the $CuMoO_4$-III-type.
Financial support by the "Deutsche Forschungsgemeinschaft" (DFG) is gratefully acknowledged (WE 1542/5-1).

[1] J.B. Forsyth, C. Wilkonson, A.I. Zvyagin, *J. Phys.: Condens. Matter* **3**, 8433-8440 (1991).
[2] H. Ehrenberg, M. Wiesmann, J. Garcia-Jaca, H. Weitzel,H. Fuess, *Journal of Magnetism and Magnetic Materials* **182**, 152-160 (1998).

Anisotrop-diffuse Streuung in Cadmium-pyroniobat

T. Malcherek[a], U. Bismayer[a], R. Miletich[b] und C. Paulmann[a]

[a]Mineralogisch-Petrographisches Institut, Universität Hamburg, Grindelallee 48, D-20146 Hamburg; [b]Mineralogisches Institut, Universität Heidelberg, INF 236, D-69120 Heidelberg

Beugungsexperimente an $Cd_2Nb_2O_7$-Einkristallen mit Synchrotronstrahlung an der F1-Strahllinie des Hasylab zeigen bei Raumtemperatur deutliche Ebenen diffuser Streuintensität. Diese Beugungseffekte deuten darauf hin, daß die kubische Symmetrie lokal bereits weit oberhalb der gemäß Ref. [1] bei $T_s = 204$ K auftretenden improper ferroelastischen Phasenumwandlung verletzt wird. Bei $T < T_s$ sind für $Cd_2Nb_2O_7$ weitere Phasenumwandlungen beschrieben [2]. Insbesondere unterhalb $T_c \approx 194$ K liegt eine ferroelektrische Phase mit Relaxor-ähnlichen Eigenschaften vor [1].
Die beobachteten Ebenen diffuser Streuung verlaufen senkrecht zu den kubischen ⟨110⟩-Richtungen. In der Kristallstruktur verlaufen entlang dieser Richtungen Ketten aus trans-eckenverknüpften NbO_6-Oktaedern neben parallelen O-Cd-O-Zickzackketten. Das Auftreten der anisotrop-diffusen Streueffekte wird im Zusammenhang mit der bereits bekannten dynamischen Cd-Fehlordnung [3] und mit ähnlichen, an anderen Übergangsmetalloxiden beobachteten Effekten [4, 5] diskutiert.

[1] M. Tachibana, H. Kawaji, and T. Atake. *Phys. Rev. B*, 70:064103, 2004.
[2] A. Küster. Dissertationsschrift, 1992.
[3] K. Lukaszewicz, A. Pietraszko, J. Stepiendamm, and N. N. Kolpakova. *Mater. Res. Bull.*, 29:987–992, 1994.
[4] H. Krakauer, R. Yu, C.-Z. Wang, K. M. Rabe, and U. V. Waghmare. *J. Phys.: Condens. Matter*, 11:3779–3787, 1999.
[5] T. Malcherek, C. Paulmann, M. C. Domeneghetti, and U. Bismayer. *J. Appl. Cryst.*, 34:108–113, 2001.

$BaCuSi_2O_6$: Structural phase transition at low temperatures

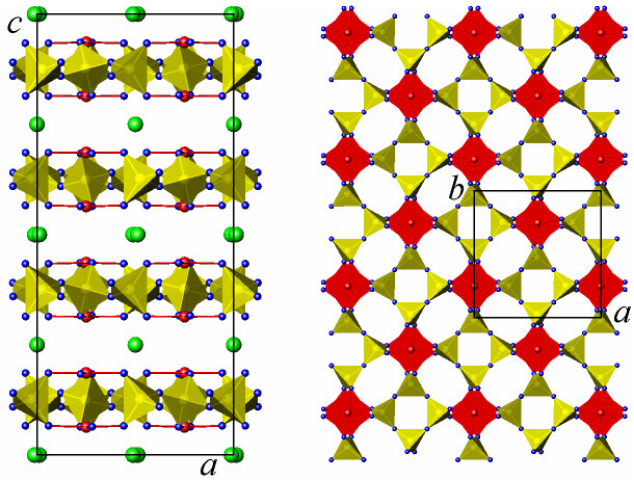
K. Sparta[a], M. Merz[a], G. Roth[a], R. Stern[b], R. Cerny[c] and T. Kimura[d]

[a]Institut für Kristallographie, RWTH Aachen, 52056 Aachen.
[b]National Institute of Chemical Physics & Biophysics, Akadeemia tee 23, 12618 Tallinn, Estonia.
[c]Laboratoire de Cristallographie, 24 quai Ernest-Ansermet, CH-1211 Geneva 4, Switzerland.
[d]Los Alamos National Laboratory, Los Alamos, NM, USA.

sparta@xtal.rwth-aachen.de

$BaCuSi_2O_6$ is a quasi two-dimensional spin gap compound crystallizing in a tetragonal layered structure [1,2]. The Cu^{2+} ions within the $Cu_2Si_4O_{12}$–layers are arranged in a square lattice, forming quasi-isolated Cu–Cu dimers parallel to the *c* axis; the interlayer magnetic coupling is very weak. $BaCuSi_2O_6$ has a spin-singlet dimerized quantum ground state with a spin gap $\Delta = 32$ K [3].

It was already observed that $BaCuSi_2O_6$ undergoes a first order structural phase transition at 610 K, from the space group *I4/mmm* at high temperatures to the room temperature space group $I4_1/acd$ [2]. We present evidence for a new first order structural phase transition towards a slightly incommensurate phase below 100 K from powder and single crystal X-ray diffraction measurements.



Room temperature structure of $BaCuSi_2O_6$. Left: Projection of the structure onto the (***a***,***c***) plane. Right: Projection of a $Cu_2Si_4O_{12}$–layer onto the (***a***,***b***) plane [2].

[1] L.W. Finger, R.M. Hazen, R.J. Hemley, *Am. Mineral.* **74**: 952–855 (1989).
[2] K. Sparta, G. Roth, *Acta Cryst. B* **60**: 491–495 (2004).
[3] Y. Sasago, K. Uchinokura, A. Zheludev, G. Shirane, *Phys. Rev. B* **55**: 8357–8360 (1997).

Untersuchungen zum Existenzfeld von $Ca_xBa_{1-x}Nb_2O_6$ (CBN)

M. Mühlberg[a], M. Burianek[a], P. Görler[b], B.O. Hildmann[b], B. Joschko[a], D. Klimm[c]

[a]Institut für Kristallographie, Universität D-50674 Köln
[b]Deutsches Zentrum für Luft- und Raumfahrt, D-51170 Köln
[c]Institut für Kristallzüchtung, D-12489 Berlin

manfred.muehlberg@uni-koeln.de

Im Gegensatz zu der bekannten ferroelektrischen tetragonalen Bronze $Sr_xBa_{1-x}Nb_2O_6$ (SBN) konnten Einkristalle von $Ca_xBa_{1-x}Nb_2O_6$ (CBN) nur im beschränkten Bereich von ca. $0{,}2 \le x \le 0{,}4$ gezüchtet werden [1].

Für die Bestimmung des Phasensystems wurden Sinterproben der Zusammensetzung $Ca_xBa_{1-x}Nb_2O_6$ ($0 \le x \le 1$) in Abständen von $\Delta x = 0{,}05$ bei 1200, 1300 und 1400° C hergestellt und mittels Hochtemperatur–Differenz-Thermoanalyse (HT-DTA) und Röntgenpulverdiffraktometrie (XRPD) hinsichtlich des Schmelzverhaltens und der vorhandenen Phasen untersucht. Das eingeschränkte Existenzfeld von CBN besitzt einen kongruenten Schmelzpunkt von Ts ≈ 1470° C bei x = 0,28 [2]. Es weist eine deutliche Temperaturabhängigkeit auf und ist bei 1200°C nur noch ca. 10 Mol-% breit.

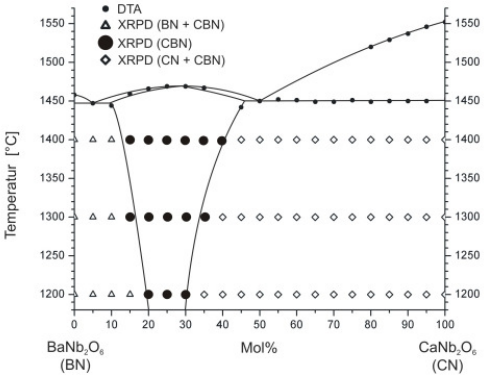


Abb. 1 *Ergebnisse der HT-DTA und der Phasenanalyse mittels XRPD*

Die Abhängigkeit des ferroelektrischen Phasenübergangs vom Ca-Gehalt in der Verbindung wurde u.a. durch temperaturabhängige Wärmekapazitätsmessungen an einkristallinen Proben unterschiedlicher Zusammensetzung untersucht. Die Übergangstemperatur (T_C) dieser Phasenumwandlung 2. Ordnung (λ – Übergang) wird in starkem Maße von der Kristallzusammensetzung beeinflusst: Im untersuchten Bereich zwischen $x_{Ca} = 0{,}257$ und 0,288 nahm T_C linear von 293° C auf 247° C ab, d.h. $\Delta T_c/\Delta x \approx 15$ K/Mol-% (!).

[1] M. Esser, M. Burianek, D. Klimm, M. Mühlberg, *J. Crystal Growth* **240** (2002) 1-5
[2] B. Ullrich, M. Burianek, M. Mühlberg, D. Klimm, B.O. Hildmann, *Z. Kristallogr. Suppl.* **22** (2005) 55

Thermoanalytische- und HT-Röntgenpulverbeugungs-Untersuchungen an Neodymhydroxid $Nd(OH)_3$

A. Neumann und D. Walter

Institut für Chemie der Technischen Universität Berlin, Straße des 17. Juni 135, D-10623 Berlin

anja.neumann@chem.tu-berlin.de

In den letzten Jahren wuchs das Interesse an oxidischen Lanthanoid-Verbindungen aufgrund von Anwendungsmöglichkeiten als Magneten, Supraleiter, Elektrolyte, photolumineszierende Materialien und Katalysatoren [1]. Während sowohl die Hydroxide als auch die Oxide der Lanthanoide gut untersucht sind, liegen über die Lanthanoidoxidhydroxide nur wenige Informationen vor.

Die thermische Umwandlung der hexagonalen Lanthanoidhydroxide $Ln(OH)_3$ [2, 3] führt in einem zweistufigen endothermen Umwandlungsprozess nach den allgemeinen Reaktionsgleichungen

$$Ln(OH)_3 \rightarrow LnOOH + H_2O$$
$$2\ LnOOH \rightarrow Ln_2O_3 + H_2O$$

zu den hexagonalen Oxiden Ln_2O_3 [4, 5].

Mit Hilfe der Thermischen Analyse (TG, DTA, DSC) und Hochtemperatur-Röntgenbeugung (HT-XRD) wurde die Entwässerung des Neodymhydroxides verfolgt. Bei einer Temperatur von ~350°C erfolgt die Umwandlung zu NdOOH, welches bei ~500°C weiter zu Nd_2O_3 entwässert (siehe Abbildung).

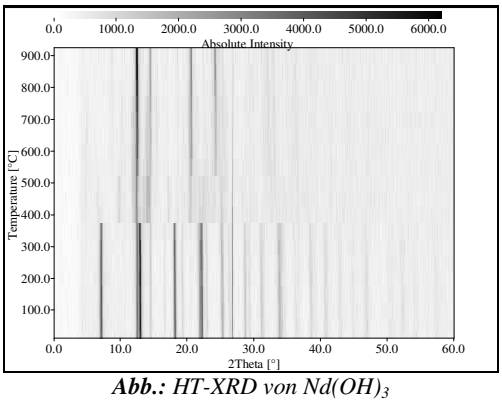


***Abb.:** HT-XRD von $Nd(OH)_3$*

Nach den Ergebnissen der thermischen Analyse wurde Neodymoxidhydroxid bei 400°C dargestellt und durch Röntgenpulverbeugungsuntersuchungen näher charakterisiert. NdOOH kristallisiert monoklin und ist isotyp zu LaOOH [6].

[1] G. Adachi, N. Imanaka, *Chem. Rev.* **98**, 1479 (1998)
[2] J. M Haschke, L. Eyring, *Inorg. Chem.* **10**, 2267 (1971)
[3] A. N. Christensen, *J. Solid State Chem.* **4**, 46 (1972)
[4] A. Neumann, D. Walter, *Thermochim. Acta* published online 20 July (2005)
[5] A. Neumann, D. Walter, *Z. Kristallogr.* **22** (Suppl.), 172 (2005)
[6] P. V. Klevtsov, L. P. Sheina, *Izvestiya Akademii Nauk SSSR, Neorganicheskie Materialy* **1**, 912 (1965)

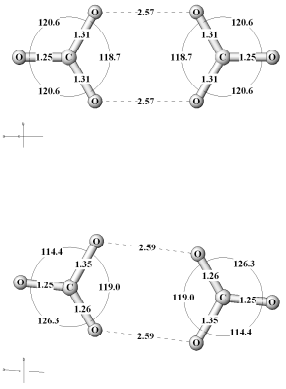
The mechanism of the structural phase transition in $RbHCO_3$

G. Beneke[a], H. Schmidt[b], R. Müller[a], M. Merz[a], G. Heger[a]

[a]Institut für Kristallographie, RWTH-Aachen; [b]Institut für anorganische Chemie, TU Bergakademie Freiberg

gbeneke@xtal.rwth-aachen.de

Crystals of rubidium hydrogen carbonate $RbHCO_3$ are formed of centrosymmetric $[(HCO_3)^-]_2$ dimers at room temperature. The structure is isotypic to the high temperature C2/m phase of $KHCO_3$ [1]. Evidence for a phase transition of $RbHCO_3$ has been found from high resolution solid state ^{13}C and ^{87}Rb NMR [2,3,4]. Due to the isotypic high temperature phase of $KHCO_3$ and $RbHCO_3$ it was supposed that the phase transition in $RbHCO_3$ follows the class equivalent symmetry reduction C2/m -k2-> $P2_1/a$ of index 2 in analogy to $KHCO_3$. We performed x-ray powder diffraction investigations between 295 K and 8 K. A phase transition from the monoclinic C 2/m to a triclinic phase was observed at about 255 K, which is stable down to 8 K. In single crystal x-ray investigations the structure of $RbHCO_3$ at 295 K, 280 K, 260 K, 257 K and 100 K was solved. The low temperature structure of $RbHCO_3$ ($C\bar{1}$) is characterised by a complete ordering of the H-bonds in the $[(HCO_3)^-]_2$ dimers.



The character of the phase transition (C2/m -t2-> $C\bar{1}$, transitionequivalent of index 2) and the Aizu strain of the ferroelastic phase transition was studied by a detailed analysis of the x-ray diffraction results. Ferroelastic twin-lamellae occurring during the phase transition were observed by optical polarisation microscopy.

[1] M.I. Kim, *J.Korean Chem. Soc.* **13**, 131-136 (1969).
[2] C. Odin, Habilitationsschrift 2003.
[3] C. Odin, *Magn. Reson. Chem.* , **42**, 381-388 (2004).
[4] C. Odin, *J.Phys.Chem. B* **108**, 7402-7411 (2004).

Al-Cu-In intermetallic mixed crystals

K. Konias[a], F. Hergert[a], S. Jost[a], R. Hock[a], R. Enderle[b], M. Purwins[b]

[a]Chair for Crystallography and Structural Physics, Staudtstr. 3
[b]Crystal Growth Laboratory, Department of Materials Science VI
[a & b]University of Erlangen-Nürnberg, D–91058 Erlangen

frank.hergert@krist.uni-erlangen.de

Thin intermetallic films (≈ 0.5 µm thick) consisting of the elements Al, Cu and In were deposited on Mo coated glass by dc magnetron sputtering. The samples were annealed under H_2 at 500°C for 15 and 30 min. X-ray powder diffraction proves that the intermetallic compounds $Cu_{16}(In, Al)_9$ and $Cu_9(Al, In)_4$ have been formed.

Rietveld refinement indicates that Al atoms are taken up by the $Cu_{11}In_9$ structure, statistically distributed over the 2 In (4i) sites. However, their quantity is difficult to determine. The solubility of In in $Cu_9(Al_{1-x}In_x)_4$ was proven by annealing for 3 weeks at 650°C [1]. The lattice parameter increases linearly with the amount of In offered up to x = 0.62. With the dependency given in [1] we obtain a maximal substitution in our experiments of x = 0.10 (see fig.) independent of the annealing time.

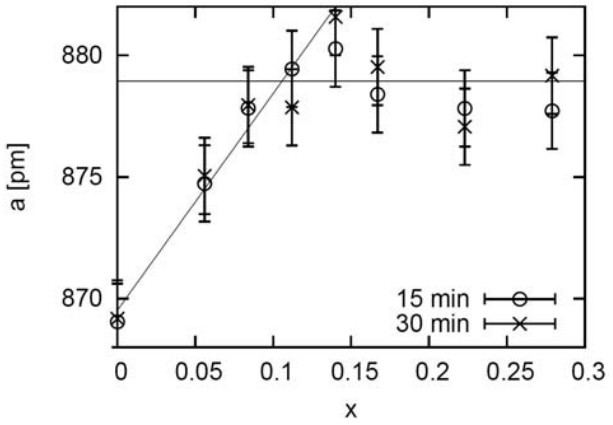


Figure: Lattice parameter a of $Cu_9(Al_{1-x}In_x)_4$ versus x

The compounds $Cu_{16}In_9$ and Cu_3Al_2 are isostructural apart from voids. Thus we estimate the Al concentration in $Cu_{16}(In_{1-y}Al_y)_9$ by from the refined lattice parameters by applying Vegard's law to y = 0.17. The latter phase is obtained by a phase transition upon heating from $Cu_{11}(In_{1-z}Al_z)_9$. Both compounds crystallise in a B8 type related structure [2]. The Cu sublattice remains unchanged in the phase transformation. This means, that In and/or Al are released. From our data we conclude that Al once embedded in the $Cu_{11}In_9$ crystal structure is not released any more. The Al concentration in $Cu_{11}(In_{1-z}Al_z)_9$ is thus simply calculated to $z = (^{11}/_{16})\cdot y = 0.11$.

In all three described mixed crystal compounds the Al and In atoms are statistically distributed over the sites of the group IIIA elements, as no superstructure reflections are observed.

[1] P.H. Stirling, G.V. Raynor, *J. Inst. Met.* **84** (1955/56), 57-65
[2] Elding-Pontén et al., *J. Alloys Comp.* **261** (1997), 162-171

Phase Transformation Textures in Ti-6Al-4V Alloy

S. C. Vogel[a], D. Bhattacharyya[b], G. B. Viswanathan[b], D. J. Williams[a] and H. L. Fraser[b]

[a]Los Alamos National Laboratory, Los Alamos, NM 87544, USA. [b]Ohio State University, Columbus, OH 43210, USA.

sven@lanl.gov

Titanium alloys are widely used in various industrial, domestic, and medical applications such as turbine blades, bicycle frames, knee implants, etc. The two-phase titanium alloy Ti-6Al-4V (wt. percent) is considered to be a workhorse alloy for many applications in these diverse fields. Despite the large body of work on this alloy, the question of the transformation mechanism from the hcp α to the bcc β phase occurring on heating above the α/β transus at ~980°C is still unresolved. Due to experimental difficulties, it has not yet been clearly determined whether the β crystals are nucleated within α phase grains or whether they grow from preexisting β grains. Since the Burgers orientation relationship holds only if the β grains are nucleated within the α grains, the outcome of this question greatly affects texture modeling efforts for this system. The Burgers orientation relationship predicts that the {0001} crystal direction in a grain of the α phase becomes a {110} crystal direction in a grain of the β phase after the transformation. In this work we present experimental results from *in situ* texture measurements performed on the HIPPO neutron diffractometer at LANSCE. Using the combination of time-of-flight neutrons and full-pattern Rietveld analysis allowed us to determine the orientation distributions of both phases at room temperature, 800°C, 1020°C and again at room temperature. We found strong indications that the β phase indeed grows from grains preexisting at room temperature. Upon re-transformation from β to α we found that the Burgers relationship is followed.

Quecksilberhalogenidaddukte

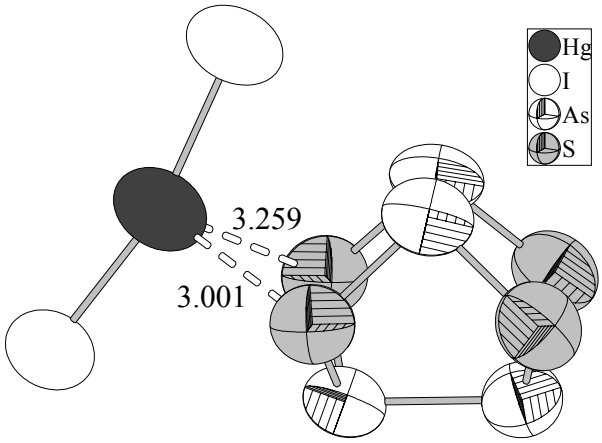
M. F. Bräu und A. Pfitzner

Institut für Anorganische Chemie, Universität Regensburg.

arno.pfitzner@chemie.uni-regensburg.de

Wir haben in der Vergangenheit gezeigt, dass Kupfer(I)-halogenide sich sehr gut eignen als präparatives Hilfmittel zur Synthese neuer Molekülverbindungen [1]. Nun haben wir unsere Untersuchungen auf andere d^{10}-Ionen ausgedehnt und berichten hier über HgX_2-Adduktverbindungen.

Im quaternären System Hg-*Q*-As-*X* (*Q* = S, Se, Te; *X* = F, Cl, Br, I) sind neben vielen ternären Verbindungen der Zusammensetzung $Hg_3Q_2X_2$ und $Hg_4As_3X_3$ auch quaternäre Verbindungen Hg_3AsQ_4X bekannt. Ihnen allen gemeinsam ist der Aufbau aus Polykationen, die von Quecksilber, Chalkogen und Arsen gebildet werden [2,3].
Mit HgX_2-Addukten an As_4S_4-Käfige können wir nun dieser Substanzklasse völlig neuartige Verbindungstypen mit einem molekularen Aufbau hinzufügen.



$HgI_2As_4S_4$ kristallisiert in der Raumgruppe $P\,2_1/c$, a = 9.4824(9) Å, b = 15.065(1) Å, c = 11.692(1) Å, β = 127.67(1) °, Z = 4.
$(HgBr_2)_3(As_4S_4)_2$ kristallisiert in der Raumgruppe $P\,2_1/c$, a = 9.656(1) Å, b = 11.452(1) Å, c = 13.471(2) Å, β = 107.33(1) ° Z = 2.
Die Verbindungen werden bei 200 °C aus Quecksilber(II)-halogeniden, Arsen und Schwefel erhalten.
Sie sind aus HgX_2-Hanteln und As_4S_4-Käfigen aufgebaut. Ramanspektren belegen, dass zwischen den molekularen Bausteinen nur schwache Wechselwirkungen auftreten.

[1] A. Pfitzner, *Chem. Eur. J.* **6(11)**, 1891-1898 (2000).
[2] Yu. V. Voroshilov, V. A. Khudolii, V. V. Panko, Yu. V. Minets, *J. Alloys Compd*. **365**, 121-125 (2004).
[3] J. Beck, S. Hedderich, *Inorg. Chem.* **39**, 5847-5850 (2000).

$Nb_2Cl_{10}(P_4S_{10})_2$

D. Hoppe und A. Pfitzner

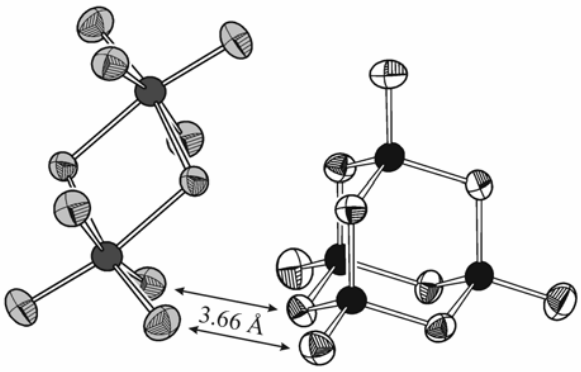
Institut für Anorganische Chemie, Universität Regensburg.

Arno.Pfitzner@chemie.uni-regensburg.de

Zahlreiche Adduktverbindungen von Phosphorchalkogenid-Käfigen und Übergangsmetallverbindungen sind in der Literatur beschrieben, so zum Beispiel auch die Niobpentachlorid-Addukte β-$P_4S_4(NbCl_5)_2$ und $P_4Se_3(NbCl_5)$ [1]. Die Untersuchungen speziell auf diesem Gebiet wurden nun systematisch ausgeweitet, um die Frage nach der Art und der Veränderbarkeit der Bindungswechselwirkungen zwischen den Addukt-Komponenten gezielt aufzuklären. Dabei wurde zunächst überprüft, wie sich ein vollständig durch Schwefel abgesättigter Phosphorchalkogenidkäfig – P_4S_{10} – dem Metallhalogenid Nb_2Cl_{10} gegenüber verhält.

Aus einer Lösung von P_4S_{10} und Nb_2Cl_{10} in CS_2 konnten nach mehreren Tagen bei Raumtemperatur rote feuchtigkeitsempfindliche Kristalle der Verbindung $Nb_2Cl_{10}(P_4S_{10})_2$ isoliert werden.

$Nb_2Cl_{10}(P_4S_{10})_2$ kristallisiert in der Raumgruppe $P\bar{1}$ mit den Gitterparametern a = 9.577(2) Å, b = 10.894(2) Å, c = 11.477(2) Å, α = 71.40(1)°, β = 68.14(1)°, γ = 67.58(1)°, V = 1005.2(3) Å^3, Z = 2. In der Kristallstruktur sind die bereits von den binären Edukten bekannten Moleküle P_4S_{10} und Nb_2Cl_{10} ähnlich den Ionen im CaF_2-Typ gepackt. Anders als in den bereits genannten $NbCl_5$-Adduktverbindungen [1] treten in $Nb_2Cl_{10}(P_4S_{10})_2$ keinerlei bindende Wechselwirkungen zwischen den einzelnen Molekülsorten auf. Es handelt sich also in diesem Fall viel mehr um ein Co-Kristallisat aus den binären Ausgangsverbindungen als um eine Adduktverbindung [2].



Nb_2Cl_{10}- und P_4S_{10}-Moleküle in $Nb_2Cl_{10}(P_4S_{10})_2$. Niob: dunkelgrau; Chlor: hellgrau; Phosphor: schwarz; Schwefel: weiß.

[1] H. Nowottnick, K. Stumpf, R. Blachnik, H. Reuter, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **625**, 693-697 (1999).
[2] A. Pfitzner, D. Hoppe, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, im Druck.

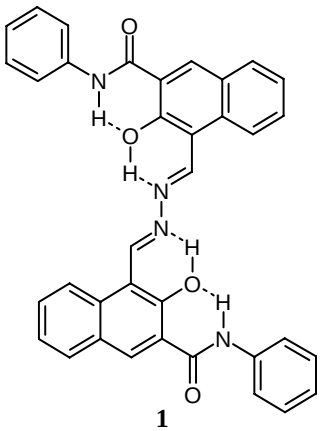
Kristallstrukturbestimmung aus Röntgenpulverdaten: Das gelbe Fluoreszenzpigment $C_{36}H_{26}N_4O_4$

Jürgen Brüning, Christian Buchsbaum, Edith Alig, Lothar Fink und Martin U. Schmidt

Institut für Anorganische and Analytische Chemie, Johann Wolfgang Goethe-Universität, Marie-Curie-Str. 11, 60439 Frankfurt am Main.

bruening@chemie.uni-frankfurt.de
m.schmidt@chemie.uni-frankfurt.de

Viele organische Farbmittel, die in Lösung fluoreszieren (z.B. Fluorescein), verlieren diese Eigenschaft beim Übergang in den kristallinen Zustand. Das Bisazomethinpigment $C_{36}H_{26}N_4O_4$ (**1**) (ein Derivat von Pigment Yellow 101 [1,2]) zeigt jedoch auch im Festkörper gelbe Fluoreszenz.



1

Die Verbindung **1** ist in allen gängigen Lösungsmitteln nahezu unlöslich, selbst bei Temperaturen von 200°C. Beim Erhitzen einer Suspension von **1** in N-Methylpyrrolidon bei 150°C konnte zumindestens die Kristallqualität des Pulvers verbessert werden. Das Röntgenpulverdiagramm ließ sich widerspruchsfrei mit einer orthorhombischen Elementarzelle indizieren. Die Raumgruppe ließ sich nicht eindeutig bestimmen. Die Kristallstruktur wurde durch Gitterenergieminimierung mit dem Programm CRYSCA [3] gelöst (Kristallstrukturvorhersage bei gegebener Elementarzelle in verschiedenen Raumgruppen). Anschließend wurde die Struktur mit Rietveldmethoden (Programm GSAS) verfeinert. Die Verfeinerung konvergierte mit R_p = 0.0401, wR_p = 0.0526, *red.* χ^2 = 12.77.

Das Pigment kristallisiert in einer Fischgrätstruktur in *Pbcn* mit Z = 4, a = 30.117(1), b = 9.723(2), c = 9.511(3) Å.

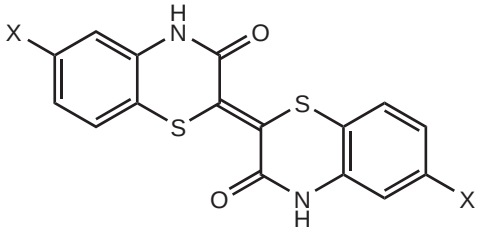
[1] W. Herbst, K. Hunger, Industrial Organic Pigments, 3rd ed., Wiley-VCH, Weinheim, S. 570 (2004).
[2] A. Dreuw, J. Plötner, L. Lorenz, J. Wachtveitl, J. E. Djanhan, J. Brüning, T. Metz, M. Bolte, M. U. Schmidt, „Molekularer Mechanismus der Festkörperfluoreszenz des organischen Pigments Yellow 101 und seiner Derivate“, *Angew. Chem.* **117**, 7961-7964 (2005).
[3] M. U. Schmidt, H. Kalkhof: CRYSCA. Program for crystal structure calculations of flexible molecules, Frankfurt am Main (1997).

Bestimmung der Kristallstruktur von 6,6'-$(CF_3)_2$-Thiazin-Indigo aus Labor-Pulverdaten

Christian Buchsbaum, Jan M. Schnorr und Martin U. Schmidt

Institut für Anorganische und Analytische Chemie, J. W. Goethe-Universität, D-60439 Frankfurt am Main

buchsbaum@chemie.uni-frankfurt.de



1: X = H
2: X = CF_3

Thiazin-Indigo(THI)-Verbindungen (**1**) stellen eine neue Klasse von organischen Pigmenten dar [1]. Die meisten THI-Derivate zeigen eine orange bis rote Farbe. Im Gegensatz dazu handelt es sich bei der Verbindung 6,6'-$(CF_3)_2$-THI (**2**) um ein gelbes Pigment.

Das Pulverdiagramm von **2** zeigt einen hohen Untergrund sowie breite Peaks, verursacht durch die schlechte Kristallinität der Probe. Dennoch konnten die Reflexpositionen mit ausreichender Genauigkeit bestimmt werden, so dass es möglich war, das Pulverdiagramm zu indizieren [2] und die in Frage kommenden Raumgruppen zu bestimmen.

Die Kristallstruktur wurde durch Gitterenergieminimierung mit CRYSCA [3] gelöst.

Für die Rietveldverfeinerung wurde das Pulverdiagramm über einen größeren 2θ-Bereich ($2\theta_{max} = 80^\circ$) und mit längerer Zählzeit erneut aufgenommen.

Die Rietveldverfeinerung wurde mit dem Programm GSAS [4] unter Planargruppen-, Bindungslängen- und Bindungswinkel-Restraints in Raumgruppe $P2_1/c$ durchgeführt. Sie konvergierte mit $R_p = 7.58\,\%, wR_p = 10.57\,\%$. Die Gitterkonstanten wurden abschließend mit $a = 15.4042(13)$ Å, $b = 7.8355(6)$ Å, $c = 7.7222(6)$ Å, $\beta = 112.700(5)^\circ$, $V = 862.77$ Å^3 bestimmt. Das Pigment kristallisiert in einer Schichtstruktur, in der die Moleküle Ketten in [010]-Richtung bilden.

[1] W. Herbst, K. Hunger, „Industrial organic Pigments“, VCH Weinheim, 2003
[2] P.-E. Werner, L. Eriksson, M. Westdahl, „TREOR, a semi-exhaustive trial-and-error powder indexing program for all symmetries“, *J. Appl. Cryst.* (1985), **18**, 367–370
[3] M. U. Schmidt, H. Kalkhof, „CRYSCA, Program for crystal structure calculations of flexible molecules“, Frankfurt am Main, 1997–2002
[4] A. C. Larson, R. B. von Dreele, „General Structure Analysis System“, *Los Alamos National Laboratory Report LAUR* (2000), 86–748

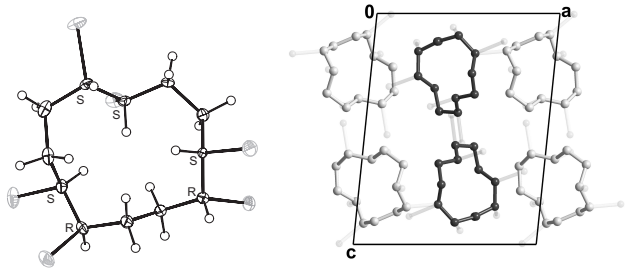
Kristallstruktur von enantiomerenreinem HBCD

F. Emmerling, R. Köppen und R. Becker

Bundesanstalt für Materialforschung und -prüfung, Richard-Willstätter-Str.11, D-12489 Berlin-Adlershof

franziska.emmerling@bam.de

1,2,5,6,9,10-Hexabromcyclododecan (HBCD) ist eines der am häufigsten verwendeten additiven bromierten Flammschutzmittel. Die Hauptanwendungsgebiete sind expandierte und extrudierte Polystyrolschäume. HBCD wird großtechnisch durch Bromierung von cis, trans, trans-Cyclododeca-1,5,9-trien hergestellt, wobei ein Gemisch aus drei diastereomeren Enantiomerenpaaren [1, 2] entsteht. Aufgrund seiner physiko-chemischen Eigenschaften adsorbiert HBCD an Schwebstoffe sowie Sedimenten in Oberflächengewässern und neigt zur Akkumulation in biologischen Systemen [3-5].



Eine eventuell auftretende enantioselektive Anreicherung soll durch Bestimmung der Enantiomerenverhältnisse mittels chiraler HPLC-UV/MS aufgeklärt werden. Die Isolierung der einzelnen Enantiomere erfolgte durch Kopplung der präparativen chiralen Säule mit einer analytischen HPLC. Als erstes Stereoisomer konnte das γ-Enantiomer (1S,2S,5S,6R,9R,10S) in From von transparenten, quaderförmigen Kristallen erhalten und strukturchemisch charakteriert werden ($P2_1$, a=11.3741(5)Å, b=10.7990(5)Å, c=14.4168(7)Å, β=95.896(2)°, Z=4, R1=0.0333) [6]. Die Elementarzelle enthält zwei Moleküle der Verbindung. Diese sind entlang der b-Achse jeweils alternierend in gegeneinander versetzten Stapeln angeordnet, wobei die Moleküle A auf der Höhe x=0.09 und die Moleküle B auf der Höhe x=0.40 zu liegen kommen.

[1] G. Becher, *Chemosphere* **58**, 989-991 (2005).
[2] N.V. Heeb, *Chemosphere* **61**, 65-73 (2005)
[3] G.T. Tomy, *Environ. Sci. Technol.* **38**, 2298-2303 (2004).
[4] E. Eljarrat, *Environ. Sci. Technol.* **38**, 2603-2608. (2004).
[5] M. Remberger, *Environ. Sci. Technol.* **54**, 9-21 (2004)
[6] R. Köppen, F. Emmerling, R. Becker, I. Nehls, in Vorbereitung.

Synthesis, Crystal Structure and Magnetic properties of Complexes of the Type $[M(R_1COO)_2(R_2Im)_2(H_2O)_2]$ (M = Ni, Co; R_1 = H, CH_3; Im = Imidazole, R_2 = CH_3)

I. Svoboda[a], R. Ivaniková, B. Papánková[b], A. Mašlejová, and H. Fuess[a]

[a] Structure Research, Institute for Materials Science, University of Technology Petersenstr. 23, Darmstadt, Germany
[b] Department of Inorganic Chemistry, Slovak University of Technology, Bratislava, Slovakia

svoboda@tu-darmstadt

Many structures of cobalt(II) and nickel(II) complexes containing imidazole and carboxylic acids have been reported, in which the organic acids mainly focus on acetic acid.[1-5] However, the complexes containing imidazole ligands and their derivatives and formic acid are less well documented. Recently, attention has been paid to the use of heteroleptic carboxylato complexes with $[MN_2O_4]$ coordination unit, where M is Co^{II} and Ni^{II}.

It therefore appeared to be interesting to study the conditions of the formation of acetate- or formate - cobalt(II) and nickel(II)complexes with imidazole derivatives and to investigate the influence of steric properties on the magnetic behaviour as well as on the structure of the resulting species.

	1	2	3
M1 – N1	2.0817(19)	2.118(3)	2.1273(15)
M1 – O1	2.0805(18)	2.110(2)	2.1220(12)
M1 – O3(O2)	2.075(6)	2.071(2)	2.1702(13)
M1 – O4	2.136(5)	-	-

1-$[Ni(HCOO)_2(2\text{-Meiz})_2(H_2O)_2]$; 2-$[Ni(HCOO)_2(1,2\text{-}Me_2iz)_2(H_2O)_2]$; 3- $[Co(CH_3COO)_2(N\text{-methylIm})_2(H_2O)_2]$

[1] H. Siegel, Inorg. Chem., 19, 1980,1411
[2] A. Mašlejová , R. Boča, Ľ. Dlháň , B. Papánková , I.Svoboda and H. Fuess , Chem. Phys. Lett. 347(4-6), 397 – 402, 2001
[3] R. Boča. L. Dlháň, W. Haase, R. Herchel, A. Mašlejová, B. Papánková, Chem. Phys. Lett. 373, 402-410, 2003
[4] I. Svoboda, H. Fuess, A. Mašlejová and B. Papánková Zeitschrift für Kristallographie, Supplement Issue No.18, 2001, 89
[5] I. Svoboda, B. Papánková, V. Chnápková and H. Fuess Zeitschrift für Kristallographie, Supplement Issue No.20, 2003, 58

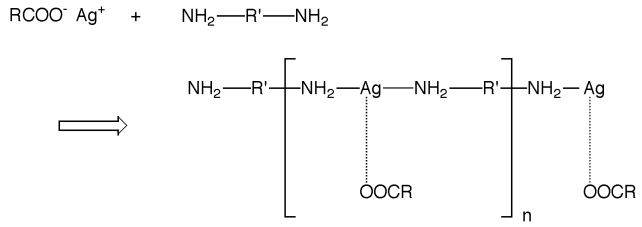
Chiral Coordination Polymers

Y. Wang and U. Englert

Institute of Inorganic Chemistry, RWTH Aachen University.

yutian.wang@ac.rwth-aachen.de

Our group has been interested in the packing systematics of chiral solids and the relationship between homochiral and heterochiral crystals [1-2], and we have performed systematic studies on coordination polymers of the type $[M(\mu\text{-}X)_2L_2]_\infty$ (M = Zn, Cd, Pb, Hg; X = Cl, Br, I; L = (substituted) pyridine). [3] Coordination polymers represent an area of very active research. They allow to separate the - in general almost intractable [4] - packing problem into the aspects of intramolecular chain or network design and intermolecular arrangement of the resulting objects. Our approach to the synthesis of chiral coordination polymers combines Ag^+, building blocks (prone to linear coordination) with difunctional spacers R' :



The metal cations are introduced as salts of weakly coordinating anions, *e. g.* carboxylates. Chirality may reside in the resulting cationic chain polymer, the counter anions, or both; first examples will be shown on the poster.

Hopefully, our structural studies will provide answers with respect to basic research ("conglomerate formation *versus* racemic crystals")and to possible applications ("coordination polymers for chiral resolution").

[1] B. Calmuschi, M. Alesi and U. Englert, Dalton Trans. 1852--1857 (2004), and references therein.
[2] B. Calmuschi and U. Englert, CrystEngComm **7**, 171-176 (2005).
[2] C. Hu, Q. Li and U. Englert, CrystEngComm **5**, 519-529 (2003), and references therein.
[4] A. Gavezzotti, Acc. Chem. Res. **27** 309-314 (1994).

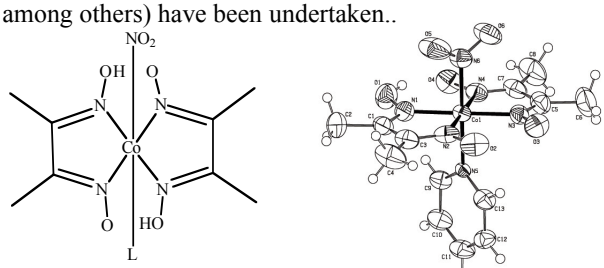
Hydrogen bond motifs in substituted pyridine dimethylglyoxime cobalt (III) complexes

J.M. Rubin-Preminger[1] and U.Englert[1]

[1]Department of Inorganic Chemistry, RWTH Aachen, Landoltweg 1, D-52056, Aachen, Germany.

janice.rubin@ac.rwth-aachen.de

Cobalt dimethylglyoxime complexes have been used as models for vitamin B_{12} [1]. The strong intramolecular hydrogen bond between the two equatorial ligands makes this system extremely robust, with substitution possible only in the axial positions of this pseudo-octahedral complex [2,3]. Thus, synthesis and characterization of a series of dimethylglyoxime cobalt (III) complexes containing substituted pyridine ligands of the type *trans*-$[Co(dmgH)_2(NO_2)(L)]$ (fig. 1), where L is the substituted pyridine (pyridine, 3-aminopyridine, 4-aminopyridine, 4-dimethylaminopyridine, 4-hydroxypyridine, nicotinic acid, isonicotinic acid, 3-methylpyridine or 4-methylpyridine, among others) have been undertaken..



L= substituted pyridine

Figure 1: General structure of the *trans*-$[Co(dmgH)_2(NO_2)(L)]$ complex

This systematic study has allowed us to examine the effect on both the intra- and intermolecular hydrogen bond motifs [4] in this type of complex. By observing the influence of varying the position and functional group of the substitution of the pyridine, insight into the use of these complexes to build 1, 2 and 3-D networks for use in supramolecular [5] synthesis has been gained. These complexes have been characterized by XRD, ^{1}H NMR, elemental analysis and IR. Comparisons to known materials from the CSD [6] and to the parallel structures in which a halogen replaces the NO_2 axial ligand have also been made where possible, in order to show the similarities between hydrogen bonding and halogen bonding [7].

[1] Bresciani-Pahor, N., Randaccio, L., Zangrando, E., and Toscano, P.J., *Inorg. Chim. Acta* **95,** 193-198, (1985).
[2] Gupta, B.D., and Roy, S., *Inorg. Chim. Acta* **146,** 209-221 (1988).
[3] Schrauzer, G.N., *Inorganic Syntheses* McGraw-Hill Book Company, Editor in Chief: W.L. Jolly, Volume XI, Chapter 12**,** 61-70 (1968).
[4] Etter, M., C., *Acc.Chem.Res.* **23,** 120-126 (1990).
[5] Aakeroy, C.B., *Acta Crystallogr.* **B53,** 569-586 (1997).
[6] Cambridge Structural Database, April 2005 Edition and references found therein.
[7] Metrangolo, P., Neukirch, H., Pilati, T., and Resnati, G., *Acc. Chem. Res.* **38,** 386-395 (2005).

Auf dem Weg zum Design wasserstoffbrücken-gebundener Dimere

C. Q. Ton, O. Söntgen, G. Wagner und E. Egert

Institut für Organische Chemie und Chemische Biologie,
Johann Wolfgang Goethe-Universität, Marie-Curie-Str. 11,
60439 Frankfurt am Main

egert@chemie.uni-frankfurt.de

Die Fähigkeit von Molekülen zur Bildung supramolekularer Komplexe spielt bei vielen chemischen und biologischen Prozessen eine überragende Rolle. Die Bindungsmuster hängen dabei spezifisch von der Struktur der beteiligten Moleküle ab. Um diese Abhängigkeit genauer zu untersuchen, entwickelten wir zunächst das Computerprogramm SUPRA [1], das die Wasserstoffbrücken-Bindungsmuster von zwei (oder mehr) Molekülen in Abhängigkeit von den Molekülkonformationen berechnet und mittels Kraftfeldrechnung energetisch bewertet. Die Kraftfeldparameter der Wasserstoffbrücken-Potentialfunktion wurden aus CSD-Daten und Ab-initio-Rechnungen abgeleitet.

Nachdem sich die mit dem SUPRA-Programm gemachten Vorhersagen für eine Reihe von Homo-Dimeren experimentell bestätigen ließen [2], sind wir nun zu Hetero-Dimeren übergegangen. Verschiedene als Wasserstoffbrücken-Donoren bzw. -Akzeptoren fungierende Moleküle wurden kombiniert (zum Beispiel 2,6-disubstituierte Pyridinderivate und Diole) und die Komplexe mit SUPRA berechnet. Die vielversprechendsten Ergebnisse wurden ausgewählt und sollen mittels Kristallisation experimentell verifiziert werden. Es gibt allerdings einige Stolpersteine, die uns immer wieder Probleme bereiten:

- die Verbindungen kristallisieren nicht zusammen, sondern einzeln aus,
- Lösungsmittelmoleküle werden in die Kristallstruktur eingebaut und bilden selbst Wasserstoffbrücken,
- aus kristallbautechnischen Gründen wird eine andere Konformation bevorzugt als vom Kraftfeldprogramm vorhergesagt,
- anstatt der gewünschten Dimere bilden sich wasserstoffbrücken-gebundene Polymere.

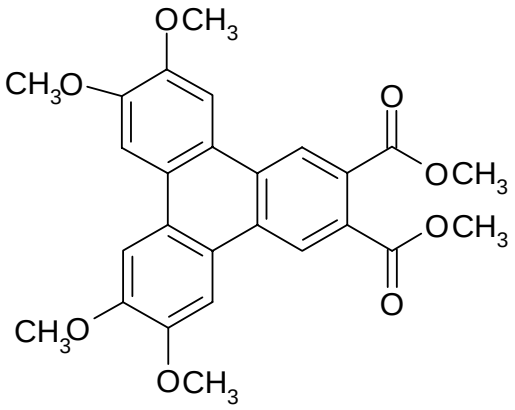
Die bisher erhaltenen Ergebnisse sind sehr aufschlussreich und helfen uns, die Kriterien für die Auswahl der Testverbindungen exakter zu definieren. So können zum Beispiel intramolekulare Abstände zwischen Donor- und Akzeptorgruppen optimiert oder die Raumerfüllung von Substituenten, die den Kristallbau beeinflussen, verändert werden. Unser Ziel ist das zuverlässige Design von wasserstoffbrücken-gebundenen Dimeren – auch zwischen konformationell flexiblen Molekülen.

[1] O. Söntgen, Dissertation, Universität Frankfurt (2003).
[2] A. Degen, Dissertation, Universität Frankfurt (2004).

The Structure of Dicarboxylicaciddimethylestertetramethoxytriphenylene: The Molecular Structure in the Solid State and Quantum-Chemical *ab initio* Calculations

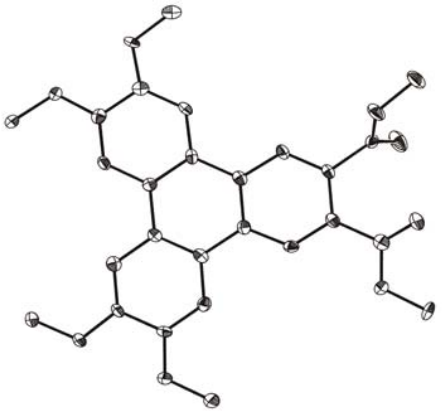
V.W.Kuyitila, H.G.Thomas G. Raabe
Institut für Organische Chemie; RWTH Aachen University,
Landoltweg 1, D-52074 Aachen, Germany.

The title compound (**1**) has been obtained electrochemically by anodic oxidation of the corresponding terphenylene [1]. Simultaneously carrying substituents with a *+M* (MeO) and a *–M* (COOMe) effect coupled by a conjugated π electron system, **1** is expected to be subject to a *push pull* effect which should be reflected in the bond lengths.



1

The molecular structure as obtained by single crystal structure determination



is compared with the results of quantum-chemical *ab initio* calculations not only for the title compound but also for a number of reference molecules which allow the evaluation of the structural consequences of a conjugative interaction between the two types of substituents.

[1] V.W.Kuyitila; *Beiträge zu Synthese und Elektrochemie elektrochromer Systeme.* Doctoral Thesis, RWTH Aachen (2001).

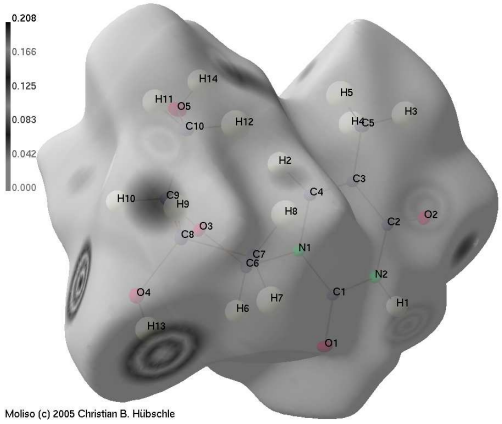
Visualisierung von experimentell bestimmten Ladungsdichte-Eigenschaften mit MOLISO

C. B. Hübschle[a], B. Dittrich[b] und P. Luger[a]

[a]Institut für Chemie/Kristallographie, Freie Universität D-14195 Berlin.
[b]University of Western Australia, WA 6009 Perth, Australia.

chuebsch@chemie.fu-berlin.de

Visualisierungen sind ein unverzichtbares Mittel zur Veranschaulichung komplexer physikalischer Sachverhalte. Das hier vorgestellte Programm MOLISO[1] kann physikalische Eigenschaften auf eine Isooberfläche einer anderen physikalischen Eigenschaft farbcodieren. Beispielsweise kann das elektrostatische Potential auf einer Isooberfläche der Elektronendichte dargestellt werden. Da MOLISO die Grafik-Bibliothek OpenGL benutzt, können alle dargestellten Objekte flüssig auf dem Bildschirm gedreht, skaliert und verschoben werden. Durch die einstellbare Transparenz der gezeichneten Isooberfläche sind Bindungen, Temperatur-Ellipsoide sowie Labels auf einer einzigen Abbildung visualisierbar.



Auf der hier dargestellten Abbildung ist die experimentelle Hirshfeld-Oberfläche[2] der Base Thymidin zu sehen. In Graustufen ist darauf der Wert der Elektronendichte codiert. Dies veranschaulicht auf einen Blick Richtung und Stärke der vorhandenen Wasserstoffbrücken im Kristall.

[1] C. B. Hübschle, Moliso *Ein Programm für Farbcodierte Isooberflächen*, Freie Universtät Berlin. (2006).
[2] M. A. Spackman, P. G. Byrom, *Chem. Phys. Lett.* **267**, 215 (1997).

Zooming in on Friedel Pairs - Single Reflection Intensities from a CCD Detector

T. Wagner[a] und E. Görlach[a]

[a]Novartis Institutes for BioMedical Research, Lichtstr. 35, CH-4056 Basel, Schweiz.

trixie.wagner@novartis.com

Single crystal x-ray diffraction still is the most reliable method to determine the absolute configuration of chiral molecules. Using the anomalous differences between so-called Friedel pairs of reflections for this purpose dates back to Bijvoet and his work in the early fifties [1]. Since 1983 the most widely used algorithm is the competitive refinement of one hand against the other by means of the Flack *x* parameter [2]. Since *x* is part of the full-matrix least-squares procedure its reliability can be assessed with a standard deviation *u* which has been subject of much discussion [3].

S. Parsons and H. Flack recently introduced an approach which combines the usage of a subset of "inversion-sensitive" reflections with the advantages of the least-squares refinement of *x* by adding quotients of the form [I(**h**)-I(-**h**)]/[I(**h**)+I(-**h**)] as observations to the conventional intensity data. The result is a much improved precision of *x* even for light atom structures [4].

It can be assumed that the above mentioned method works the better the more precise the subset of reflections has been determined. Therefore, we have developed a procedure that allows the measurement of single reflections on a conventional three-circle diffractometer equipped with a standard CCD detector. For a given crystal orientation all possible geometric conditions (goniometer angles) are calculated that allow the detection of the diffracted x-ray beam. The measurement is then carried out in a way that all intensity is accumulated on one image only, thereby allowing the straightforward summation of counts to compare the intensities of Friedel mates. The values are obtained directly without the use of an integration software. They are checked for normal probability distribution, averaged and can be fed directly into the above mentioned equation.

We will present a series of examples that has been treated according to the procedure described and evaluate the impact on the reliability with which the underlying absolute structure can be assessed.

Further applications such as selective integration of x-ray intensities will be discussed.

[1] J.M. Bijvoet, A.F. Peerdeman, A.J. van Bommel, *Nature* **168**, 271-272 (1953).
[2] H.D. Flack, *Acta Crystallogr.* **A39**, 876-881 (1953).
[3] H.D. Flack, G. Bernardinelli, *J. Appl. Cryst.* **33**, 1143-1148 (2000).
[4] S. Parsons, H.D. Flack, *Acta Crystallogr.* **A60**, s61 (2004).

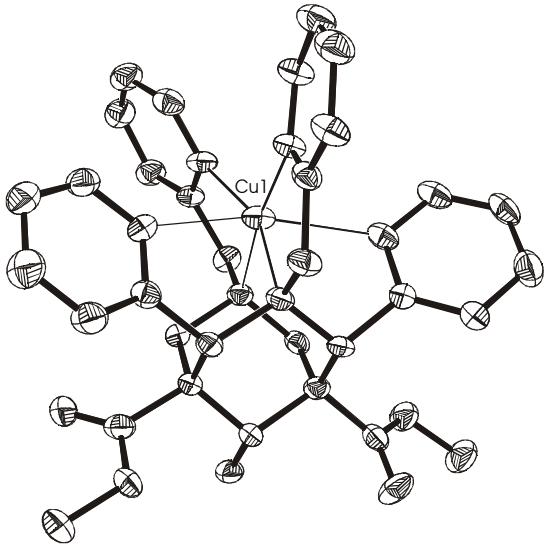
Strukturelle Charakterisierung neuer Bispidinderivate und ihrer Kupfer(II)-Komplexe

W. Kraus[a], S. Juran[b], F. Emmerling[a], H. Stephan[b]

[a]Bundesanstalt für Materialforschung und -prüfung, Richard-Willstaetter Str. 11, D-12489 Berlin.
[b]Forschungszentrum Rossendorf, Institut für bioanorganische und radiopharmazeutische Chemie.

Radioaktive Kupfer(II)-Komplexe weisen ein hohes inhärentes Anwendungspotential für radiopharmazeutische Anwendungen in Diagnostik und Therapie (Radionuklidtherapie) auf. Sechszähnige Derivate des Bispidins (3,7-Diazabicyclo[3.3.1]nonan) bilden mit einer Reihe von Übergangsmetallen Komplexe hoher Stabilität [1]. Um eine selektive Anreicherung der radioaktiven Kupferkomplexe im Zielgewebe zu erzielen, ist es notwendig, Biomoleküle an das Komplexgrundgerüst anzukoppeln.

In den Kristallstrukturen ($C_{33}H_{34}N_8O_{11}Cu$, $P2_1/n$, a=10.498(5) Å, b=18.939(5) Å, c=17.611(8) Å, β=99.985(10)°, Z=4, R1=0.065), ($C_{31}H_{37}N_{10}O_{12}Cu$, $P2_1/c$, a= 18.856(8) Å, b=14.259(5) Å, c=12.464(5) Å, β=98.653(7)°, Z=4, R1=0.082), sind die verzerrt oktaedrisch koordinierten Cu^{II}-Ionen durch die Bispidin-Liganden nahezu vollständig von ihrer Umgebung abgeschirmt.



Von den hier dargestellten Kupfer(II)-Komplexen verspricht man sich eine einstellbare Bioverteilung.

Anschließende radiopharmakologische Untersuchungen der Bispidinderivate mit $^{64/67}Cu$ sowie zur Biodistribution ausgewählter Radiotracer mittels micro-PET sollen zur Optimierung der radioaktiven Markierung beitragen.

[1] C. Bleiholder, H. Börzel, P. Comba, M. Heydt, M. Kerscher, S. Kuwata, G. Laurenczy, G. A. Lawrance, A. Lienke, B. Martin, M. Merz, B. Nuber, H. Pritzkow; *Inorg. Chem.*, im Druck.

Kaliumethansulfonat—Wasser (5/4): Kristallographische Charakterisierung eines „Scheinmonohydrates“

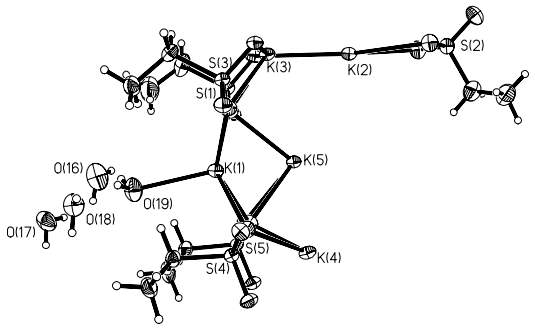
S. Wallus und W. Frank[a]

[a]Institut für Anorganische Chemie und Strukturchemie, Lehrstuhl II, Heinrich-Heine-Universität D-40225 Düsseldorf.

wfrank@uni-duesseldorf.de

Aus wässrigen Lösungen, die durch Neutralisation von Ethansulfonsäure mit Kalilauge erhalten werden, wachsen bei Raumtemperatur farblose Plättchen eines Salzes, das basierend auf elementaranalytischen und thermoanalytischen Untersuchungen in früheren Arbeiten als Mono- [1,2] bzw. Dihydrat [3] des Kaliumethansulfonats bezeichnet wurde.

Die Substanz kristallisiert triklin in der Raumgruppe $P\ \bar{1}$ mit a = 9,839(2) Å, b = 11,859(2) Å, c = 15,036(3) Å, α = 98,99(2) °, β = 96,05(2) °, γ = 107,63(2) °, Z = 2. Trotz erheblicher Mängel, die durch Fehler beim Wachstum der schichtartigen Verbindung bedingt sind, gelang die Bestimmung der Kristallstruktur einschließlich der Lage aller Wasserstoffatome (R_1 = 0,049, wR_2 = 0,119, Reflexe/ Parameter = 6006/369). Die nachfolgende Abb. zeigt die gewählte asymmetrische Einheit der Struktur, bestehend aus 5 K^+-, 5 $[CH_2CH_3SO_3]^-$- und 4 H_2O-Bausteinen. Sie ist Ausschnitt eines 2D-Verbandes, gebildet aus den Ethansulfonatbausteinen mit S(1), S(3), S(4)



und S(5) und den K^+-Ionen. In der dritten Richtung werden diese Schichten über van-der-Waals-Wechselwirkungen zwischen den Ethylgruppen und zusätzlich punktuell über Wasserstoffbrückenbindungen zwischen der Sulfonatgruppe mit dem Atom S(2) und den H_2O-Molekülen einer Nachbarschicht verbunden. Nur eines der H_2O-Moleküle ist direkt an ein K^+-Ion koordiniert.

Resümierend lässt sich feststellen, dass die Frage nach dem Stoffmengenverhältnis Sulfonat:Wasser im gegebenen Fall nur mittels kristallographischer Methoden zweifelsfrei beantwortet werden kann.

[1] H. Kopp, *Liebigs Ann. Chem.* **1840**, *35*, 347.
[2] F. Charbonnier, Ann. Chim. **1971**, *6*, 405.
[3] A. Simon, H. Kriegsmann, H. Dutz, *Chem. Ber.* **1956**, *89*, 1990.

SITESYM – A computer program for calculating site-symmetry induced representations of space groups

D. Orobengoa, C. Capillas, M. I. Aroyo & J. M. Perez-Mato.

Dpto. Fisica de la Materia Condensada, Universidad del Pais Vasco, Apartado 644, 48080 Bilbao (SPAIN)

mois.aroyo@ehu.es

The Bilbao Crystallographic Server [1] is a free web site with crystallographic databases and programs available at http://www.cryst.ehu.es. The server is built on a core of databases that contains data of the *International Tables for Crystallography*, Vol. A (*Space-group Symmetry*), Vol. A1 (*Symmetry Relations between Space Groups*) and Vol. E (*Subperiodic Groups*). More specialized crystallographic software is also available and distributed in shells according to different topics: group-subgroup relations (subgroups and supergroups of space groups, splitting of Wyckoff positions), solid-state applications (pseudosymmetry search and selection rules) or representation theory. There are symmetry tools for the construction of irreducible representations (irreps) of space groups and point groups, for the analysis of their correlations for a group-subgroup pair or for the reduction into irreducible constituents of Kronecker products of irreps.

The aim of the contribution is to report on the development of SITESYM – a computer program that implements the so–called site-symmetry approach [2]. The method establishes symmetry relations between the localized states (local atomic displacements, local atomic orbitals) and crystal extended states (phonons, Bloch waves, *etc.*) over the entire Brillouin zone. The method is based on the procedure of induction of representations of the space group of the crystal from the irreps of the site-symmetry groups of constituent units (atoms, clusters and layers) according to which the local excitations are transformed. The method has proved to be efficient in the analysis of phonon and electron spectra in crystals with large number of atoms in the unit cell where the traditional symmetry methods turn to be complicated.

The input of the program SITESYM includes the space group of the crystal, the **k**-vector coordinates and the representatives of the occupied Wyckoff orbits of the crystal. The output provides the corresponding site-symmetry groups, their irreps and the related induced irreps of the space group. The program, with the user manual, the documentation and example files are accessible at http://www.cryst.ehu.es/rep/sitesym.html .

[1] M. I. Aroyo, J. M. Perez-Mato, C. Capillas, E. Kroumova, S. Ivantchev, A. Kirov, G. Madariaga and H. Wondratschek, *Z. Kristallogr.* **221**, 15-17 (2006).

[2] R.A.Evarestov and V.P.Smirnov. *Site Symmetry in Crystals (Theory and Applications)*. Springer Series in Solid State Sciences, ed. by M. Cardona. Vol. 108. (Springer, Berlin. 1993; 2nd edition 1997).

Symmetries in crystalline one- and two-body densities and generalized Patterson functions: Monte Carlo studies of He quantum crystals

Klaus A. Gernoth

School of Physics and Astronomy, University of Manchester, P.O. Box 88, Manchester M60 1QD, United Kingdom

k.a.gernoth@manchester.ac.uk

We present a complete formal analysis of crystallographic point and space group symmetries in the local one- and two-body density $\varrho(\mathbf{x})$ and $\rho_2(\mathbf{x}_1,\mathbf{x}_2)$ of crystals and from there develop the mathematical theory of generalized Patterson functions. The two-body density $\rho_2(\mathbf{x}_1,\mathbf{x}_2)$ and $\varrho(\mathbf{x}_1)\varrho(\mathbf{x}_2)$ may be written as symmetrized lattice Fourier series over all reciprocal lattice vectors $\mathbf{K}$ with Fourier transforms that are functions of the relative vector $\mathbf{r}=\mathbf{x}_1-\mathbf{x}_2$. In the new formalism derived here the usual Patterson function turns out to be the lowest-lying $\mathbf{K}=0$ lattice Fourier transform in the Fourier series representation of the uncorrelated product $\varrho(\mathbf{x}_1)\varrho(\mathbf{x}_2)$ of one-body densities. All other $\mathbf{K}\neq 0$ Fourier transforms in the Fourier series of $\varrho(\mathbf{x}_1)\varrho(\mathbf{x}_2)$ may be regarded as generalized Patterson functions. In complete analogy to these generalized Patterson functions the Fourier transform functions in the Fourier series of the fully correlated two-body density $\rho_2(\mathbf{x}_1,\mathbf{x}_2)$ may be regarded as $\mathbf{K}=0$ and $\mathbf{K}\neq 0$ fully correlated generalized Patterson functions. It is shown that the former generalized Patterson functions represent the uncorrelated long-range limits for large interparticle distances of the latter, fully correlated, generalized Patterson functions. Both types of generalized Patterson functions may be cast in the form of symmetry-adapted trigonometric series with expansion functions that depend on the relative distance $\mathrm{r}=|\mathbf{r}|$ and on the polar angle of $\mathbf{r}$. The symmetrized trigonometric series representations of the generalized Patterson functions are given here explicitly in specific applications of the new formalism to crystallographic space group $\mathrm{P6_3/mmc}$. In exact path integral Monte Carlo case studies of novel high-temperature/high-pressure ^{4}He quantum crystals in the hexagonal close-packed structure we present and discuss exact numerical results for the one-body density $\varrho(\mathbf{x})$ and for expansion functions, for both types of generalized Patterson functions, in the symmetrized trigonometric series representations of the generalized Patterson functions. The numerical results for the two types of generalized Patterson functions are compared to each other.

K. A. Gernoth: Ann. Phys. (N.Y.) **285** (2000) 61–137; Ann. Phys. (N.Y.) **291** (2001) 202–266; Z. Kristallogr. **281** (2003), 651–674.

High Resolution Structure Determination without Fourier Inversion: the Role of Inequalities

A. Kirfel[1], K.F. Fischer[2], H. Zimmermann[3]

[1] Mineralogisch-Petrologisches Institut, Poppelsdorfer Schloss, D-53115 Bonn
[2] Technische Physik d. Universität, D-66041, Saarbrücken.
[3] Institut f. Physik d. kondens. Mat., Staudtstr. 3, D-91058, Erlangen,

kirfel@uni-bonn.de

In previous contributions [1, 2] we have outlined the concept of *m* point scatterers, an associated parameter space and 'observed' intersecting isosurfaces *Q(h, k; q)* therein for the determination of one-dimensional centrosymmetric structures from $n > m$ structure amplitudes *g'(h)* on relative scale. Since each ratio $q(h, k) = g'(h)/g'(k) < 1$ constitutes an inequality the mere consideration of all inequalities derived from the experiment provides a fast and efficient reduction of the parameter space to regions of permitted structure models fit for closer inspection. This is achieved by

- ranking the observations in descending order of intensities
- normalizing them by division through the largest value (i. e. g_1'), and
- calculating all ratios q_{ij} ($i \neq j$).

Then, a trial structure taken from a mesh of gridpoints in the parameter space must meet for all $i = 2,\ldots, n-1$

$$q(h_{i+1}, h_1) < q(h_i, h_1) \quad \text{or} \quad q(h_{i+1}, h_1) < 1$$

Depending on the actual structure the compliance with either of both constraints leads to the same results, i.e. at best to a practically solved structure, at worst to solution regions that are small fractions of the parameter space. The method can also be applied to acentric and more than one-dimensional structures. Its potential is discussed and illustrated by examples for simple cases of $m =$ 2, 3, 4 'atoms'.

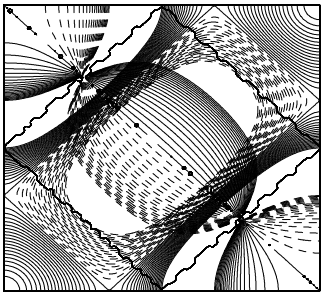


Fig. 1 Overlap of two isosurfaces $Q[2,1;q]$ and $Q[1,3; q]$ ($|q| > 1$). White areas indicate allowed solutions for a onedimensional 2-atom structure, $0 < x_{1,2} < 0.5$.

[1] K.F. Fischer, A. Kirfel, H. Zimmermann, Z. Kristallogr. (2005), **220**, 643-656.
[2] A. Kirfel, K.F. Fischer, H. Zimmermann, Z. Kristallogr. Submitted.

High Resolution Structure Determination without Fourier Inversion: two-and three-dimensional Structures

H. Zimmermann[1], A. Kirfel[2], K.F. Fischer[3]

[1] Inst. f. Physik d. kondens. Mat., Staudtstr. 3, D-91058, Erlangen
[2] Mineralogisch-Petrologisches Institut, Poppelsdorfer Schloss, D-53115 Bonn
[3] Technische Physik d. Universität, D-66041, Saarbrücken.

helmuth.zimmermann@krist.uni-erlangen.de

For solving 1-dimensional structures or structure projecttions we have presented in previous contributions a new concept based on an ortho-normal parameter space whose dimension is given by the number of unknown positional parameters of the scatterers [1, 2]. Compared to Fourier mapping it needs no *a priori* phase information and combines higher direct space resolution (from less reflections) with unambiguous results (i.e. all possible solutions). Drawbacks are rapidly growing demands on computer time and storage capacity for increasing numbers *m* of independent atoms. This is because all algorithms developed so far using geometrical structure amplitudes on absolute ($g(h)$) or relative scale ($g'(\underline{h})$) are based on a grid technique with a mesh of at least 0.01 (or better 0.005). Then, a structure of only four atoms involves the inspection of the order of 100^4, 100^8 or 100^{12} grid points for covering the complete parameter space of a 1-, 2- or 3-dimensional structure, respectively. Although considering permutation symmetry for identical point atoms these numbers are reduced by the factor *m!* , we aim at finding further reduction options.

Transitions from 1-dimensional to 2- and 3-dimensional structures and their solutions in terms of atomic position vectors are straightforward. Apart from considering the actual (space group) symmetries and computing requirements, dimensions higher than 1 are not principally different to treat, and similar techniques can be used after solving for 1- or 2-dimensional projection(s).

Starting with the case of two dimensions (x,y) and centro-symmetry, three possibilities for transferring part of the calculations into direct space were mentioned in [3], based on at least three 1-dimensional projections, e.g. from $g(h0)$, $g(0k)$ and $g(hh)$, or based on 2 or 1 of them plus selected additional $g(hk)$ data.

In our contribution, we shall present new examples of high resolution demanding 2- and 3-dimensional structure solu-tions including a case of homometry as well as a solution without knowledge of a prior projection analysis. In addition to demonstrating the principal feasibility of the method we will also adress the role of impeding factors, i.e. parameter correlation effects and data with experimental uncertainties.

[1] K.F. Fischer, A. Kirfel, H. Zimmermann, Z. Kristallogr. (2005), **220**, 643-656.
[2] A. Kirfel, K.F. Fischer, H. Zimmermann, Z. Krist., Submitted.
[3] H. Zimmermann et al. (2005), Abstr. DGK Jahrestagung Köln, 122.

Duale Wirkungsbereichspolyeder und Dirichlet-Konstruktionen

Bernd Müller

Friedrich-Schiller-Universität Jena, Institut für Physikalische Chemie, Lessingstraße 10, 07743 Jena.
E-Post: bernd.mueller@uni-jena.de

In zurückliegenden Arbeiten wurde das Konzept *Dualer Wirkungsbereichspolyeder* in kondensierter Materie auf der Basis topologischer und kombinatorischer Prinzipien der Raumererfüllung mit Polyederstrukturen entwickelt, mit dem konventionellen Begriff *Wirkungsbereich* in Verbindung gebracht und seine Bedeutung für die Strukturbeschreibung und -eigenschaften sowie sein fundamentaler Zusammenhang mit dem jeweiligen Gitter verallgemeinert. Im Vergleich mit den konventionellen Polyederteilungen mithilfe der *Dirichlet*-Konstruktion (auch als *Voronoi*-Konstruktion bezeichnet) ergaben sich Unterschiede als auch Gemeinsamkeiten in den Polyedereigenschaften. Deshalb soll das Ziel dieser Arbeit sein, das Wesen und die Resultate beider Vorgehensweisen zu erläutern und verständlich zu machen.

Die Methode der *Dualen Wirkungsbereichspolyeder* basiert auf den Inzidenzen der topologischen Konnexionen, welche durch die Inzidenzmatrizen zwischen Knoten und Kanten $\mathcal{M}^{01}$, Kanten und Flächen $\mathcal{M}^{12}$ sowie Flächen und Polyedern $\mathcal{M}^{23}$ beschrieben werden können, wobei die Knoten die Atome, Moleküle usw. kondensierter Materie repräsentieren. Die dazu dualen Inzidenzmatrizen $\mathcal{M}^{*01} = \mathcal{M}^{32}$, $\mathcal{M}^{*12} = \mathcal{M}^{21}$ und $\mathcal{M}^{*23} = \mathcal{M}^{10}$ charakterisieren die *Dualen Wirkungsbereiche* eineindeutig.

Aufgrund der Dualität wird somit die Polyederteilung durchgeführt, d. h. , in den Inzidenzmatrizen $\mathcal{M}^{01}$ und $\mathcal{M}^{*01}$ werden nur solche Konnexionen verwendet, welche auch dual zueinander sind – also die Atome als Knoten und dual die Polyederschwerpunkte als Knoten der Wirkungsbereiche usw. Dies führt zu einer wesentlichen Einschränkung der möglichen Kanten.

Die Dirichlet-Konstruktionen der Wirkungsbereichspolyeder basieren auf dem Sohncke-Stern des jeweiligen Atoms, d. h. , auf allen durch den Sohncke-Stern definierten Abstandsvektoren werden mittelsenkrechte Ebenen errichtet, deren kleinste Schnittmenge den so konstruierten Wirkungsbereich bildet. Es wird somit nicht von den Inzidenzen, sondern von den Adjazenzen $\mathcal{M}^{00,1} = \mathcal{M}^{01}\ \mathcal{M}^{10}$ ausgegangen, die zwar alle möglichen Kanten zwischen den Atomen gleichberechtigt berücksichtigen, aber keine duale Entsprechung haben.

Am Beispiel der verschiedenen Modifikationen des SiO_2 werden die polyedralen Raumteilungen erläutert und vorgestellt, aber auch die Unterschiede in den Realisierungen der Wirkungsbereiche aufgezeigt. Dabei erweist sich als ein Vorteil der *Dualen Wirkungsbereichspolyeder* die Möglichkeit einer systematischen Strukturcharakterisierung mithilfe der Inzidenzparameter N^{kl} und der mittleren Polyederbreite $b^{3,1}$ sowohl für die die Wirkungsbereichsteilungen als auch für ihre Dualen.

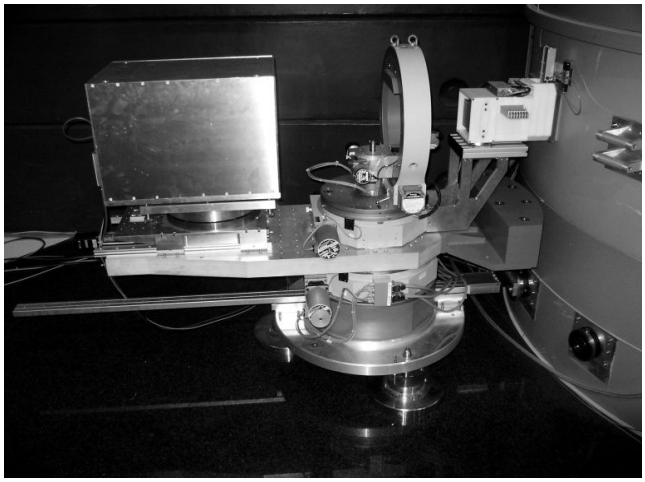
HEiDi und seine Anwendungen

M. Meven[a], V. Hutanu[b], G. Heger[b]

[a]ZWE FRM-II, TU München, D-85747 Garching.
[b]Institut für Kristallographie, RWTH Aachen, D-52056 Aachen.

Email@martin.meven@gmx.de

HEiDi ist das Einkristalldiffraktometer an der heißen Quelle der Forschungsneutronenquelle Heinz Maier-Leibnitz (FRM-II). Das Instrument deckt ein breites Spektrum von Anwendungen im Bereich der Strukturanalyse an Einkristallen mit Neutronen ab. Diese reichen von der einfachen Kristallcharakterisierung (Mosaizität, Verzwillingung, Verwachsung) bis hin zu detaillierten Strukturbestimmungen, z. B. im Bereich von Phasenübergängen, Fragen der (Fehl-)Ordnung der Atome, Wasserstoffbrücken sowie magnetischer Strukturen. Die Ausnutzung kurzer Wellenlängen (<1Å) erlaubt eine besonders umfassende Aufnahme des reziproken Raumes. Gleichzeitig werden die gemessenen Reflexintensitäten weniger stark durch Absorptions- und Extinktionseffekte beeinflusst, was die Qualität der Bragg-Datensätze insgesamt verbessert.



Mit Aufnahme des Routine-Betriebs im Mai 2005 kann nunmehr eine erste positive Bilanz von HEiDi bezüglich der hohen Leistungsfähigkeit und vielfältigen Einsatzmöglichkeiten bei kristallographischen Fragen vorgestellt werden.

Zur sinnvollen Ergänzung des Anwendungsspektrums von HEiDi wurde in 2004 mit einem von BMBF geförderten Erweiterungsprojekt begonnen. Hierbei sollen mit Hilfe von polarisierten Neutronen weitergehende Informationen zu magnetischen Strukturen (z. B. Spindichten) gewonnen werden. Nach Abschluss der konzeptionellen Arbeit steht gegenwärtig die technische Realisierung im Vordergrund. Details hierzu werden auf dieser Tagung präsentiert.

Bestimmung von Eigenspannungen und Texturen mittels Neutronen in IN718 - Flachstauchproben

J. Repper[1], M. Hofmann[1], U. Garbe[2], C. Krempaszky[3]

[1]FRM-II, TU München, Lichtenbergstr. 1, D-85747 Garching, Germany
[2]GKSS-Forschungszentrum, Max-Planck-Straße 1, D-21502 Geesthacht, Germany
[3]Lehrstuhl für Werkstoffkunde und Werkstoffmechanik, TU München, Boltzmannstraße 15, D-85748 Garching, Germany

julia.repper@frm2.tum.de

Die Nickelbasis-Superlegierung IN718 zeichnet sich durch ihre exzellenten mechanischen Eigenschaften unter hohen Temperaturen aus und wird z.B. in Hochtemperaturgasturbinen eingesetzt. Zur Charakterisierung der mechanischen und physikalischen Eigenschaften [1], wie z.B. Plastizität oder Elastizität, ist die Messung von Eigenspannungen und Texturen in Bauteilen dieser Legierung unverzichtbar und deshalb wirtschaftlich wie auch wissenschaftlich von höchstem Interesse.

Neben präzisen Eigenspannungsmessungen bietet uns das Materialforschungsdiffraktometer Stress-Spec [2] die Möglichkeit Eigenspannungsdaten durch Texturmessungen zu ergänzen.

Als Probenmaterial dienten 3 unterschiedlich wärmebehandelte IN718 Flachstauchproben (sog. „Pancakes“). Alle drei wurden auf dieselbe Ausgangstemperatur geglüht und auf verschiedene Weisen abgekühlt. Scheibe 1 wurde Luft gekühlt, Scheibe 2 und 3 wurden in Wasser abgeschreckt. Die Scheibe 3 wurde zusätzlich spannungsarmgeglüht.

Bei allen Messungen war in diesem Fall das unregelmäßige Auftreten verschiedener Phasen das Hauptproblem. Hier ist vor allem die metastabile γ“ Phase zu berücksichtigen (ca. 13 Vol%). Während die Nickelmatrix eine fcc Gitterstruktur aufweist, manifestiert sich diese Ausscheidung in einem kristallographisch verwandten bct Gitter. Die Gitterkonstante *a* ist bei beiden Gittern sehr ähnlich. Dies führt dazu, dass sich die Braggreflexe teilweise überlagern. Aus diesem Grund ist es sehr schwer phasenspezifische Spannungs- und Texturmessungen mittels Streuexperimenten durchzuführen.

Wir präsentieren die Ergebnisse unserer Neutronenbeugungsexperimente an IN718 und zeigen insbesondere die Vorzüge der Kombination von Textur- und Eigenspannungsmessungen.

[1] C. Krempaszky, E.A. Werner, M. Stockinger, Proceedings of the Sixth International Special Emphasis Symposium on Superalloys 718, 625,706 and Derivatives, E.A. Loria (Hrsg.), 527-538.

[2] M. Hofmann, R. Schneider, G.A. Seidl, J. Rebelo-Kornmeier, R.C. Wimpory, U. Garbe and H.-G. Brokmeier, Physica B, in press

Textur- und Spannungsanalyse am neuen Materialwissenschaftlichen Diffraktometer STRESS-SPEC des FRM-2

U. Garbe[a], M. Hofmann[b] und H.-G. Brokmeier[c]

[a] GKSS, Max-Planck-Straße 1, D-21502 Geesthacht, Germany
[b] FRM-II, TU München, Lichtenbergstr. 1, D-85747 Garching, Germany
[c] Institut für Werkstoffkunde und Werkstofftechnik der Technischen Universität Clausthal, Agricolastr. 6, D-38678 Clausthal-Zellerfeld, Germany.

ulf.garbe@gkss.de

Die gezielte Einstellung, die Messung, die Berechnung und Bewertung von Texturen und Eigenspannungen haben in den letzten Jahren weltweit an Bedeutung gewonnen. Dieses zunehmende Interesse steht im Zusammenhang mit der Entwicklung neuer Materialien und Werkstoffe und ist auch die Folge der zunehmenden Anforderungen an die mechanisch-technologischen Eigenschaften von Werkstoffen und Bauteilen. Hierbei ist ein steigender Bedarf an der Nutzung der Neutronenbeugung sowohl zur Textur- als auch zur Eigenspannungsanalyse vorhanden. Darüber hinaus zeigen die Entwicklungstendenzen beider Fachgebiete auf, dass auf vielen Arbeitsgebieten (z.B. Plastizitätsforschung, anisotrope Verbundwerkstoffe, Beschichtungstechnik) die Textur- und Eigenspannungsprobleme gekoppelt betrachtet werden müssen. Dies gilt insbesondere auch für die dabei erforderlichen, speziell verfeinerten Mess- und Auswerteverfahren. Um diesen Entwicklungstendenzen Rechnung zu tragen, wurde das Materialforschungsdiffraktometer STRESS-SPEC [1] aufgebaut, welches gleichermaßen für Textur- und für Spannungsanalysen geeignet ist.
Der Messplatz ist mit einem ^{3}He-Flächendetektor mit einer nutzbaren Detektionsfläche von 200 x 200 mm^2 unterteilt in maximal 256 x 256 Pixel ausgestattet. Dieser Detektor kann sowohl für Spannungsmessungen als auch Texturbestimmung bei anderen Probenwinkeln, $2Q_{Probe}$, verwendet werden. Der Abstand zwischen Probe und Detektor ist variabel und kann zwischen 0.75 m bis 1.7 m eingestellt werden. Außerdem lassen sich mit den drei zur Verfügung stehenden Monochromatorkristallen (Si, Ge und PG) die Messbedingungen im Bereich Auflösungsvermögen und Neutronenfluss für die jeweilige Probe und Aufgabenstellung anpassen. Im Rahmen des Vortrags werden erste Ergebnisse aus Textur- und Spannungsmessungen vorgestellt, welche die Leistungsfähigkeit und Flexibilität von STRESS-SPEC wiederspiegeln.

[1] M. Hofmann, R. Schneider, G.A. Seidl, J. Rebelo-Kornmeier, R.C. Wimpory, U. Garbe and H.-G. Brokmeier, Physica B, in press

Neutron TOF Diffraction Tomography in Archaeometry: First Test Experiments.

W. Kockelmann[2], A. Kirfel[1], M.J. Gutmann[2], L.C. Chapon[2], P.G. Radaelli[2]

[1] Mineralogisch-Petrologisches Institut, Poppelsdorfer Schloss, D-53115 Bonn, Germany
[2] ISIS Facility, Rutherford Appleton Laboratory, Didcot, Chilton, OX11 4NJ, UK

W.A.Kockelmann@rl.ac.uk

Conventional X-ray and neutron radiographic and tomographic imaging, which exploits the attenutation contrast in materials, find widespread use in engineering and archaeometry [1] where sampling is often restricted or impractical. Neutrons and X-rays are, to a large extent, complementary with respect to scattering contrast and penetration. It would be highly desirable to combine crystallographic phase analysis with imaging in order to determine the spatial distribution of phases. In principle, this can be achieved by tight collimation of both incident and scattered radiation, in analogy with what is routinely done to measure residual strains. However, detailed 3D maps from point-by-point neutron diffraction are unlikely to be produced due to flux limitations.

Here we present and compare two new neutron time-of-flight techniques for 2D phase imaging of crystalline phases. In first test experiments, we have explored the feasibility of determining and locating guest phase inclusions hidden inside the host material, using two test objects, (i) a square arrangement of 10x10 tetragonal prisms (5x5x10 mm^3) made of stainless steel or copper, respectively, and (ii) a layered steel cylinder of 40 mm diameter and 40 mm height whose middle section contained 5 mm diameter drill holes for housing copper rods.

The guest inclusion positions were assessed by two different experiments and approaches:

1. On ROTAX at ISIS, the objects were scanned in 5 mm steps (15 minutes per step) along two orthogonal directions across a beam of 5x5 mm square, each position yielding a TOF neutron pattern from a backscattering detector. The inclusions can be located by inspecting in each pattern d-value ranges of interest for guest phase signals.

2. On SXD at ISIS, one of the cylinder objects was rotated about a vertical axis in 6° steps (30 min/step) covering 180° degrees. The position of the inclusion phase was derived from the shift of Bragg peaks due to geometrical aberration, using a formula that is usually employed to correct for sample offset.

Both methods yield images of the internal phases. Advantages and drawbacks of the methods will be discussed in terms of scanning time and spatial resolution.

This feasibility study was conducted as a preparation for the Ancient Charm FP6 project which aims at 3D element and phase imaging of Cultural Heritage objects.

[1] E. Deschler-Erb et al., Archeometry 46 (2004) 647-661.

Neutron and X-ray measurements on embedded and extracted precipitates of superalloys

R. Gilles[a], D. Mukherji[b], M. Hoelzel[a,c], P. Strunz[d], D.M. Toebbens[e] and B. Barbier[f]

[a] Technische Universität München, ZWE FRM-II, Lichtenbergstr. 1, 85747 Garching, Germany
[b] ETH Zürich, Institute of Applied Physics, Hoenggerberg, 8093 Zurich, Switzerland
[c] Technische Universität Darmstadt, Petersenstr. 23, 64287 Darmstadt, Germany
[d] Nuclear Physics Institute, 25068 Rez near Prague, Czech Republic
[e] Hahn-Meitner-Institut Berlin, Glienicker Str. 100, 14109 Berlin, Germany
[f] Department of Mineralogy and Petrology, Poppelsdorfer Schloss, 53115 Bonn, Germany

ralph.gilles@frm2.tum.de

For investigations in nickel-base superalloys neutron and X-ray diffraction are eminently suitable techniques to determine the lattice misfit. Due to the different measuring techniques and sensitivities of the probes, sometimes one method is preferable to the other one. This contribution demonstrates how neutrons allow determining the misfit value in a bulk single crystal W-rich nickel superalloy with oriented precipitates better than X-ray, although the resolution in neutron diffraction is generally inferior to the X-ray diffraction. It also yielded more accurate results when the precipitates were in nano-scale. The neutron measurements were carried out using a special technique to detect a larger number of reflections in single-crystal samples, than observed in the standard diffraction geometry. A comparison of the measurements by neutrons and X-rays on precipitates separated from the bulk is also included in the investigation.

ND and XRD techniques measure a global average lattice parameter of the γ' precipitate and the γ matrix by sampling a relatively large volume of precipitates, which numbers in the range of 10^{12} (ND) and 10^7 (XRD) particles, respectively. In our measuremnts a positive misfit value of around 0.3% was determined in two differently heat-treated bulk alloys, irrespective of the precipitate size (micro-particles or nano-particles) [1]. For the transmission geometry in neutron diffraction a special tilting procedure of the bulk sample was adopted to increase the number of reflections from the oriented single-crystal sample in comparison to XRD with standard Bragg-Brentano geometry. X-ray measurements were not sufficient to determine the misfit accurately due to the less number of reflections obtained in the oriented single crystal. Neutron diffraction was very well suited for this purpose due to the low absorption of neutrons in metallic compounds and the relatively strong intensity at high 2θ angles. Neutrons allow easy measurement of samples with the thickness of around 2-3 mm which is a representative bulk sample in industrial application.

[1] R. Gilles et al., Acta Materialia, in print.

Lichtinduzierte Isonitrosyl-Konfiguration in $Na_2[Fe(CN)_5NO]\cdot 2H_2O$

D. Schaniel[a], Th. Woike[a], J. Schefer[b], K. W. Krämer[c] und H. U. Güdel[c]

[a] Institut für Mineralogie, Universität zu Köln D-50674 Köln; [b] Labor für Neutronenstreuung, ETH Zürich und PSI, CH-5232 Villigen, PSI; [c] Departement für Chemie und Biochemie, Universität Bern, CH-3000 Bern

dominik.schaniel@uni-koeln.de

In $Na_2[Fe(CN)_5NO]\cdot 2H_2O$ können durch Lichtbestrahlung zwei metastabile Zustände SI und SII angeregt werden. Die Lebensdauer dieser Zustände beträgt bei 100K etwa 10^{15} s (SI) und 10^8 s (SII). Wir führten Neutronendiffraktionsmessungen auf dem Einkristalldiffraktometer TriCS [1] an der Spallationsneutronenquelle SINQ am PSI in Villigen durch, um die Struktur des angeregten Zustandes SI zu bestimmen. 40% des metastabilen Zustand SI wurden durch Bestrahlung mit einer Xenon-Lampe erzeugt, deren Licht mittels dichroitischen und Interferenzfiltern auf einen Wellenlängenbereich 430-470 nm eingeschränkt wurde. Die Population wurde mittels einer in-situ Transmissionsmessung unabhängig bestimmt. Die Auswertung der Neutronendiffraktionsdaten erfolgte mit dem Programm JANA2000 [2] und zeigte, dass eine sogenannte *isonitrosyl*-Konfiguration des NO Liganden vorliegt, in Übereinstimmung mit einer Interpretation von früheren Röntgenmessungen [3] und Ergebnissen von Dichtefunktionalrechnungen [4]. Dabei ist der NO-Ligand über das Sauerstoff-Atom an das zentrale Eisenatom gebunden, im Gegensatz zum Grundzustand, wo die Bindung über den Stickstoff vorliegt. Eine Verfeinerung der thermischen Parameter und Koordinaten der isonitrosyl-Konfiguration wurde nicht vorgenommen, da die Korrelationen zwischen den beiden eingeführten Liganden NO und ON zu gross waren. Stattdessen wurde ein Hybrid-Ligand aus NO und ON verfeinert, d.h. die Population des Hybrid-Liganden wurde verfeinert, um die so erhaltene Population von NO und ON mit der der unabhängigen Transmissionsmessung zu vergleichen. Es zeigte sich, dass diese perfekt übereinstimmen, und so der Schluss auf eine isonitrosyl-Konfiguration gerechtfertigt ist.

Dieses Projekt wurde durch die Deutsche Forschungsgemeinschaft (WO618/5-3) gefördert.

[1] J. Schefer *et al.*, *Physica B* **276**, 168-169 (2000).
[2] V. Petricek, M.Dusek, *The crystallographic computing system JANA2000*, Institute of Physics, Praha (2000).
[3] M. Carducci *et al.*, *J. Am. Chem. Soc.* **119**, 2669-2676 (1997).
[4] B. Delley *et al.*, *J. Chem. Phys.* **107**, 10067-10074 (1997).

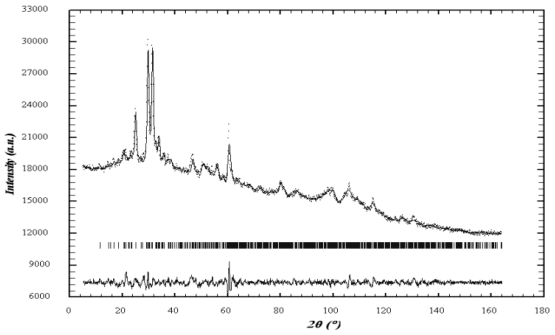
Structure and dynamic of acetone intercalated RUB-18, a layered silicic acid

O.Kovalev, H. Gies

Institute für Geologie, Mineralogie und Geophysik
Ruhr-Universität-Bochum, D-44780 Bochum

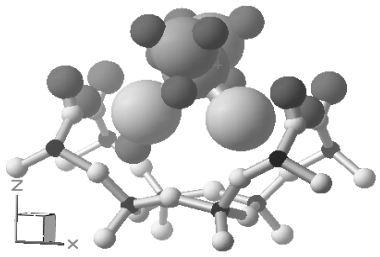
Oleg.Kovalev@rub.de

Silicic acid H-Rub-18, a proton exchanged derivative of the layered hydrous silicate Na-RUB-18 $Na_8Si_{32}O_{64}(OH)_8*32H_2O$[1,2] was intercalated with D6-acetone at room temperature. Powder neutron diffraction data were collected on the HRPT diffractometer (PSI Villigen, Swiss) at λ=1.886 Å from 5-163^0 2Θ with step width 0.1^0 2Θ. Refinement of the structure was carried out in $P4_12_12$ with FULLPROF Rietveld program [3].



χ^2=2.64, R_F=4.94. Unit cell parameters were determined as $a_0=b_0$=7.479(7)Å, c_0=37.334(9)Å, $\alpha=\beta=\gamma=90^0$.

The geometric parameters of the silicate layers slightly shifted from the H-form after the intercalation. The acetone



molecules are located with dynamical disorder in the "semi cages" between silicate layers and stabilize the structure via hydrogen bond pairs of 2.34, 2.52 Å and 2.40, 2.67 Å.

The deuterium NMR static experiments were performed between 105 and 420 K at a frequency of 61.42 MHz with the Hahn echo pulse sequence (90^o_x-τ-180^o_y-τ-acquisition) with τ= 20 µs . The pulse width was 7 µs.

Deuterium spectra simulations were carried out with 1/3 reduced coupling constant of acetone. In the temperature range 105-120 K CH_3 groups shows fast rotation, but whole molecule is rigid or has low rotation frequency. Slow rotation of the whole molecule about L_2 axis occurs between 120 and 200 K. Fast rotation of the molecule is typical for the range 220-420 K.

[1] S. Vortmann, H.Gies, J.Rius, J. Phys. Chem., 1997, **101**, 1292
[2] M. Borowski, B. Marler, H. Gies, Z. Krist., 2002, **217**, 233
[3] Rodriguez-Carvajal, J., FULLPROF version May 2004, ILL
Available from: <http://www-llb.cea.fr/fullweb/powder.htm>

Magnetismus in 214-Ruthenaten

O. Schumann[a], P. Steffens[a], M. Braden[a], Y. Sidis[b], A. Gukasov[b], J. Kulda[c], S. Nakatsuji[d], Y. Maeno[d]

[a]II. Physikalisches Institut, Universität zu Köln, D-50937 Köln
[b]Laboratoire Léon Brillouin, Gif-sur-Yvette, France
[c]Institut Laue-Langevin, Grenoble, France
[d]Department of Physics, Kyoto University, Japan

steffens@ph2.uni-koeln.de

Die geschichteten Ruthenate der Zusammensetzung $Ca_{2-x}Sr_xRuO_4$ zeigen eine Vielzahl interessanter physikalischer Eigenschaften. Die beobachteten Phänomene umfassen verschiedene strukturelle Phasenübergänge, einen Metall-Isolator-Übergang und unterschiedliche Arten von Magnetismus. Die herausragendste und bekannteste Eigenschaft dieser Substanzklasse ist sicherlich die Supraleitung in Sr_2RuO_4, bei dem es sich um einen Spin-Triplet-Supraleiter handelt.

Betrachtet man die magnetischen Eigenschaften dieser Substanzen, so findet man in Abhängigkeit vom Ca/Sr-Mischungsverhältnis bemerkenswert unterschiedliche Situationen. Ca_2RuO_4 ist bei tiefen Temperaturen ein antiferromagnetischer Isolator. Für alle Sr-Konzentrationen x>0.2 findet man zwar keinerlei statische magnetische Ordnung mehr, doch gibt es vielerlei Hinweise darauf, dass diese Substanzen einer magnetischen Instabilität sehr nahe, sozusagen „beinahe" geordnet sind. Dabei spielt jedoch offenbar mehr als nur eine solche Instabilität eine Rolle: einerseits existieren starke ferromagnetische Korrelationen, die gemeinsam mit einer sehr hohen makroskopischen Suszeptibilität die Nähe der Substanzen im Bereich x=0.5 zu einer ferromagnetischen Ordnung belegen. Weiterhin existieren jedoch starke Korrelationen mit inkommensurablen Wellenvektoren. Solch eine Art von Magnetismus dominiert etwa in Sr_2RuO_4.

In einem weiten Bereich sind beide Arten von magnetischer Instabilität gleichzeitig beobachtbar, wobei ihr Verhältnis untereinander sich durch Parameter wie Temperatur oder Magnetfeld empfindlich ändert. Für Sr-Gehalte von 0.2<x<0.5 findet man sogar einen metamagnetischen Übergang, der die Konkurrenz verschiedener magnetischer Grundzustände eindrucksvoll belegt.

Durch Variation weiterer Parameter wie äußerem Druck oder Substitution kleiner Mengen anderer Elemente (etwa Ti für Ru) schließlich lassen sich die unterschiedlichen magnetischen Instabilitäten in tatsächliche (statische) Ordnung überführen.

In unserem Beitrag gehen wir vor allem auf die Untersuchung dieser Phänomene mittels Neutronenstreuung ein, wobei verschiedene Diffraktionstechniken zur Untersuchung der magnetischen Ordnung und der Magnetisierungsdichte zum Einsatz kamen. Für die Bestimmung der magnetischen Fluktuationen in den nicht statisch geordneten Phasen konnten mittels inelastischer Neutronenstreuung zahlreiche Informationen gewonnen werden.

Oxygen mobility in $Sr(Ti_{0.2}Fe_{0.8})O_{3-\delta}$

E. Mashkina[a], M.Göbbels[b], F.Seifert[c], A.Magerl[a]

[a]Lehrstuhl für Kristallographie und Strukturphysik, Universität Erlangen-Nürnberg
[b] Lehrstuhl für Allgemeine und Angewandte Mineralogie, Universität Erlangen-Nürnberg
[c] Bayerisches Geoinstitut, Bayreuth

mashkina@krist.uni-erlangen.de

It is well known that perovskite oxides $ATiO_3$ (A-alkali earth metal) are interesting as mixed conductors for membranes for oxygen extraction, hydrogen and syngas production because of their stability at high temperature at both oxidizing and reducing atmospheres.
Of particular interest for the present study are substitutions leading to vacancies on the oxygen sublattice. $SrTiO_3$ does not contain oxygen vacancies in significant quantities and hence oxygen mobility is negligible. Doping with acceptor impurities like the substitution of Fe^{3+} on Ti^{4+} sites induces oxygen vacancies which provokes significant ionic and electronic conductivity.

At present, the system $SrTiO_3$-$SrFeO_{2.5}$ is under study in order to elucidate the atomistic mechanism of ionic conductivity by combining methods sensitive to macroscopic and microscopic structural and dynamical properties.

The quasielastic neutron scattering revealed two types of localized oxygen motion in $SrTi_{1-x}Fe_xO_{3-\delta}$ (x=0.8) with Q independent behaviour of the FWHM of the quasielastic line. The experimental EISF has been analyzed through several models for the geometry of the rotations. An innovative model of the local oxygen motion was proposed involving oxygen jumps along the (0k0) plane either directly to the next unit cell or performing 'detours' combining two and two site jumps resulting in the same final momentum transfer. The activation energies of the rotational process of 0.43eV and 0.27eV have been obtained for the 'fast' and 'slow' jumps, respectively. Data were compared with long-range diffusion measured by electrical conductivity.
The combination of long-range and short-range diffusion techniques is essential for a comprehensive understanding of the structure-diffusion relations, which in turn is a prerequisite to tailor functional materials with optimised properties.

Acknowledgment
The authors would like to acknowledge C. McCammon for assistance in Mössbauer spectroscopy analysis and M. Baier for help in building up the conductivity setup.
Funding was provided in part by the Deutsche Forschungsgemeinschaft (Germany) through project MA 801/7-3

Die Kristallstrukturen von SmD_3 und $SmMg_2D_7$ mit Neutronenbeugung

H. Kohlmann[a], F. Werner[b] und K. Yvon[b]

[a]FR 8.1 – Anorganische und Analytische Chemie und Radiochemie, Universität des Saarlandes, 66041 Saarbrücken.
[b]Laboratoire de Cristallographie, Université de Genève, 1211 Genève 4, Schweiz.

h.kohlmann@mx.uni-saarland.de

Metallhydride mit Seltenen Erden, z. B. $LaNi_5H_x$, finden als Wasserstoffspeicher Anwendung. Für die binären Trihydride MH_3 (M = Nd-Lu) wurden verschiedene Ordnungsmuster der H-Verteilung vorgeschlagen [1-3]. Um diesen Aspekt näher zu beleuchten, haben wir das strukturell noch nicht vollständig charakterisierte SmH_3 und die neue Verbindung $SmMg_2H_7$ mit Röntgen- und Neutronenpulverbeugung untersucht.

Wegen der extrem hohen Neutronenabsorption σ_a des natürlichen Sm-Isotopengemisches (5922 barns bei 179,8 pm im Vergleich zum Abschirmmaterial Cd mit 2520 barns [4]) sind keine Strukturdaten zu Samariumhydriden bekannt mit Ausnahme einer Untersuchung zu $^{154}SmD_2$ [5]. Der Einsatz von isotopenreinem ^{154}Sm ist eine elegante Lösung des Absorptionsproblems, wenngleich für systematische Studien sehr kostspielig. Wir haben stattdessen die Wellenlängenabhängigkeit von σ_a ausgenutzt und Beugungsexperimente am Hochflussdiffraktometer D4c (ILL, Grenoble) bei 49,4 pm an deuterierten Proben durchgeführt. Zur weiteren Minimierung der Neutronenabsorption wurden ringförmige Proben eingesetzt.

Wir beschreiben die Kristallstruktur von SmD_3 im trigonalen LaF_3-Typ mit einer annähernd hexagonal dichtesten Packung von Sm. Durch die Besetzung aller Tetraederlücken mit Deuterium erleidet diese eine starke Verzerrung (vergrößertes c/a-Verhältnis und Verringerung von z(D1)). Weitere D-Atome besetzen trigonal-planare Lücken in geordneter Weise (Sm-D: 220-258 pm). $SmMg_2D_7$ weist eine tetragonale Verzerrung einer kubischen Laves-Phase für die Metallverteilung auf. Hierin werden verzerrt tetraedrische und trigonal-planare Lücken von Deuterium besetzt (Sm-D: 223-251 pm).

Aufgrund ihrer Kristallstruktur und Eigenschaften können SmH_3 und $SmMg_2H_7$ als weitgehend salzartige Hydride mit geordneter Wasserstoffverteilung bezeichnet werden.

[1] M. Mansmann, W. E. Wallace, *J. Phys.* **25**, 454-459 (1964).
[2] T. J. Udovic, Q. Huang, J. W. Lynn, R. W. Erwin, J. J. Rush, *Phys. Rev. B: Condens. Matter* **59**, 11852 (1999).
[3] G. Renaudin, P. Fischer, K. Yvon, *J. Alloys Compd.* **313**, L10-L14 (2000).
[4] V. F. Sears, *Neutron News* **3**, 26-37 (1992).
[5] I. N. Goncharenko, V. P. Glazkov, O. A. Lavrova, V. A. Somenkov, *Sov. Phys. Solid State* **34**, 1585-1586 (1992).

Neutronenpulverbeugung mit hoch absorbierendem ^{nat}Sm und ^{nat}Eu

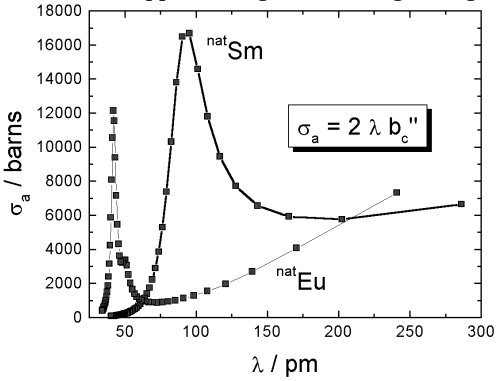
H. Kohlmann

FR 8.1 – Anorganische und Analytische Chemie und Radiochemie, Universität des Saarlandes, 66041 Saarbrücken.

h.kohlmann@mx.uni-saarland.de

Neutronenbeugungsexperimente an Verbindungen, die natürliche Isotopengemische von Europium und Samarium enthalten, sind äußerst rar. Dies ist mit der extrem hohen Absorption σ_a von ^{nat}Sm und ^{nat}Eu für thermische Neutronen zu erklären (5922 und 4530 barns bei 179,8 pm im Vergleich zum Abschirmmaterial Cd mit 2520 barns [1]), die konventionelle Pulverbeugung i. d. R. verhindert.

Eine elegante Lösung des Absorptionsproblems ist die Verwendung von isotopenreinem ^{154}Sm bzw. ^{153}Eu, was für systematische Studien jedoch zu exzessiven Kosten führt. Als Alternative haben wir die Wellenlängenabhängigkeit von σ_a ausgenutzt (s. Abb.; b_c'' aus [2]) und Beugungsexperimente bei 50 pm für ^{nat}Sm und 70 pm für ^{nat}Eu am Hochflussdiffraktometer D4c (ILL, Grenoble) durchgeführt. Zur weiteren Minimierung der Neutronenabsorption wurden doppelwandige Probenträger eingesetzt.



Möglichkeiten und Grenzen dieser Methode werden am Beispiel der Sm- und Eu-Deuteride diskutiert, für die erstmals vollständige Strukturdaten bestimmt wurden. In den ternären Systemen Eu-Li-H, Eu-Mg-H und Sm-Mg-H finden sich ionische Hydride (Deuteride), die oft isotyp zu Fluoriden kristallisieren [3]. Im System Eu-Pd-H bebachtet man einen graduellen Übergang des Bindungstyps von salzartigem EuH_2 über halbleitendes Eu_2PdH_4 mit 18-Elektronenkomplexen und $EuPdH_3$ zum typisch interstitiellen Laves-Phasen-Hydrid $EuPd_2H_x$ [4]. Eine weitere Verbindung mit einem homoleptischen Hydridokomplex ist Eu_2IrD_5, das außerdem einen Ordnungs-Unordnungs-Phasenübergang zeigt. Strukturchemie und Magnetismus der Sm- und Eu-Hydride werden im Vergleich zu Erdalkali- und Seltenerd-Hydriden diskutiert.

[1] V. F. Sears, *Neutron News* **3**, 26-37 (1992).
[2] J. E. Lynn, P. A. Seeger, *At. Data Nucl. Data Tables* **44**, 191-207 (1990).
[3] H. Kohlmann, B. Bertheville, T. Hansen, K. Yvon, *J. Alloys Compd.* **322**, 59-68 (2001).
[4] H. Kohlmann, H. E. Fischer, K. Yvon, *Inorg. Chem.* **40**, 2608-2613 (2001).

Structure and lattice dynamics in bismuth triborate

W.-D. Stein[a], P. Becker[b], L. Bohatý[b], A. Cousson[c], Y. Sidis[c], K. Hradil[d] and M. Braden[a]

[a]II.Physikalisches Institut, Universität zu Köln, Zülpicher Str. 77, D-50937 Köln;
[b]Institut für Kristallographie, Universität zu Köln, Zülpicher Str. 49b, D-50674 Köln;
[c]Laboratoire Léon Brillouin, C.E.A./C.N.R.S., France;
[d]FRMII, Lichtenbergstr. 1, D-85747 Garching

stein@ph2.uni-koeln.de

Bismuth triborate, BiB_3O_6, is a particularly interesting material due to its outstanding nonlinear optical properties, such as second harmonic generation and stimulated raman scattering [1,2]. The nonlinear suszeptibility of this compound could not be explained by model calculations [3,4]. For this reason detailed structural and lattice dynamical studies are performed.

Here we present x-ray and neutron diffraction surveys at different temperatures together with the results of inelastic neutron scattering experiments from the three-axes-spectrometers 1T and 4F at the Orpheé-Reactor and Puma at the FRM2.

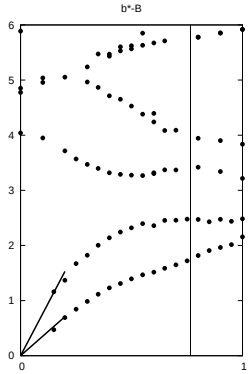


Fig. 1 Phonon dispersion of BiB_3O_6

We find the observed strong anisotropic thermal expansion [5] to be a result of an accordion effect, where the lattice constant a decreases strongly with increasing temperature while b is increasing. The oxygen coordination surrounding bismuth also shrinks in the a-direction more than along b which results in a shift of bismuth along the twofold axes with respect to its surrounding. In fig. 1 a part of the measured phonon dispersion is shown. For the lowest energy accoustic branch in the twofold axes direction (b*-B) we observe a softening of about 0.1 Thz in temperature range of 250K at the zone-boundary. A model description is in development.

[1] H. Hellwig et al., *Sol. State Comm.* **109**, 249-251 (1999).
[2] A. Kaminskii et al., *Opt. Comm* **206**, 179-191, (2002).
[3] D. Xue et al., *Sol. State Comm.* **114**, 21-25 (2000).
[4] Z. Lin et al., *J. Appl. Phys.* **90**, 21-25 (2001).
[5] P. Becker et al., *Cryst. Res. Technol.* **36**, 1175 (2001).

Charge Density Study on $Eu(SC_{36}H_{49})_2$

J. Angelkort[1], Sander van Smaalen[1], M. Niemeyer[2], S. O. Hauber[2]

[1]Inst. für Kristallographie der Universität Bayreuth,, Germany
[2]Inst. für Anorganische Chemie der Universität Stuttgart, Germany

joachim.angelkort@uni-bayreuth.de

To investigate the binding properties of bivalent Europium, a single crystal X-ray diffraction experiment has been carried out on the compound $Eu(SC_{36}H_{49})_2$[1]. For this purpose Synchrotron-radiation with a wavelength of 0.5 Å was used**.** Because of a phase transition at 119 K the reflections were recorded at 122 K. To obtain an accurate dataset containing the information about the charge density distribution of binding electrons, reflections to the maximal resolution range of 1.0 $Å^{-1}$ have been gathered.

The data were used for a charge density calculation by applying the Maximum-Entropy-Method (MEM). Thus, the most probable electron distribution in the unit cell was established. To achieve this intention the program BayMEM[2] was employed with a prior electron density map based on the assumption of spherical atoms.

Subsequently the low temperature structure has been investigated with MoKα-X-ray. Although the reflections appeared to be split due to the presence of two domains, it was possible to determine the low temperature structure. The low temperature phase has the doubled cell volume and consists of two molecules per asymmetric unit. In contrast to the high temperature structure the isopropyl-groups are ordered.

[1] Niemeyer (2001), Eur. J. Inorg. Chem., 1969.
[2] van Smaalen et al. (2003), Acta Crystallogr. A59, 459

Accurate Charge Density of α-Glycine by the Maximum Entropy Method

Jeanette Netzel, Sander van Smaalen

Laboratory of Crystallography, University of Bayreuth
D-95440 Bayreuth, Germany

E-mail: jeanette.netzel@uni-bayreuth.de

The Maximum Entropy Method (MEM) is a technique based on information theory which can be used as a tool for model-free image reconstruction in many scientific applications. One crystallographic application is the reconstruction of the charge density in the unit cell [1]. The electron density is defined by its values on a grid over the unit cell. The most probable set of values is selected by the MEM. The MEM is based on the principle that the most probable density distribution is that one which simultaneously fits the diffraction data and maximizes the informational entropy. Computations have been performed with the computer program BayMEM [2].

In this contribution the MEM is compared with multipole refinements on low-temperature X-ray diffraction data of α-Glycine by Destro et al. [3]. The quality of MEM is judged by the comparison of the resulting maps with those obtained from the multipole refinements and by analyzing properties such as the electron density, the eigenvalues of the Hessian matrix and the Laplacian at bond critical points according to Bader's Atoms in Molecules Theory [4].

The aim is to discuss the MEM as an alternative approach to study chemical bonds, including covalent bonds, hydrogen bonds and non-bonded interactions and provide accurate charge densities.

[1] C. J. Gilmore, *A. Cryst.* (1996), A52, 561-589
[2] S. van Smaalen, L. Palatinus, M. Schneider, *A. Cryst*. (2003) A59, 459-469
[3] R. Destro, P. Roversi, M. Barzaghi, R. E. Marsh, *J. Phys. Chem.* A 2000, 104, 1047-1054
[4] R. F. W. Bader, AIM: a Quantum Theory, 1990 Oxford Science Publications. Oxford: Clarendon Press

Darstellung des Orientierungs- und Ortsraumes mittels Hochenergie-Synchrotronstrahlung

A. Preusser[a] und H. Klein[a]

[a]GZG, Abtlg. Kristallographie, Universität Göttingen
D-37077 Göttingen
apreuss1@gwdg.de

Die Untersuchung von Rekristallisations- und Kornwachstumsprozessen erfordert Informationen über die Orientierung und den Ort der einzelnen Kristallite in der zu untersuchenden Probe. Die Textur eines polykristallinen Materials ist eine Funktion von drei Variablen (z.B. die Eulerwinkel $\{\varphi_1\Phi\varphi_2\}$, die die Orientierung g beschreiben. Ebenso müssen die Positionen {xyz} der einzelnen Kristallite beschrieben werden. Eine hohe Winkel- und Ortsauflösung ist daher notwendig, um die Orientierung g{xyz} an jedem Punkt in der Probe zu erfassen.

Diese hohe Auflösung lässt sich mit den neu entwickelten Methoden der kontinuierlichen Aufnahme mit bewegtem Detektor für den Hochenergie-Synchrotronmeßplatz BW5 am Hasylab/Desy erzielen [2, 3, 4]. Mit der dort zur Verfügung stehenden Wellenlänge von ca. 0.12Å lassen sich auch massive Metallproben (z.B. mehrere cm Aluminium) im Bulk untersuchen.

Vorgestellt werden soll eine Berechnung der Orientierung einzelner Kristallite ohne die üblicherweise verwendeten Verteilungsfunktionen [1]. Wesentlich ist hierbei die Beantwortung der Frage, welche Reflexe in der gemessenen Polfigur zu gleichen Kristalliten gehören. Ebenso soll eine Methode zur Erfassung des Ortes der einzelnen Kristallite in der Probe vorgestellt werden, mit der sich auch Korngröße und Kornform beschreiben lassen. Die Kombination der beiden Methoden erlaubt dann die sechsdimensionale Beschreibung des Orientierungs- und Ortsraumes, so dass sich die „Lebenswege“ einzelner Kristallite während Festkörperprozessen wie z.B. Rekristallisation verfolgen lassen.

[1] H.J. Bunge; P.R. Morris and C.U. Nauer-Gerhardt, Textures and Microstructures, **11**, 1-22 (1989)
[2] H.J. Bunge, L. Wcislak, H. Klein, U. Garbe and J.R. Schneider, J. Appl. Cryst., **36**, 1240-1255 (2003)
[3] H. Klein, A. Preusser, H.J. Bunge and L. Raue, Materials Science Forum **467-470**,1379-1384 (2004)
[4] A. Preusser, H. Klein, L. Raue and H.J. Bunge, Materials Science Forum **495 -497** 143-148 (2005)

Phase 1 Beamlines for Macromolecular Crystallography on Diamond

R. Flaig[a], G.Evans[a], A. Grant[b], K. McAuley[a], T. Sorensen[a], E. Duke[a]

[a]Diamond Light Source, Chilton, UK
[b]Daresbury Laboratory, Daresbury, UK.

ralf.flaig@diamond.ac.uk

Diamond [1] is the new third generation synchrotron source which is currently being built in the United Kingdom south of Oxford. In Phase 1 seven beamlines are funded which includes three beamlines for macromolecular crystallography (MX). Radiation from 3 in-vacuum undulators will be used for these beamlines. The undulators will be canted to allow for a second one to be placed in the straight to provide radiation for a side station.

All 3 MX beamlines will be tunable over a wavelength range of 0.5-2.5 Å to allow for multiple anomalous dispersion experiments. Significant emphasis is being placed on the automation of each beamline, both in terms of hardware and software. The implemented diagnostics tools will also allow for a remote monitoring and control of the beam.

The experimental stations will be equipped with large area detectors, with robotic sample changers to enable automatic mounting of cryocooled and room temperature samples as well as a high quality crystal viewing system. One of the beamlines will have facilities for biological containment at Category 3 level which will allow structural studies of biological pathogens and thus will open up new opportunities to study these samples. Next to the beamlines the users will find support laboratories to prepare for their experiments.

The MX beamlines are scheduled for commissioning in 2006 and will come on-line for users in 2007.

In a next phase there will be a fixed-wavelength side station for high-throughput protein-ligand studies and a dedicated microfocus macromolecular crystallography beamline.

[1] http://www.diamond.ac.uk

Das Ausbauprogramm der Synchrotronstrahlungsquelle ANKA

M. Hagelstein, T. Baumbach

Institut für Synchrotronstrahlung, Forschungszentrum Karlsruhe GmbH, Postfach 3640, 76021 Karlsruhe

Die Synchrotronstrahlungsquelle ANKA im Forschungszentrum Karlsruhe (FZK) bietet Beamlines und Experimentierplätze für die wissenschaftliche Nutzung an. Neben Strahlrohren für die Mikrofertigung nach dem LIGA-Verfahren sind Strahlrohre mit Experimentierplätzen für Röntgenbeugung von Einkristallen und Pulvern, Röntgentopographie, Röntgen- und Infrarotspektroskopie sowie Photoelektronenspektroskopie in Betrieb. Spektralbereiche mit Photonenergien von 100 bis 1500 eV (weiche Röntgenstrahlung), 4 bis 25 keV (Röntgenstrahlung) und Wellenzahlen von 10000 bis 4 cm^{-1} (Infrarot) werden überdeckt. Detaillierte Beschreibungen können von der ANKA Homepage abgerufen werden.

Erste Experimente haben das große Potential des Strahlrohrs des Synchrotron-Umweltlabors (SUL-X) aufgezeigt. Hier können mit lateraler Auflösung im Mikrometerbereich mehrere Methoden (Beugung, Fluoreszenz, Spektroskopie) kombiniert zur Analyse heterogener Proben herangezogen werden. Hohe Brillanz wird durch Installation an einem Wiggler erzielt.

Vorgestellt wird die aktuelle Aufbauplanung mit der Installation einer Station für Röntgenfluoreszenzanalyse, eines weiteren IR Strahlrohrs, eines Strahlrohrs für Röntgentomographie und eines Strahlrohrs für hochauflösende Beugungsverfahren. Neue Technologien der Erzeugung intensivster Synchrotronstrahlung mit supraleitenden Undulatoren werden für diese neuen Strahlrohre getestet und weiter entwickelt.

Intensity calibration of a CCD-detector for accurate crystal structure determination

S. K. J. Johnas and E. Weckert

HASYLAB at DESY, Notkestr. 85, 22607 Hamburg

simone.johnas@desy.de

Hard X-rays, about 25 keV and higher, are of advantage for high resolution crystal structure analysis, up to about 0.5 Å resolution, because of minimization of systematic errors like absorption of the X-rays in the crystal and extinction. For crystals of large unit cells only 2D-CCD-detectors enable to collect the necessary intensity data within reasonable time.

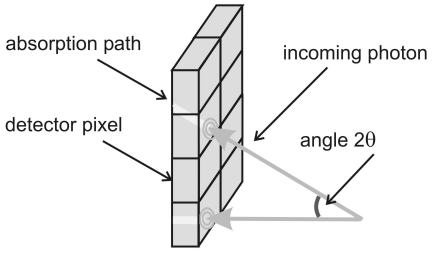


Figure 1: Scheme in which way the diffraction angle affects the absorption path of the incoming photon in the pixel at a given wavelength.

Presently available CCD-detectors are optimized for photon energies of about 12 keV, where photons are almost totally stopped by the fluorescence phosphor independent of the incident angle. For higher photon energies a smaller portion of the diffracted photons is absorbed within the phophor leading to systematic errors of the measured intensities as a function of the angle of incidence on the detector surface. This is due to the different path lengths of the photons in the phosphor, see Fig (1). This effect can account for a factor of more than 2, and needs to be corrected especially in the case of accurate structure determination. A suitable correction procedure based on reference data sets of well known compounds will be presented.

CCD data collection coftware at crystallographic beamlines D3 and F1

C. Paulmann[a,d], W. Morgenroth[b,c,d], T. Malcherek[a]

[a]Mineralogisch-Petrographisches Institut, Universität Hamburg, Grindelallee 48, 20146 Hamburg, Germany
[b]Institut für Anorganische Chemie, Georg-August-Universität, Tammannstraße 4, 37077 Göttingen, Germany
[c]Department of Chemistry, Aarhus University, Langelandsgade 140, 8000 Aarhus C, Denmark
[d]c/o Hasylab/DESY, Notkestraße 85, 22603 Hamburg, Germany.

carsten.paulmann@desy.de

As of spring 2005 the crystallographic beamlines D3 and F1 are equipped with new Marresearch GmbH CCD detectors with an active diameter of 165 mm and a resolution of 2048x2048 pixels (2x2 binning). For higher quantum efficiency at energies between 20 and 30 keV the detectors are furnished with a 100 µm thick $Gd_2O_2S_2$:Tb phosphor instead of a standard 40 µm one.

The company-provided CCD-software (MarCCD) is tailored to protein-crystallographic data collections with one- or two-circle diffractometers. It does not provide an interface compatible for controlling full four-circle diffractometers via standard Hasylab beamline control software ON_LINE. A script has been written which uses a Perl-interface to communicate with the CCD control software set to remote mode via a TCP/IP port. One computer is responsible for beamline and motor control, the other for CCD control. The script is based on TCP/IP routines written for data collections at beamlines A2 and BW4, but has been extensively modified for four-circle diffractometers:

- Motor moves and positional control are done with asynchronous moves during CCD exposure.
- Full shutter/motor/CCD synchronisation using TCP/IP-based status requests.
- Easy adoption to different beamlines using predefined parameter sets (currently F1 and D3).
- Definition of complete data collections with various scan motors by simple text files.
- User-selectable exposure modes (scan, still, correlated and single exposures).
- Data collection logging with monitor counters and motor positions.
- Full four-circle mode within predefined limits.

Furthermore, special modes were introduced for automatic changes of detector distance and diffractometer positions during data collections to avoid hardware collisions. A F1-tailored version provides additional remote control features for heating devices (eg. cooling-heating cycles) and additional translation stages. A range of software tools were written to complete the original CCD-frames (Marresearch format) with diffractometer positions, monitor counts, wavelength, beam center etc. as well as transformations to other data formats.

$K(H_3O)M^{3+}(HAsO_4)_2(H_2AsO_4)$ (M^{3+}=In, Ga, Fe) - three members of a novel structure type

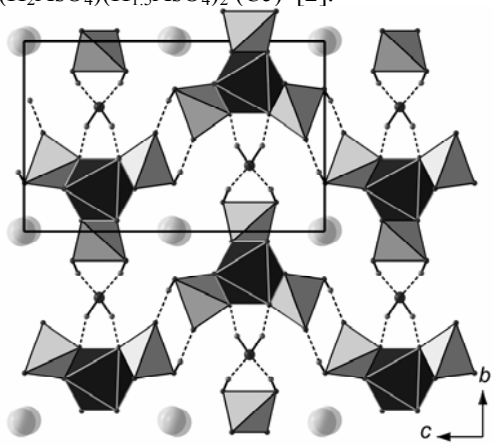
K. Schwendtner, U. Kolitsch und E. Tillmanns

Institut für Mineralogie und Kristallographie, Universität Wien, Althanstraße 14, A-1090

karolina.schwendtner@univie.ac.at

The title compounds were synthesized as part of a detailed study of the system M^{1+}-M^{3+}-As-O-H (M^{1+} = Li, Na, K, Rb, Cs, Tl, NH_4, H_3O; M^{3+} = Al, Ga, In, Sc, Cr, Fe). They represent the first members of a novel monoclinic structure type, characterized by a complicated stoichiometry, half-occupied K positions and different hydrogen bonds. The compounds were grown by hydrothermal methods (Teflon-lined steel vessel, 493 K, 7 d) from K_2CO_3, $M^{3+}{}_2O_3$, arsenic acid and distilled water with initial and final pH values of ~ 1 and ~ 0.5, respectively.

Single-crystal structure solution in $P2/n$ (Z = 4) led to the following cell parameters for the In, Ga and Fe compounds, respectively: a = 4.7980(10) / 4.6410(10) / 4.7000(10), b = 8.832(2) / 8.696(2) / 8.712(2), c = 13.971(3) / 13.772(3) / 13.828(3) Å, β = 94.68(3) / 94.71(3) / 94.86(3) °, V = 590.1(2) / 553.9(2) / 564.2(2) Å^3. The structure type is new but closely related to that of $CsGa(H_2AsO_4)(H_{1.5}AsO_4)_2$ ($C2/c$) [1] and $CsAl(H_2AsO_4)(H_{1.5}AsO_4)_2$ (Cc) [2].



The title structures are built of decorated kröhnkite-like chains of edge-sharing $M^{3+}O_6$ octahedra and AsO_4 tetrahedra (extending // a). Medium-strong hydrogen bonds interconnect these chains; H_3O^+ and K^+ cations lie in-between. The K-K distances are only ~ 1 Å, therefore the K site is only half-occupied.

Raman- and FT-IR-Spectroscopic studies are under way, as are thermo-analytical measurements, which will all be discussed.

Financial support by a DOC-FFORTE Fellowship to K. Schwendtner from the Austrian Academy of Sciences (ÖAW) is gratefully acknowledged.

[1] K. Schwendtner, U. Kolitsch, *Acta Crystallogr.* **C61**, i90-i93 (2005).
[2] K. Schwendtner, U. Kolitsch, *Mitt.Österr. Mineral. Ges.* **151**, 110 (2005).

Alkalimetallthiooxovanadate $A_3VS_xO_{4-x}$ ($A = Na, K$ und $x = 1 - 4$)

Darstellung und Charakterisierung

Simone Schnabel, Caroline Röhr

Institut für Anorganische und Analytische Chemie, Universität Freiburg, Albertstr. 21, 79104 Freiburg

simone@pyrite.chemie.uni-freiburg.de

Die Verbindungen $A_3VS_xO_{4-x}$ wurden in Festkörperreaktionen in evakuierten Quarzampullen bei Temperaturen zwischen 400 und 600 °C aus den Alkalisulfiden, Alkalioxovanadaten, Vanadium und Schwefel hergestellt.
Die gut zugänglichen Verbindungen $Na_3VS_xO_{4-x}$ ($x = 1, 2, 3$) konnten phasenrein erhalten und röntgenographisch sowie Raman- und UV-Vis-spektroskopisch charakterisiert werden [1,2,3].
Die Na-Verbindungen treten für ganzzahlige Werte von x auf. Jede Verbindung bildet einen eigenen Strukturtyp, in dem die Na-Ionen Lücken in Packungen der Tetraederanionen besetzen. Entsprechend dem Anion haben die Verbindungen eine charakteristische Farbe.
Für diese Verbindungen wurden Zustandsdichten mit FP-LAPW-Methoden berechnet und mit den UV-Vis-Spektren verglichen [4]. Die gemessenen Banden stimmen mit den berechneten Bandlücken gut überein.
Die Verbindungen $K_3VS_xO_{4-x}$ wurden für $x = 1 - 4$ erhalten. Die Anionen konnten spektroskopisch nachgewiesen werden. Die Strukturbestimmung aus Einkristalldaten gelang trotz schlechter Kristallqualität, jedoch konnten die Lagen der O- und S-Atome nicht in allen Fällen zufriedenstellend bestimmt werden.
Aufgrund der größeren K^+-Radien ist im Vergleich zu den Na-Verbindungen eine schlechtere Kristallisation zu erwarten. Die Strukturen können nicht durch Packungen der Tetraederanionen erklärt werden. Die Verbindungen $K_3VS_xO_{4-x}$ zeigen Phasenbreiten mit gebrochenen Indices x. Der Schwefelgehalt der Verbindungen korreliert mit dem Zellvolumen, auch strukturtypübergreifend.

Verbind.	K_3VS_4[5]	K_3VS_3O	$K_3VS_2O_2$	K_3VSO_3
RG	P n m a	$P2_1/c$	P c	C m
V/Z [Å^3]	220 - 211	207	192	167

Der variable Schwefelgehalt wird auch in der Farbigkeit der Verbindungen sichtbar, die Kaliumvanadate zeigen das ganze Farbspektrum von gelb bis violett.
DFT-Rechnungen sind für die K-Verbindungen wegen der O/S-Statistik nicht möglich, daher werden die UV-Vis-Spektren mit denen der Na-Vanadate verglichen.

[1] S. Schnabel, C. Röhr, *Z. Naturforsch.* **60b**, 479-490 (2005).
[2] R.F. Neuhauser, N.A. Harringer, K.O. Klepp, *Z. Kristallogr. Suppl.* **21**, 175 (2004).
[3] K. H. Schmidt, A. Müller, *Coord. Chem. Rev.* **14**, 141-143 (1974).
[4] A. C. Ranade, A. Müller, E. Diemann *Z. Anorg. Allg. Chem.* **373**, 258 (1970).
[5] J.M. van den Berg, R.M. de Vries, *Proc. Kon. Ned. Akad. Wet.* **B 67**, 178-180 (1964).

Sulfur Speciation in Lazurites with XANES Spectroscopy and XPS

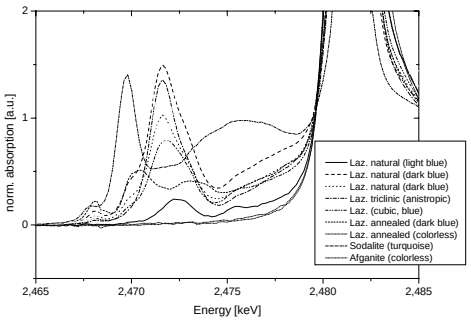
J. Göttlicher [a], S. Mangold [a], A.N. Sapozhnikov [b], V. Tauson [b]

[a]Institut für Synchrotron Strahlung, Forschungszentrum Karlsruhe, D-76344-Eggenstein-Leopoldshafen
[b]Institute of Geochemistry, Russian Academy of Science, Irkutsk, Russia

Joerg.Goettlicher@iss.fzk.de

The crystal structure of the sodalite group mineral lazurite (general formula $(Na,Ca)_8[Al_6Si_6O_{24}](SO_4,S)_2$) is characterized by cavities in the alumosilicate framework occupied with sulfate (dominant species) and reduced sulfur species. The intensive blue color of lazurites are associated with reduced sulfur species.

Sulfur K-edge XANES (X-ray absorption near edge fine structure) spectra - recorded at the synchrotron radiation source ANKA (XAS beamline) - and XPS measurements show a diverse picture on the sulfur species in natural and annealed lazurites. Dark-blue varieties of lazurite have XANES resonances in the interval 2.4716-2.4722 keV correlating with the positions of the first intensive resonances of the K-edge absorption spectra of S_2^{2-}(pyrite) and S^o (native sulfur, S_8). All spectra show a distinct and most intensive resonance at 2.4814 keV corresponding to sulfate sulfur. In general, it supports the presence of two types of clusters – sulfate and (poly)sulfide – in blue lazurite. However, XPS-spectra reveal a more complex picture. Some spectra show an intensive peak S 2p3/2 = ~165 eV that can be most probably attributed to sulfite (SO_3^{2-}), located in the surface layers of crystals. The surface location may be the reason that resonances of this anion do not appear in the XANES spectra. The broadening of lines in the XPS spectra in the region of oxidized sulfur may indicate the presence of sulfoxy anions of the composition SxOy intermediate between sulfate and sulfite. Furthermore, XPS-spectra of deeply-colored varieties may be interpreted in favor of thiosulfate-containing clusters. Thus, in lazurite-type mineral structures not only sulfate and (poly)sulfide but also other types of clusters in the cavities should be taken into consideration. Recently, XANES and XPS on lazurites have been carried out by another group [1].



Sulfur K-edge XANES spectra of different natural and heat treated lazurites.

[1] Fleet M.E. et al., Can. Miner. 2005, v.43, N5 (in press).

^{57}Fe Mössbauer spectroscopy on multi-walled carbon nanotubes with metal filling

W. Lottermoser[a], W. Treutmann[b], A.K. Schaper[c], G. Redhammer[a] , A. Lichtenberger[a] and G. Amthauer[a]

[a]Division of Mineralogy und Material Science, Paris-Lodron University of Salzburg, A-5020 Salzburg, Austria
[b]Institute for Mineralogy, Petrology and Crystallography, Philipps University, D-35032 Marburg, Germany
[c]Center for Material Sciences, Philipps University, D-35032 Marburg, Germany

werner.lottermoser@sbg.ac.at

Since the discovery of the multi-walled carbon nanotubes (MWCNTs) by Iijima (cf.[1]) these structures have been established in solid state physics as an own research area with exponentially increasing activities. Special emphasis is laid on possible applications to computer technology.
Here, Mössbauer measurements at different temperatures are reported of MWCNTs with metallic encapsulations (“nanowires”). The spectra can reasonably be refined with two subpatterns: one providing clear evidence of an iron carbide Fe_3C (cementite) phase as the main nanowire component, the other yielding a relaxation doublet most probably belonging to the same phase. Whereas the former one displays a well-resolved magnetic hyperfine spectrum with Brillouin type temperature dependence, the latter one gains importance with rising temperature or onset of an inhomogenic external magnetic field, respectively. The additional, comparably large incoherent scattering is attributed to the grapheme layers of the tube walls. The experimental results are discussed on the basis of an interpretation model trying to explain the unusual magnetometric results published elsewhere [2].

Acknowledgement: The support of the Austrian Fund for Scientific Research (FWF) under the grant number P18329-N20 is gratefully acknowledged.

[1] S. Iijima, *Physica B* **323**, 1 (2002)
[2] A.K. Schaper, Haoqing Hou, W. Treutmann and F. Phillipp, *J. of Metastable and Nanocryst. Mater.* **23,** 301-304 (2005)

^{57}Fe Mössbauer spectroscopic and X-ray single-crystal investigation of natural alexandrite

S.-U. Weber[a], W. Lottermoser[a], J. Ponahlo[b], G. Amthauer[a], and A. Bieniok[a]

[a]Abteilung Mineralogie und Materialwissenschaften, Paris-Lodron Universität Salzburg, A-5020 Salzburg
[b]Mineralogisch-Petrographische Abteilung, Naturhistorisches Museum Wien, A-1014 Wien

sven.weber@sbg.ac.at

Natural alexandrite from Malishevo near Terem Tschanka, Sverdlovsk, Russia, was studied by electron microprobe analysis, X-ray single-crystal diffractometry and Mössbauer spectroscopy. The aim of this study is the characterisation of the sample and the determining of the iron´s occupying site and oxidation state.

Microprobe measurements of two alexandrite crystals were performed with high grid resolution leading to the average chemical composition $Al_{1.98}Cr_{0.01}Fe_{0.01}BeO_4$ with minor amounts of Ti. The crystals seem to be homogenous.

Alexandrite is the chrome doped variety of chrysoberyl. Single-crystal data were collected and refined on a BRUKER Smart Apex 3-circle diffractometer using the ideal chemical composition, Al_2BeO_4, space group Pnma with four formula units per unit cell and the initial fractional coordinates given by [1]. The results of the refinement show, that the untwinned alexandrite has a hexagonal closed packed structure of oxygen ions, slightly distorted with Al^{3+} and Be^{2+} occupying the octahedral and tetrahedral sites of chrysoberyl [2], respectively.

The ^{57}Fe-Mössbauer spectra, collected at room temperature, show three different doublets. The isomer shift and quadrupole splitting of the first and second doublet are typical for Fe^{3+} and Fe^{2+}, respectively, in a comparably weakly distorted six-fold coordination. So we would attribute the two sorts of iron ions to the M2 position with point symmetry m (Al_{II}, 4c-site) in accordance with the EPR measurements of [3], whereas the chromium ions are assigned to both sites in this reference. The third (very broad) doublet yields an incoherent Fe^{3+} amount which may be attributed to defect sites as reported for alexandrite [4].

Acknowledgement: The authors thank P. Appel, E.Krenn and A. Fehler for the microprobe analysis. The support of the Austrian Fund for Scientific Research (FWF) under the grant number P18329-N20 is gratefully acknowledged.

[1] E.F. Farrell, J.H. Fang, and R.E. Newnham, *Am. Min* **48** *,* 804-810 (1963).
[2] M.K. Rabadanow and A.P. Dudka, *Inorg. Mater*. **33**, 48-51(1997).
[3] H. Rager, A. Bakhshandeh-Khiri, and K. Schmetzer,. *N. Jb. Miner. Mh.*, **12***,* 545 – 557 (1998).
[4] V.N. Matrosov et al., *priv. comm.*

Synthesis and structural studies on a series of alumo-gallosilicate hydro-hydroxy sodalites.

M. M. Murshed[1] and Th. M. Gesing[2]

[1]Abt. Kristallographie, Universität Göttingen, Goldschmidtstrasse 1, 37077 Göttingen, [2]Institut für Mineralogie, Universität Hannover, Welfengarten 1, 30167, Hannover.

gesing@mineralogie.uni-hannover.de

Hydro-hydroxy or basic hydro sodalites [1-4] $Na_{6+x}[Al_{1-y}Ga_ySiO_4]_6(OH{\cdot}H_2O)_x(H_2O)_{8-4x}$ have been prepared at 453 K under autogenious pressure in the Teflon-coated steel autoclaves.

The polycrystalline samples were investigated via X-ray diffraction, FTIR and MAS NMR spectroscopy. The Al/Ga ratios were calculated from X-ray powder data Rietveld refinement. In every case, the XRD data refined gallium concentration was obtained lower than that of the initial stoichiometry [5]. The lattice parameter increases from 889.3 pm to 892.6 pm with increasing gallium concentration in the framework. Both aluminium and gallium were found in the same crystallographic site 6c in the P-43n space group. Therefore, the Al/Ga-O distance could not be distinguished from Al-O and Ga-O distance in the alumogallosilicate sodalite system. The Al/Ga-O distance increases while the Si-O distance remains almost constant at 163.8 pm (within 3 σ), with increasing gallium content. Besides, other crystallographic parameters such as Na-O distance, T-O-T angle, tilt angle, tetragonal tetrahedra distortion, sixring window dimension, framework oxygen *s*-hybridization and average crystal size have also been observed as a function of compositional 'y' value. Although we observed a convenient non framework O-O average distance to explain the existence of $H_3O_2^-$ species [4] enclathrated in the sodalite β cage any peak corresponding to the central proton of those oxygen was not observed in the ^{1}H MAS NMR spectra.

[1] Murshed, M. M., Ph.D. thesis, Hannover University, 2005.
[2] Felsche, J.; Luger, S., Thermochimica Acta **118** (1987) 35-55.
[3] Engelhardt, G.; Felsche, J.; Sieger, P., J. Am. Chem. Soc. **114** (1992) 1173-1182.
[4] Wiebcke, M.; Engelhardt, G.; Felsche, J.; Kempa, P. B.; Sieger, P.; Schefer, J.; Fischer, P., J. Phys. Chem. **96** (1992) 392-397.
[5] Gesing, Th. M.; Murshed, M. M., Acta Cryst. **A61** (2005) 382.

Investigation of water and lithium sites during partial hydration of zeolite Li-LSX

A. Wozniak, B. Marler, H. Gies

[a] Inst. f. Geologie, Mineralogie und Geophysik,
Ruhr-Universität Bochum, 44 780 Bochum

Aneta.Wozniak@rub.de

The Li-LSX-water system is an important material for heat storage and energy transformation in order to efficiently use renewable energies like solar energy. Several zeolites have been successfully tested as sorption materials[1,2] for water among which Li-LSX with chemical composition of $Li_{96}[Si_{96}Al_{96}O_{384}] \cdot x\ H_2O$ showed the best performance[3].
The interaction between water and cations can only be explored if the location of Li cations and water molecules are precisely determined. In order to understand these interaction and to optimise the sorption materials a detailed study of the Li-LSX structure during the de/ rehydration is required.
The high-temperature ^{6}Li MAS NMR technique allowed to detect changes of the coordination of the lithium cations at different water loadings. At room temperature three lithium sites were distinguished. With increasing temperature up to 375 K the chemical environment of the lithium cations changed due the loss of water (ca.25%) and one additionally cation site could be resolved.
The detailed distribution of lithium and water atoms in structure at loadings of x = 8, 16, 32, 48, 96 water molecules per unit cell were analysed by using neutron and synchrotron powder diffraction methods.
At low water loading three lithium and two water sites were identified. All cations are distributed around the sodalite cage. The water molecules occupy a position in the supercage close to Li-3. With increasing hydration the population of the two existing water sites were completely filled. Under the influence of further hydration a third water position was observed. Simultaneously the atoms of the Li-3 site move to another cation site in the structure while the Li-1 and Li-2 keep their position. However, the analysis of the diffraction data did not allow to locate the lithium atoms of former site Li-3 at a hydration of x > 48 water molecule per unit cell.

[1] Mizota, T.: Development of Zeolite Water Pump System, Proceedings of the 2002 SRE Annual Conference, p. 621-624.
[2] Hauer, A.; Proceeding of the International Heat Powered Cycles Conference, Paris, 2001.
[3] Jänchen, J.; Grimm, A.; Stach, H.; Proc. of the 13th Int. Zeolite Conf., Vol. 135 of Studies in Surface Science and Catalysis, Elsevier, 2001.

Electronic similar elements on different structural sites: a solution by neutron powder diffraction

S. Schorr[a], M. Tovar[b] und D. Sheptyakov[c]

[a]Institut für Mineralogie, Kristallographie und Materialwissenschaft, Universität Leipzig, Scharnhorststr. 20, 04275 Leipzig
[b]HMI Berlin, Glienickerstr. 200, 14109 Berlin
[c]Paul-Scherrer-Institut, Labor für Neutronenstreuung, Villigen

sschorr@uni-leipzig.de

The structure solution for compounds which contain electronic similar elements, for instance Cu and Zn, is concerning the distribution of these elements on different structural sites, nearly impossible using laboratory X-ray diffraction. The reason is the almost identical atomic scattering factor *f* of Cu and Zn, arising from the equal number of electrons for Cu^+ and Zn^{2+}. Using instead of X-rays neutrons, this problem can be solved, because the scattering strength of neutrons, described by the scattering length *b*, is different for Cu and Zn.

The work presented here discusses the semiconducting quaternary compounds $(2ZnX)_x(CuInX_2)_{1-x}$ (X=S, Se, Te) with $0<x<0.1$ and the stannite-kesterite join (Cu_2FeSnS_4-Cu_2ZnSnS_4). The first crystallizes in the chalcopyrite type structure, which has two different cation sites, the latter crystallizes in the stannite and the kesterite type structure (s.g. I-42m and I-4 respectively). These both structures are based on different distributions of Cu, Zn and Fe atoms among the positions at (0, 0, 0), (0, ½, ¼) and (0, ¼, ¾)

Using the results of the Rietveld analysis of neutron powder diffraction data (high resolution powder diffractometer E9 at HMI and high resolution powder diffractometer for thermal neutrons HRPT at SINQ) the distribution of Cu and Zn in the first and Cu, Zn and Fe in the second example compounds was revealed. For $(2ZnX)_x(CuInX_2)_{1-x}$ alloys a non-random distribution of Zn on the both cation sites of the chalcopyrite structure was found. For the $Cu_2Zn_xFe_{1-x}SnS_4$ alloys was, first of all, revealed that in Cu_2ZnSnS_4 the both cations Cu^+ and Zn^{2+} not order on the 2c and 2d position, different to literature [1] they are statistically distributed on these both sites. The way from stannite to kesterite was found to be a three stage process on the basis of a re-ordering of the cations Cu^+, Zn^{2+} and Fe^{2+}. Starting from Cu_2FeSnS_4 (Fe on 2a, Cu on 4d, s. g. I-42m) all substituted Zn occupies first the 2a position replacing Fe. In the region $0.35 \leq x \leq 0.7$ the re-ordering takes place: Cu starts to occupy the 2a site and forces Zn on the 4d site, at x~0.7 the 2a site is nearly random occupied by Cu, Zn and Fe. For x>0.7 Cu occupies the 2a site more then Zn and Fe and the fraction of Cu and Zn on the 4d site becomes more and more equal. This process results in a fully occupancy of the 2a site by Cu and a disordering of Zn and the remaining Cu at 2c and 2d at x=1.

[1] Bonazzi et al., Can. Mineral. **41**, 639-647 (2003).

A laboratory high-energy diffractometer for the investigation of polycrystalline materials

M. Baier, A. Magerl, R. Hock

Chair for Crystallography and Structural Physics,
University of Erlangen-Nürnberg, Staudtstr. 3, 91058 Erlangen

markus.baier@krist.uni-erlangen.de

A flexible experimental set-up for the investigation of polycrystalline materials at a high-energy x-ray source was built and first measurements are presented. As a radiation source the diffractometer is equipped with a tungsten rotating anode of maximum output 160KVx75mA. Measurements can be performed at the characteristic wavelength of the target material at about 59KeV and in energy dispersive mode using the Bremsstrahlungs spectrum of the source. The x-ray optical components are held flexible by purpose to achieve an experimental set-up suitable for various applications such as absorption imaging, energy dispersive powder diffraction and the focussing Laue technique with detection in both angle dispersive and energy dispersive mode. For absorption imaging and angle dispersive techniques the diffractometer is equipped with an offline readable image plate. In the future the diffractometer will be equipped with a focusing monochromator for angle dispersive powder diffraction at the characteristic tungsten line. A furnace for high temperature energy dispersive powder diffraction is under construction.

In first experiments the set–up for energy dispersive powder diffraction was tested on a Si standard. A small, light weight CdTe detector from Amptek is used for the detection of the spectrum. The data obtained is suitable for Rietveld refinements. We have extended the source code of the SIMREF software [1] to be able to cope with energy dispersive data directly in the energy space.

When working in the polychromatic focusing geometry Bragg reflection mappings of massive single crystals are achieved with exposure times of about 1 minute per spacial step with the image plate. This set-up was used to map the mosaicity of biogenic high magnesian calcite of spines from sea urchine Heterocentrotus mammillatus along the spine axis [2]. By observing the entire volume of the spines nondestructively, these images give a different view of the spine architecture as obtained with ordinary Laue techniques probing small sample volumes only. The structure of the reflection images can be correlated to the absorption images. Since the diffractometer is equipped with the energy dispersive detector, the polychromatic focused Bragg reflection detected on the image plate can be scanned as well for the energy contributions. Thus not only mosaicity but as well lattice spacings can be measured.

[1] J. Maichle, J. Ihringer, W. Prandl *J. Appl. Cryst.* **21** (1988) 22-27
[2] S. Castorph, R. Hock, M. Baier, *Z. Cryst. Suppl.* **23** (2006)

Kugelmahlen von Fe-N-Legierungen: die Natur des erweiterten α-Fe[N]-Mischkristalls

J. Aufrecht, A. Leineweber, E. J. Mittemeijer

Max-Planck-Institut für Metallforschung, Heisenbergstraße 3, D-70569 Stuttgart.
a.leineweber@mf.mpg.de

Das Kugelmahlen von α-Eisen in stickstoffhaltiger Atmosphäre (N_2, NH_3) oder zusammen mit einem Eisennitrid (ε, γ) führt zur Ausbildung einer ferritartigen Phase, deren N-Gehalt die maximale Löslichkeit gemäß Phasendiagramm (0,4 at%) um ein Vielfaches übertrifft [1,2]. Aussagen zur Natur und speziell Kristallographie der beobachteten Phase sind jedoch widersprüchlich.

Hier sollen pulverdiffraktometrische Untersuchungen zur Kristall- und Mikrostruktur dieser Phase vorgestellt werden, insbesondere als Funktion des N-Gehalts. Hierzu wurden entsprechende Proben durch Vermahlen von α-Fe und ε-$Fe_3N_{1.08}$ hergestellt. Chemische Analyse bestätigte die durch die Eduktverhältnisse vorgegebenen N-Gehalte der hergestellten übersättigten Ferritpulver (0.7 at%-15.6 at%).

Während 'nahezu' reines α-Fe (0.7 at% N) Pulverdiffraktogramme mit *symmetrisch* verbreiterten Reflexen ergibt, kommt es bei Steigerung des N-Gehalts zusätzlich zu starken, *asymmetrischen* Reflexverbreiterungen und hkl-abhängigen (und damit nicht allein durch homogene Gitterdehnung erklärbaren) Reflexverschiebungen (Abb. 1). Diese ähneln Verschiebungen, die in anderen kaltverformten krz-Metallen beobachtet und durch Stapelfehler auf {211}-Ebenen erklärt wurden [3].

Die pulverdiffraktometrischen Untersuchungen werden solchen mit hochaufgelöster Transmissionselektronenmikroskopie gegenübergestellt. Ein möglicher Zusammenhang zwischen dem Einbau von Stickstoff und dem Auftreten von Defekten (z. B. Stapelfehler/Zwillinge) wird diskutiert.

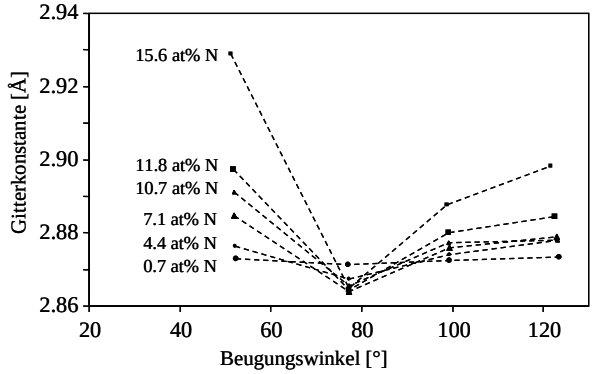


Abb.1: Scheinbare Ferrit-Gitterkonstante aus den Maxima verschiedener Reflexe von kugelgemahlenem α-Fe[N]

[1] R.S. de Figueiredo, J. Foct, *Mater. Sci. Forum* **179-181**, 219-224 (1995).
[2] J.C. Rawers, D. Govier, R. Doan, *Mater. Sci. Eng. A* **220**, 162-167 (1996).
[3] C.N.J. Wagner, A.S. Tetelman, H.M. Otte, *J. Appl. Phys.* **33**, 3080-3086 (1962).

Background suppression with a triple beam-stop setup

S. Jost[a], F. Hergert[a], R. Hock[a], M. Purwins[b], R. Enderle[b]

[a]Chair for Crystallography and Structural Physics,
[b]Crystal Growth Laboratory, Department of Materials Science VI
[a & b]University of Erlangen-Nürnberg, D–91058 Erlangen

jost@krist.uni-erlangen.de

We have studied the formation of the compound semiconductor $Cu(In,Al)Se_2$ during rapid thermal processing of an elemental layer stack [1] by real-time powder diffraction. In order to improve the signal-to-noise ratio compared to earlier experiments [4, 5], our setup has been modified to transmission geometry.

For this reason the glass substrate of the sample had to be replaced by an X-ray transparent polyimide foil. Together with the windows of the reaction chamber this leads to three sources of undesired scattering by polyimide foil. In addition to this, air scattering between chamber and detector complicates the detection of weak peaks in the low angle region of the diffraction pattern.

These facts enforced the construction of a new reaction chamber based on an earlier approach [6]. The primary block of the heater sandwich inside the chamber (see fig.) serves as a beam-stop for the scattered radiation of the entrance window. The second beam-stop is placed in the center of the exit window in order to absorb polyimide scattering of this window and to suppress air scattering between reaction chamber and detector. As the exit window is close to the heater and consequently in danger of thermal destruction a third beam-stop directly in front of the detector has been established.

The data quality obtained is sufficient to allow for a quantitative phase analysis by Rietveld-refinement. From this we obtain the phase evolution during the annealing process and thus the solid-state reactions involved [2], which are compared to thermodynamic predictions [3].

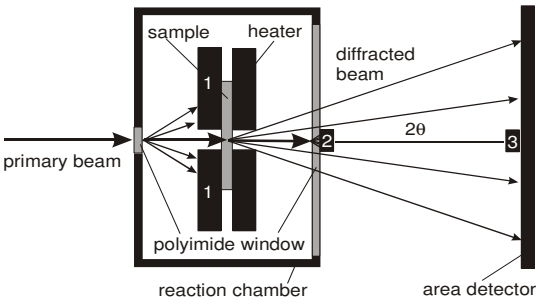


Figure: Arrangement of the triple beam-stop setup (1, 2, 3)

[1] F. Karg, *Proc. 23rd IEEE Photovolt. Spec. Conf.* Louisville (2005), 441–446
[2] F. Hergert, *J. Phys. Chem. Sol.* (2005), in press
[3] F. Hergert, *Thin Sol. Films* (2006), accepted
[4] F. Hergert, *Z. Krist. Suppl.* 22 (2005), 10
[5] S. Jost, *Z. Krist. Suppl.* 22 (2005), 12
[6] A. Brummer, *Z. Krist. Suppl.* 20 (2003), 112

Structural behaviour of superionic copper selenide, $Cu_{2-\delta}Se$ (δ=0-0.25), in dependence on temperature

D. Trots[a], M. Knapp[a], A. Skomorokhov[b] und H. Fuess[a]

[a]Institute for Materials Science, Darmstadt University of Technology, D-64287 Darmstadt.
[b]Institute for Physics and Power Engineering, 249020 Obninsk, Russia.

dmtr2002@list.ru

For a long time copper- and silver- based halides and chalcogenides attract the attention of scientists due to their exceptional physical properties. Copper selenide, $Cu_{2-\delta}Se$ (δ=0…0.25), in the superionic (SI) phase has an ionic conductivity as high as $1\Omega^{-1}cm^{-1}$[1]. SI conductors find technological application in energy storage devices as well as selective gas pressure monitors.

Detailed powder diffraction studies revealed a common model for the time average distribution of copper ions for $Cu_{2-\delta}Se$ in the whole range of composition [2]. According to this model, selenium forms a rigid fcc cage with copper ions distributed between ideal tetrahedral 8(c) at (¼,¼,¼) and octahedral 32(f) at (*x*, *x*, *x*) with ⅓<*x*<½ sites, space group $Fm\bar{3}m$. The ideal octahedral site 4(b) at (½,½,½) is not occupied. Based on such structural features, the model for ionic conduction in these compounds should be derived as cations jump in "skewed" <100> directions between nearest-neighbor tetrahedral sites *via* the peripheries of the octahedral cavities. The copper density near the boundary of the octahedral and tetrahedral voids, i.e. in 32(f) site, increases with temperature and total copper content in SI $Cu_{2-\delta}Se$. On the assumption that the occupancy of 32(f) sites is the limiting factor of the copper diffusion, a possible explanation of the decrease of ionic conductivity with increasing δ is given [2]. This is the main progress of the presented model of cation distribution in SI $Cu_{2-\delta}Se$. Furthermore, temperature and composition dependence of the distribution of copper ions between different interstitial sites is a possible explanation for a number of different structural models of SI $Cu_{2-\delta}Se$ which are given in literature.

The peak broadening on the diffraction patterns of $Cu_{2-\delta}Se$ was mentioned in [3] for the first time. The nature of peak broadening effects on $Cu_{1.75}Se$ as an example was qualitatively analyzed on the basis of a simple Williamson-Hall approach. The main reason of the peak broadening in $Cu_{1.75}Se$ seems to be strain effects. Besides, the small residual stresses in the sample studied after annealing are most probably due to non-stoichiometry.

Acknowledgement: Financial support from BMBF is gratefully acknowledged.

[1] R. Yakshybaev et al, *Fiz. Tverd. Tela* **26**, 3641-3645 (1984).
[2] A. Skomorokhov et al, *J. All. Compd.*, accepted (2005).
[3] A. Tonejc et al, *J. Appl. Cryst.* **8**, 375-379 (1975).

In Situ Untersuchung der Nitridierung von Zirconium-Scandium-Oxiden (II)

N. Martinez, E. Schweda[a].

[a]Institut für Anorganische Chemie, Universität Tübingen
Auf den Morgenstelle 18, 7400 Tübingen 1.

eberhard.schweda@uni-tuebingen.de

Im System Zr-Sc-O sind drei verschiedene Oxide bekannt, die alle mit einer Überstruktur zum Fluorittyp kristallisieren [1]. Die Zusammensetzungen entsprechen $MO_{1.9}$, $MO_{1.86}$ und $MO_{1.71}$. Bei einer Nitridierung mit Ammoniak werden $3O^{2-}$ durch $2N^{3-}$ und eine Fehlstelle im Anionenteilgitter ersetzt und man erhält Verbindungen deren Stickstoffgehalt sich nach dem Verhältnis Zr/Sc im Edukt richtet. Generell erhält man durch Nitridierung von $Zr_nSc_mO_{2n+3m/2}$ ein Oxid-Nitrid der Form $Zr_nSc_mO_{n/2+3m/2}N_n$, das im C-Typ der Seltenen-Erden kristallisiert [2].

Die Nitridierung von $Zr_3Sc_4O_{12}$ (R-3: a = 939.26 (6) pm c = 871,16(5) pm) mit Ammoniak liefert zunächst bei 1100 °C eine Verbindung der Zusammensetzung $Zr_6Sc_8O_1N_6$ die im C-Typ kristallisiert (Ia-3: a = 999.4(1) pm). Bei etwa 1200°C bildet sich dann $Zr_3Sc_4N_8$ das ähnlich dem von Juza beschriebenen Zr_xN (0.81<x<0.94) mit der Kochsalz Struktur kristallisiert (Fm-3m: a = 452.9(1) pm) [3].

$$2\ Zr_3Sc_4O_{12} \xrightarrow{NH_3} Zr_6Sc_8O_{15}N_6 \xrightarrow{NH_3} 2\ Zr_3Sc_4N_8$$

Die Reaktion wurde mit zeit – und temperaturaufgelöster Röntgenpulverdiffraktometrie sowie ebenfalls in situ mit thermogravimetrischen Methoden verfolgt.

[1] M.R. Thornber, D.J.M. Bevan, J.Graham, *Acta Cryst*. B 24 (1968)
[2] N. Martinez, E. Schweda, *J. Solid State Chem*., eingereicht
[3] R. Juza, A. Rabenau, I. Nitschke, *Z.anorg.allg.Chem*, 322 (1964)

Die Reaktion von ZrO_2/CeO_2 mit NH_3

S. Meyer, E. Schweda

Institut für Anorganische Chemie, Universität Tübingen
Auf der Morgenstelle 18, 72076 Tübingen

Das System ZrO_2/CeO_2 ist durch sein reversibles Redoxverhalten als Sauerstoffspeicher in Katalysatoren interessant [1]. Ausgehend vom tetragonalen $Zr_{0.5}Ce_{0.5}O_2$ [2] haben wir nun die Reaktion unter Ammoniak in situ untersucht.

NH_3 wirkt bei höheren Temperaturen sowohl reduzierend als auch nitridierend. Unter NH_3 wird CeO_2 zu Ce_2O_3 reduziert, während ZrO_2 zu Zr_2ON_2 [3] nitridiert wird.

Mithilfe der zeit- und temperaturaufgelösten Pulverdiffraktometrie wurde das Verhalten der Mischoxide CeO_2/ZrO_2 gegenüber NH_3 untersucht.

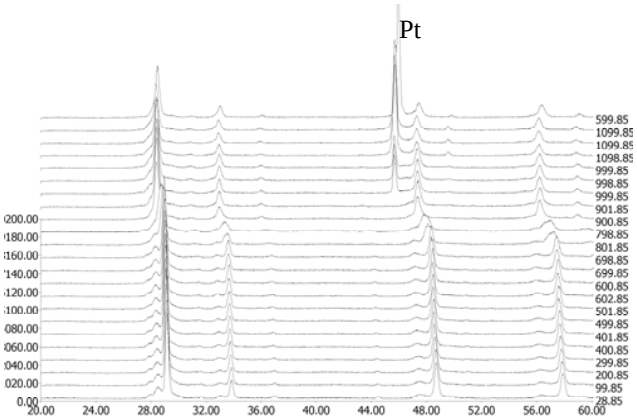


Abbildung 1: Temperaturaufgelöstes Diffraktogramm der Reduktion von ZrO_2/CeO_2 unter Ammoniak

Bezogen auf die kubischen Gitterkonstanten vergrößerte sich a im Produkt auf 533,5 pm im Vergleich zu den 526,4 pm des Edukts. Dies lässt entweder auf eine Reduktion des Cers oder auf die Substitution von O^{2-} durch N^{3-} im Anionenteilgitter schließen. In beiden Fällen wird das Gitter aufgeweitet, da die Ionenradien von Ce^{3+} bzw. N^{3-} größer sind als die von Ce^{4+} bzw. O^{2-} (Ce^{3+}>Ce^{4+} mit 115 >101 pm bzw. N^{3-}>O^{2-} mit 132 >124 pm).

Der Anteil des reduzierten Cers wurde mithilfe von magnetischen Messungen auf 35 % bestimmt.

Das so erhaltene $Zr_{0.5}Ce_{0.325}^{(+IV)}Ce_{0.175}^{(+III)}O_{1.91}$ konnte mit N_2O bei Temperaturen um die 200 °C reoxidiert werden. Diese Reaktion wurde ebenfalls in situ untersucht.

[1] E. Mamontov, R. Brenzy, M. Koranne, T. Egami; J. Phys. Chem. B, **107**, 13007-13014 (2003)
[2] S. Meriani, G. Spinolo; Powder diffraction, volume 2, page 255, (1987)
[3] J. C. Gilles, R. Collongues; Comp. Rend., **254**, 1084, (1962)

Rietveld analysis with VT neutron powder diffraction data of sogdianite

S.-H. Park[a], H. Boysen[a] und M. Hölzel[b]

[a]Sektion Kristallographie, Geowissenschaften, Ludwig-Maximilians-Universität München.
[b]Fachbereich Materialwissenschaft, Technischen Universität Darmstadt und FRMII, Garching b. München.
sohyun.park@physik.uni-muenchen.de

Sogdianite $(Zr,Ti,Fe^{3+},Al,\square)^{A}_2(\square,Na)^{B}_2K^{C}[Li^{T(2)}_3\ Si^{T(1)}_{12}O_{30}]$ is one of the rarely occurring Li-bearing milarite-family members [1]. Beside Si^{4+} and Al^{3+}, milarite-type structures contain various framework cations such as Li^{+}, Mg^{2+}, and Zn^{2+} which exclusively occupy tetrahedral T(2) sites. These T(2) tetrahedra and A octahedra connect the $[T(1)_{12}O_{30}]$ double 6-membered rings along the c-axis to build 3-dimensional networks (Fig. 1). To study the Li-mobility in sogdianite site exchange processes of Li at T(2) over partially occupied, neighboring octahedral sites have been followed with increasing temperature by Rietveld analysis with neutron powder diffraction data collected at the beam line SPODI at FRMII, Garching b. München. The Rietveld calculations resulted in low linear thermal expansion coefficients α_{11}= 1.03E-06 K^{-1} and α33 = 6.93E-06 K^{-1} between 293 and 873K. In this temperature range, there is no distinct sign for variable occupancy parameters of cations on both sites, T(2) and A, within the error margins. However, steady increases in their anisotropic displacement parameters could be seen. In particular, the component β_{22} of Li perpendicular to the network of A-octahedra and T(2)-tetrahedra (i.e. $\perp$c-axis.) pronouncedly increased from 0.003(2) at 294K to 0.033(7) at 873K. The result indicates a strong anisotropy of thermal behavior of the structure including possible Li-ionic conductivity to be expected at higher temperatures.

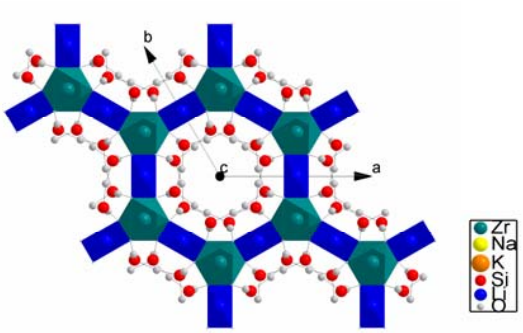


Figure 1: A network of edge-sharing T(2) tetrahedra and A octahedra arranged perpendicular to [001] provides possible pathways for hopping Li in sogdianite.

[1] E.V. Sokolova, F.C. Hawthorne, L.A. Pautov, Can. Mineral., **38**, 853 (2000).

SHP acknowledges financial support from the DFG via PA1222/1-1.

Materialcharakterisierung und Texturanalyse von lasergeschweißten Al-Legierungen (AA5083H111 und AA6013T6)

S. Lenser[1,2], H.-G. Brokmeier[1,2], V. Ventzke[2], M. Kocak[2]

[1]Institut für Werkstoffkunde und Werkstofftechnik der Technischen Universität Clausthal, Germany
[2]GKSS-Forschungszentrum, Max-Planck-Straße, Geesthacht, Germany

E-mail: sabine.lenser@gkss.de

Aluminium ist aufgrund seiner einzigartigen Eigenschaften wie geringes Gewicht, hohe Festigkeit oder Korrosionsbeständigkeit, das nach Stahl am häufigsten verwendete Metall. Lange Zeit galt Aluminium als ein Werkstoff, der sich nur schwer in guter Qualität schweißen lies. Eine Weiterentwicklung in diesem Bereich stellt das Laserschweißen mittels eines Schweißroboters dar [1].

Im Rahmen dieses Vortrages wird die Materialcharakterisierung und Texturanalyse an lasergeschweißten artähnlichen Al-Blechen dargestellt. Als Ausgangsmaterial wurden gewalzte Bleche der Legierungen AA5083H111 und AA6013T6 verwendet. Von besonderem Interesse sind die Modifikationen des Basismaterials in und in unmittelbarer Nähe der Schweißnaht. Ein wichtiger Punkt der vorgestellten Untersuchungen ist die Veränderung der Netzebenenabstände (d_{hkl}) zwischen Basismaterial und Schweißnaht. Außerdem wurde aus Zugversuchen der Elastizitätsmodul bestimmt.

Der zweite wesentliche Aspekt dieser Arbeit ist die Durchführung der Texturanalyse. Hierzu wurden Messungen mittels Neutronen-, Röntgen- und Synchrotronstrahlung am Ausgangsmaterial und innerhalb bzw. in unmittelbarer Nähe der Schweißnaht durchgeführt [2]. Aus diesen Daten wurden die Polfiguren der Reflexe (111), (200), (220) sowie die Orientierungsverteilungsfunktion (ODF) bestimmt. Es konnte eine Veränderung des Texturtyps und der Texturschärfe innerhalb der Schweißnaht im Vergleich zur jeweiligen Ausgangslegierung beobachtet werden. Die vorliegenden Ergebnisse stehen im Einklang mit vorliegenden EBSD-Messungen.

Diese Untersuchungen tragen zum besseren Verständnis und zur Optimierung des Laserschweißens bei.

[1] G.E. Totton, D. S. MacKenzie, Handbook of Aluminium. Volume 1, Marcel Dekker; Inc. (2003)
[2] H.-R. Wenk, P. Van Houtte, Rep. Prog. Phys. **67**, 1367-1428 (2004)

Reaktion der Domänenstruktur von morphotropen PZT Keramiken auf elektrisches Feld – in-situ Synchrotron Pulverdiffration

K. A. Schoenau[a], M. Knapp[a], L. A. Schmitt[a], N.Balke[a], R. Theissmann[a], H. Fuess[a], H. Kungl[b], M. Leoni[c], P. Scardi[c]

[a]Strukturforschung, Materialwissenschaft, TU Darmstadt, Petersenstr.23, D-64287 Darmstadt
[b]Institut für Keramik im Maschinenbau, Universität Karlsruhe, Haid-und-Neu-Str.7, D-76131 Karlsruhe
[c]Dept. of Materials Engineering and Industrial Technologies, University of Trento, Via Mesiano 77, I-38050 Trento

schoenau@matgeo.tu-darmstadt.de

Ferroelektrische Bleizirkonattitanat-Keramiken (PZT, $Pb(Zr_xTi_{1-x})O_3$) finden in der Industrie verstärkt Anwendung als Piezoaktoren. Ihre größte makroskopische Dehnung zeigen sie im Bereich der morphotropen Phasengrenze (MPB), dem Übergangsbereich zwischen der Ti-reichen tetragonalen und der Zr-reichen rhomboedrischen Struktur. Die Struktur von PZT an der MPB wurde seit der Entdeckung einer monoklinen Zwischenphase durch Noheda et al. [1] kontrovers diskutiert, wobei in deren Berechnungen die Domänenstruktur des Materials nicht mit einging.

Jedoch tritt an der MPB neben der normalen Domänenstruktur eine Nanodomänenstruktur auf, die mit der beobachteten monoklinen Phase via martensitischer Transformation [2] korreliert werden kann. Untersuchungen mittels TEM und Hochauflösungssynchrotronmessungen an gleichen Proben bestätigen dies. Ebenfalls wurde der Einfluss der Realstruktur auf beobachtete Reflexprofile mit Hilfe von DiffaX+ [3] simuliert.

Die Reaktion der an der morphotropen Phasengrenze auftretenden Domänenstrukturen auf ein externes elektrisches Feld wurde in Transmissionsgeometrie in-situ am B2, Hasylab Hamburg an 50-70µm dicken Proben verschiedener Zusammensetzungen untersucht. Es ist zu beobachten, dass der Anteil und die Reaktion der Nanodomänen auf das äußere E-Feld einen großen Einfluss auf das Dehnungsverhalten der Proben haben. Auch das Alterungs- und Ermüdungsverhalten werden durch sie erheblich beeinflusst.

Die Autoren bedanken sich für die Unterstützung durch den Sonderforschungsbereich 595 „Elektrische Ermüdung in Funktionswerkstoffen“ und das Virtuelle Institut VH-VI-102 "Development of in-situ characterization techniques for polycrystalline materials using high-energy synchrotron radiation".

[1] B. Noheda, J.A. Gonzalo, L.E. Cross, R. Guo, S.E. Park, D.E. Cox, G. Shirane, *Phys. Rev. B*, **61,** 8687 (2000).
[2] Y.M. Jin, Y.U. Wang, A.G. Khachaturyan, J.F. Li, D. Viehland, *Phys. Rev. Lett.* **91**, 197601 (2003).
[3] M. Leoni, A. F. Gualtieri, N. Roveri. *J. Appl. Cryst.* **37**, 166-173 (2004).

Bestimmung von Spannungsfelder mit hoher Ortsauflösung

B. Hasse und W. Reimers

TU Berlin, Institut für Materialwissenschaften und –technologien, Sekr. BH18, Ernst-Reuter-Platz 1, 10587 Berlin.

bernd.hasse@desy.de

An Messplatz G3 am HASYLAB/DESY [1] wurden mit dem MAXIM Verfahren Eigenspannungen in Reibrühr- und Laserschweißnähten ortsaufgelöst unter Verwendung des $\sin^2\Psi$-Verfahrens [2] untersucht. Laser- und Reibrührschweißen erlauben das Schweißen von Leichtmetallen wie Magnesium und Aluminium, die mit herkömmlichem Lichtbogenschweißen schwer zu bearbeiten sind. Zur Charakterisierung der Schweißnähte können Eigenspannungen in den Werkstücken herangezogen werden.

Das $\sin^2\Psi$-Verfahren zur Bestimmung von Eigenspannungen ist ein zerstörungsfreies Prüfverfahren, bei dem Beugungsmessungen unter verschiedenen Einfallswinkeln durchgeführt werden. Der Winkel Ψ ist dabei der Winkel zwischen Oberflächennormale und Beugungsvektor. Die Eigenspannungen werden dabei aus der Reflexverschiebung als Funktion von $\sin^2\Psi$ berechnet. Die MAXIM-Methode an Messplatz G3 am HASYLAB erlaubt nun die simultane Untersuchung einer großen Probenoberfläche (bis zu 12 x 4 mm^2) mit einer Ortsauflösung von 13 μm. Aufgrund der bei den Untersuchungen verwendeten Röntgenstrahlung von 1.78 Å wurden oberflächennahe Spannungen untersucht. Die Eindringtiefe bei diesen Messungen in Magnesium und Aluminium beträgt etwa 10 bis 20 μm. Das Ergebnis einer solchen Messung mit diesem Aufbau ist dann eine Karte mit der Eigenspannung als Funktion der Position im oberflächennahen Probenbereich.

[1] Th. Wroblewski, O. Clauß, H.-A. Crostack, A. Ertel, F. Fandrich, Ch. Genzel, K. Hradil, W. Ternes, and E. Woldt, Nucl. Inst. Met. Phus Res. A **428**, 570 (1999).

[2] E. Macherauch, and P. Müller, Z. f. angew. Physik **13**, 305 (1961).

MaterialsGrid: A Dynamic Database of Calculated Crystal Properties

D. J. Wilson[a], B. Winkler[a], V. Milman[b], P. Murray-Rust[c], M. Dove[c]

[a]Abteilung für Kristallographie, Universität Frankfurt; [b]Accelrys Inc., Cambridge, UK.; [c]University of Cambridge, UK.

wilson@kristall.uni-frankfurt.de

Modern *ab initio* calculations have the power to determine a wide range of structures and properties of real and hypothetical crystalline materials[1]. The MaterialsGrid project (http://www.materialsgrid.org) aims to produce a dynamic database of these properties, which utilises the power of grid computing. Scientists will use a web portal to search the database, receiving pre-computed properties where available, or triggering new calculations that fill in missing data.

In the first instance, the data will be obtained using the CASTEP program[2], which implements density functional theory and the plane wave-pseudopotential methodology. We anticipate that in calculating the properties of large set of materials in a consistent fashion, we will not only be able to observe new trends, but also provide a rigourous test of the techniques involved. Although in the very early stages, we already have an initial population consisting of the elemental metals. From Figure 1, it can be seen that our method reproduces the experimental lattice parameters of these materials with good accuracy.

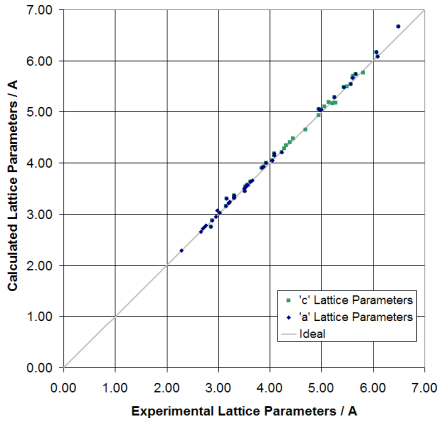


Figure 1: *Calculated versus experimental lattice parameters for the elemental metals.*

We are currently in the process of calculating the structures and properties of a wide range of materials, from simple binary compounds up to complex minerals. The results of this work will be reported at the meeting, along with an overview of the MaterialsGrid project.

[1] V. Milman, *et al.*, *Int. J. Quantum Chem.* **77**, 895-910 (2000).
[2] M. D. Segall *et al.*, *J. Phys.: Condens. Matt.* **14(11)**, 2717-2743 (2002)

DRAWxtl 5.3

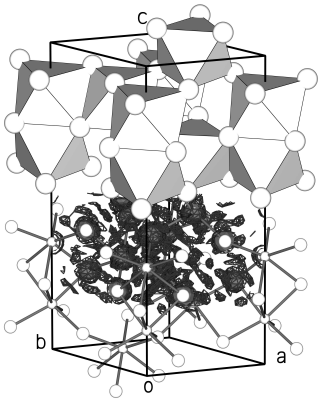
M. Kroeker[a], L.W. Finger[b] und B.H. Toby[c]

[a]Institut für Anorganische und Analytische Chemie, Universität Freiburg; [b]Carnegie Institution, Washington D.C., USA (retired) [c]Advanced Photon Source, Argonne National Lab, Argonne, Illinois, USA

martin@ruby.chemie.uni-freiburg.de

DRAWxtl ist ein freies, plattformübergreifend für Windows, Linux und OS X (sowie als C/C++-Quellcode auch für andere Systeme) verfügbares Zeichenprogramm für Kristallstrukturen.

Im Zuge der stetigen Weiterentwicklung unterstützt die aktuelle Version auch die Darstellung von Elektronendichten - wahlweise als Drahtgitter oder auch als geschlossene Fläche - ausgehend von den Datenformaten der Programme GSAS, Fullprof, O, JANA, VASP und WIEN2k. Aus Fo/Fc-Daten im SHELX-Format kann direkt die gewünschte (Differenz-)Fouriermap berechnet und dargestellt werden.



Durch die Integration des Programms VOLCAL [1] ist es nun möglich, neben der Darstellung von beliebig grossen Polyedern gleichzeitig deren Volumina, für Tetraeder und Oktaeder auch ihre Verzerrung, berechnen zu lassen. Neben wesentlichen Verbesserungen beim Import von CIF-Dateien, durch die nun alle standardkonformen Formatierungsvarianten unterstützt werden, wurde mit der neuen Programmversion auch das Einlesen von DISCUS-Dateien zusätzlich zu den schon bisher verfügbaren Formaten FDAT, SHELX, GSAS, Schakal und WIEN2k realisiert.

[1] L.W. Finger, VOLCAL - Program to Calculate Polyhedral Volumes and Distortion Parameters (1971).

Structure and stability of TaON polymorphs

T. Bredow[a], M.-W. Lumey[b], R. Dronskowski[b], H. Schilling[c], J. Pickardt[c], M. Lerch[c]

[a]Theoretische Chemie, Universität Hannover, Am Kleinen Felde 30, D-30167 Hannover
[b]Institut für Anorganische Chemie der RWTH Aachen, Landoltweg 1, 52056 Aachen
[c]Institut für Chemie, Technische Universität Berlin, Straße des 17. Juni 135, 10623 Berlin

Bredow@mbox.theochem.uni-hannover.de

The stabilities and electronic structures of several polymorphs of tantalum oxynitride, TaON, were studied quantum-chemically at density-functional level. Results obtained by complementary quantum-chemical techniques with wave-functions either expanded in atom-centered functions or in plane waves were compared. Close agreement was obtained for the relative stabilities of the baddeleyite, anatase, rutile, and fluorite phases of TaON. The effect of anion distribution on the structural parameters and the lattice energies of the anatase and rutile polymorphs was investigated. The calculated band structure of the polymorphs is compared with available experimental information.

Monte Carlo simulation of crystallographic site occupancies in $SrYbSi_2Al_2O_2N_5$

V. L. Vinograd[1], E. A. Juarez-Arellano[1], J. D. Gale[2], B. Winkler[1]

[1] Institut für Mineralogie, Abt. Kristallographie, J.W. Goethe-Universität Frankfurt
[2] Nanochemistry Research Institute, Curtin University of Technology, Perth
Email: v.vinograd@kristall.uni-frankfurt.de

Very similar X-ray atomic scattering factors of O^{2-}/N^{3-} and Al^{3+}/Si^{4+} preclude direct determination of site occupancies in SiAlONs from X-ray diffraction data. A prediction of the degree of long-range ordering within the T(Si,Al) and A(O,N) sublattices is very helpful for the interpretation of the experimental data.

We have developed a simulation procedure based on a combination of static lattice energy calculations (SLEC) and a Monte Carlo algorithm. The SLEC calculations have been performed using the GULP program [1]. Averaging over a large number of Monte Carlo steps allows the calculation of site occupancies as functions of temperature.

The structure of $SrYbSi_2Al_2O_2N_5$ is made up of layers of 3- and 6-member rings of corner sharing TA_4 tetrahedra and single TA_4 tetrahedral units, which connect the layers together [2]. The T sites thus split into two crystallographically different types: the "*ring*" and the "*single*" sites. Alternatively, the lattice can be visualised as an arrangement of star-like units consisting of four TA_4 tetrahedra. Each star unit is joined through the four-coordinated anion (the "*star*" site), while the connection between the star-units occurs via two-coordinated bridging anions. The bridging sites further split into "*layer*" and "*corner*" types.

Our results agree with the average structure of $SrYbSi_2Al_2O_2N_5$ SiAlONs (SG P63mc) [2], in which the overbonded four-coordinated *star* anion sites (Wyckoff position 2a; 0,0,z) are fully occupied by nitrogen, while the two-coordinated *layer* and *corner* sites (Wyckoff positions 6c; x,-x,z and -x,-2x,½+z, respectively) are enriched by oxygen. The simulations suggest that at 1400 °C the oxygen mole fraction in the corner sites is approximately two times higher than in the layer sites. The calculations suggest further that Al atoms tend to preferentially occupy the *ring* sites (Wyckoff position 6c; x,2x,z) while the *single* sites (Wyckoff position 6c; 0,0,½+z) are more enriched by silicon. The calculated mole fractions of aluminium in the *single* and *ring* sites are 0.14 and 0.62, respectively.

Financial support from the Deutsche Forschungsgemeinschaft (DFG) (Grants Wi 1232/17-2 and Wi 1232/14-2) is gratefully acknowledged. We thank A. Lieb for providing the unpublished structural data for $SrYbSi_2Al_2O_2N_5$.

[1] Gale J.D: J. Chem. Soc: Farad. Trans. 93 (1997) 629-637.
[2] Lieb A., Kechele J.,Kraut R., Schnick W., : in prep.

Computersimulation von Molekülverbindungen: Parametrisierung für H-Brückenbindungen und exotische Atomtypen

R. Wang und U. Englert

Institut für Anorganische Chemie, RWTH Aachen

ruimin.wang@ac.rwth-aachen.de

Benachbarte Moleküle im Kristall werden durch nichtkovalente Wechselwirkungen zusammengehalten. Zur Berechnung der intermolekularen Wechselwirkungsenergie in Molekülkristallen wird eine empirische Methode, nämlich die Atom-Atom-Potential-Methode [1], implementiert im Programm PCK83 [2] verwendet. Die zwischenmolekulare Wechselwirkungsenergie läßt sich als Summe von Paarinteraktionen zwischen Atomen verschiedener Moleküle auffassen (Gleichung (1)). Die Energie eine Atompaares im Molekülkristall kann durch die Gleichung (2) beschrieben werden.

$$E = \frac{1}{2}\sum_{i}\sum_{j}\varepsilon_{ij} \qquad (1)$$

$$\varepsilon_{ij} = \underbrace{\overbrace{-A\cdot r_{ij}^{-6}}^{\text{Anziehung}} + \overbrace{B\cdot e^{-C\cdot r_{ij}}}^{\text{Abstoßung}}}_{\text{van der Waals Ww.}} - \underbrace{D\cdot e^{-F\cdot r_{ij}}}_{\text{H-bond}} \qquad (2)$$

i: alle Atome eines bestimmten Moleküls
j: alle Atome aller anderen Moleküle
r_{ij} Abstand zwischen den Atomen i und j.
A, B, C, D und F sind empirische Parameter, die nur von den Atomtypen abhängen.
Zur Simulation der H-Brückenbindung haben wir den zusätzlichen Term $-D\cdot e^{-F\cdot r_{ij}}$ benutzt und geeignete Parameter D und F ermittelt[3,4]. Die Parameter lassen sich auf die anschaulichen Größen r_{min} (Lage des Minimums der interatomaren Wechselwirkungen für ein bestimmtes Atompaar), E_{min} (Tiefe des Minimums) und λ (Steilheit der Kurve) umrechnen. Ein Teil der in der Gleichung (2) auftretenden Parameter A, B und C wurde der Arbeit von Englert und Schmidt [5] entnommen. Die übrigen, beispielsweise zur Beschreibung von F···F- oder F···C-Interaktionen, werden in dieser Arbeit vorgestellt.

[1] A. J. Pertsin, A.I. Kitaigorodsky, *The Atom-Atom Potential Method*, Springer–Verlag: Berlin Heidelberg New York London Paris Tokyo (1987).
[2] D. E. Williams, *PCK83, a crystal molecular packing analysis program*, QCPE, (1983).
[3] B. Calmuschi-Cula, R. Wang, U. Englert *Organometallics* **24**, 5491-5493 (2005).
[4] I. Kalf, R. Wang, U. Englert *J. Organomet. Chem*, im Druck.
[5] M. U. Schmidt, U. Englert, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.*, 2077 (1996).

Isotype „Ionen“größendifferenzen I+II

E. Keller und V. Krämer

Kristallographisches Institut der Universität D-79104 Freiburg.

egbert.keller@krist.uni-freiburg.de

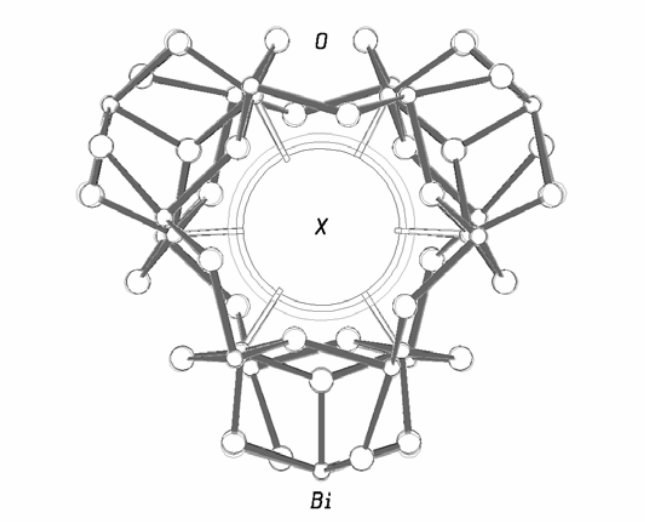
I: Aus Bindungsvalenzparametern [1] und Ionenradien [2,3] wurden empirische Erwartungswerte für „isotype“ „Ionen“-größendifferenzen Δρ berechnet. Diese sollten eine Vorhersage der Bindungslängenänderungen beim isotypen Ersatz eines Atoms (A) durch ein anderes (B) erlauben. Die Standardabweichungen für die ermittelten Differenzwerte sind in den meisten Fällen ≤ 0.03 Å.

Einige Beispiele für Größendifferenzen von Ionenpaaren

Ionenpaar	n_c [a]	Δρ [Å]		Ionenpaar	n_c [a]	Δρ [Å]
Be^{+2}/Mg^{+2}	15	0.34(3)		F^{-1}/Cl^{-1}	141	0.47(3)
Mg^{+2}/Ca^{+2}	16	0.26(2)		Cl^{-1}/Br^{-1}	61	0.149(17)
Ca^{+2}/Sr^{+2}	20	0.15(2)		Br^{-1}/I^{-1}	90	0.224(14)
Sr^{+2}/Ba^{+2}	20	0.19(2)				

[a] Anzahl der Parameter, aus denen Δρ bestimmt wurde

II: Deutliche Abweichungen experimentell bestimmter Bindungslängendifferenzen von den Erwartungswerten lassen sich z.B. in zwei isotypen Serien von Bismutoxidhalogeniden beobachten. Als Ursachen kommen zum einen sterische Zwänge in der Struktur in Frage, wie sie beim Nebeneinandervorliegen von Bindungen stark unterschiedlicher Valenzen auftreten können, sowie in einem Falle zusätzlich eine Änderung des Verknüpfungsschemas.



Übereinanderzeichnung von analogen Fragmenten der Strukturen von KBi_6O_9X (X = Cl, Br, I) [4]

[1] I. D. Brown (2003), *http://ccp14.sism.nrc.ca./web-mirrors/i_d_brown/bond_valence_ param/bvparm.cif*
[2] R.D. Shannon, *Acta Crystallogr.* **A32**, 751-767 (1976).
[3] R.D. Shannon in *Structure and Bonding in Crystals*, Vol II, pp. 53-70 (1981), New York: Academic Press.
[4] U. Eggenweiler, E. Keller, V. Krämer, C.M. Meyer, J. Ketterer, *Z. Kristallogr.* **213**, 377-381 (1998).

Two-dimensional intensity corrections for in situ X-ray powder diffraction

B. Hinrichsen[a], F. Hergert[b], R.E. Dinnebier[a], M. Jansen[a], R. Hock[b]

[a]Max Planck Institute for Solid State Research, Heisenbergstraße 1, 70569 Stuttgart
[b]Chair for Crystallography and Structural Physics, University of Erlangen-Nürnberg, Staudtstr. 3, 91058 Erlangen

b.hinrichsen@fkf.mpg.de

Powder diffraction has experienced a true renaissance with the application of two-dimensional detectors. One of many fields developing strongly with the aid of this technology is *in situ* powder diffraction at non ambient conditions [1] or real-time investigations of chemical solid-state reactions [2], as example. A prerequisite for structural determination from powder data or Rietveld refinement are reliable intensities. In many cases the pixel intensities was merely averaged along the entire Debye-Scherrer cones [3]. This method ignores sample absorption effects. Moreover, sophisticated sample environments designed for modern applications often allow to detect only sections the diffraction pattern. In this case the intensities suffer strongly from all effects depending on the diffraction and the azimuthal angle. It is necessary to apply two-dimensional corrections on the raw data, before subsequent summation along the azimuthal angle ϕ to obtain one-dimensional diffractograms over 2θ. The following corrections are now implemented in the freely available software package Powder3D [4]: Lorentz, polarization, sample absorption for spherical, cylindrical and flat samples in both transmission and reflection geometry (see fig.), and a detector specific angle of incidence correction.

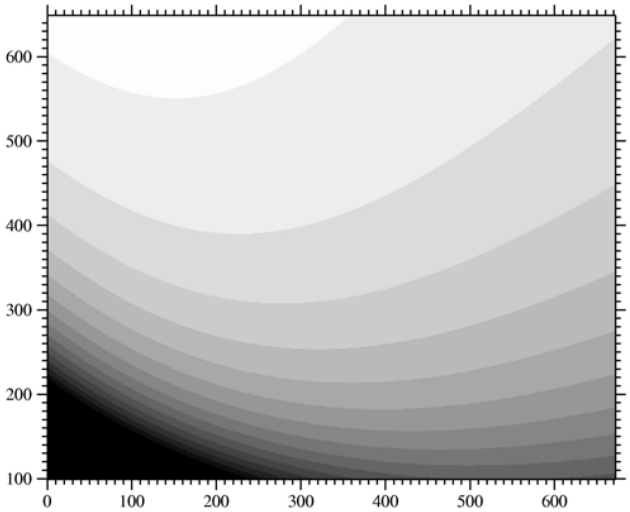


Figure: Intensity correction due to sample absorption for a sample tilt by 12° in asymmetric reflection geometry. The primary beam hits the detector at (-200 / -180).

[1] R.E. Dinnebier et al. *Am. Mineral.* **88** (2003) 996-1002
[2] F. Hergert et al., *J. Phys. Chem. Sol.* (2005) in press
[3] R.E. Dinnebier, et al. *Chemistry* **11** (2005) 1119-1129
[4] http://www.fkf.mpg.de/xray/html/powder3d.html

DETECTION OF ELLIPSES IN POWDER DIFFRACTION PATTERNS USING HOUGH TRANSFORMATION

Rajiv Paneerselvam[1], Bernd Hinrichsen[1], Manfred Joswig[2], Robert E. Dinnebier[1] and Martin Jansen[1]

[1] Max Planck Institute for Solid State Research, Heisenbergstraße 1, 70569 Stuttgart, Germany,
[2] Institut für Geophysik,Universität Stuttgart,Azenbergstr 16, 70174 Stuttgart, Germany

Email: **r.dinnebier@fkf.mpg.de**

Detection and integration of concentric ellipses from two-dimensional detectors is essential to gain the structural information of powder samples. We present a robust method for the automatic detection of all the five parameters describing an ellipse.

The parameters are computed using reliable, robust and noise insensitive methods [1,2]. The image is reduced (*figure 1*) using modern preprocessing techniques before applying a modified Hough transformation [4] to determine the parameters of the ellipse.

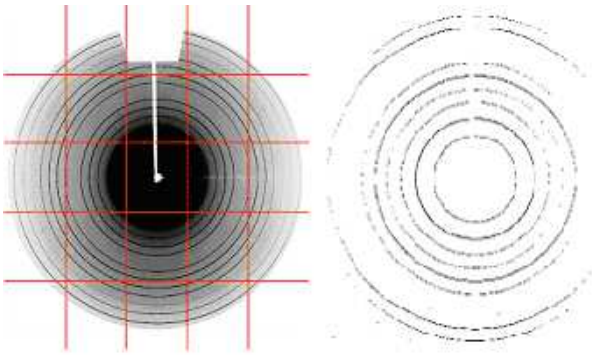


Figure 1. Center determination and image reduction

This algorithm is very successful and insensitive to image noise and allows for the automatic calibration and integration of vast amounts of two-dimensional powder diffraction data as they occur in modern experiments.

[1] Chellali, R., Fremont, V., Ellipse detection using Hough Transform, 13th International Conference on Artificial reality and Telexistence, Japan, 2003.
[2] Lei, Y., Wong, K. C. , Ellipse detection based on symmetry. Pattern Recognition Letters, 20, 41-47, 1999.
[3] Kanatani, K., Ohta, N., Automatic detection of circular objects by Ellipse growing. Memoirs of the Faculty of Engineering, Okayama University, 36, 107-116, 2001.
[4] Hough, P.V.C. Methods and Means for Recognizing Complex Patterns. U.S. Patent 3,069,654, 1962

Workflows for High-throughput Computational Crystallography

Volker Thome[1], Mary Heppenstall-Butler[2]
and Peter Murray-Rust[1],
[1]*Unilever Centre for Molecular Science Informatics*
University of Cambridge, Cambridge, UK, CB2 1EW
[2]*Unilever Research Centre, Colworth, UK*

e-mail: vt228@cam.ac.uk

The computation of crystal geometries, energies and physical properties requires the use of several components (programs) which are often run sequentially, with the output of one being chained to the input of the next. This normally requires conversion program or human cut-and-paste. To reduce the effort and increase the quality, we have created a workflow system based on Taverna, an Open source component of the myGrid project. Taverna is a generic Java-based workflow system, which we have adapted to computational chemistry and crystallography. The components are engineered to accept and emit XML, specifically CML (Chemical Markup Language), which can be generated automatically from formats such as CIF. We can support codes such as GULP, CASTEP, SIESTA, DL_POLY and can display the results in XML-aware graphics such as SVG or pipe the output into the crystallographic options of the Jmol visualiser.

XRD and microscopic studies on powder components of dental zinc phosphate cements

A. Hösch[1], Ch. Kotré[1] und H. McSheep[2]

[1]TU Berlin, FG Mineralogie, D – 10587 Berlin
[2]Royal Scottish Highland Academy, Achnasheen, Großbritannien

andreas.hoesch@t-online.de

Inorganic dental cements are long known as an important binding and filling material in dentistry especially orthodontics. One of the most common cements are the zinc phosphate cements consisting of a powder component and a liquid. The powder component is made by a mixture of around 90 wt.% zincite (ZnO), 10 wt.% periclase (MgO) and partly with other aluminium-rich additives. The liquid is 55 % phosphoric acid (H_3PO_4).

The main setting reaction is the reaction between zincite and phosphoric acid and the resulting formation of spicular hopeite $Zn_3(PO_4)\cdot 4\ H_2O$ which embeds the non-reacting rests of zincite and periclase so the hardness of the cement is given by hydrogen bonds and mechanical blocking [1].

Periclase has only the function to inhibit the formation of primary and secondary zinc phosphates by increasing the pH-value at the beginning of the setting reaction. Fast setting zinc phosphate cements are nearly free of additives (setting time: 2-3 minutes). The aluminium-rich additives which reach contents of up to 10 wt.% in the normal setting cements prolong the setting time because of the formation of an amorphous Zn-Al phosphate matrix which recrystallizes slowly during water absorption (setting time: 6-10 min) [1].

In this study we investigated the qualitative and quantitative phase composition of five experimental powder components of dental zinc phosphate cement using X-ray powder diffraction methods and X-ray fluorescence spectroscopy.

In all samples we found the formation of limited solid solutions between the main components zincite ZnO and periclase MgO and an increase of the zincite grain size in comparison to the grain sizes of the raw materials.

One sample includes the additive fluorite CaF_2 which has a function as flux agent and porosity modifier. Representing the normal setting zinc phosphate cements we investigated samples with different contents of the additive alkali feldspar in the raw material mixture. As resulting phases in this powder components we found forsterite Mg_2SiO_4 and aluminium silicate glass. The glass phase incorporated some contents of Zn^{2+}.

In commercial normal setting powder components feldspar and fluorite will be both used as additives. Therefore F^- will be also incorporated in the glass phase, which plays an important role for the cement setting process.

[1] H. Newesely, Zahnärztl. Welt 86, 1150-1155 (1977)

Synthese und Charakterisierung von Metall-phenolsulfonathydraten

H.Pöllmann, S. Stöber

Universität Halle, Von Seckendorffplatz 3 D-06120
herbert.poellmann@geo.uni-halle.de

Die Synthese der wasserhaltigen Metallphenolsulfonate erfolgte über die Reaktion der entsprechenden Metallcarbonate oder Metallhydroxide mit Phenolsulfonsäure in wässriger Lösung.. Diese fremdionenfreie Lösungen wurden bei niedrigen Temperaturen ($T<20^oC$) kristallisiert.
Die Charakterisierung der Kristalle erfolgte röntgendiffraktometrisch, mikroskopisch und chemisch-analytisch.
Der Wassergehalt wurde mittels Thermoanalyse und Karl-Fischer-Titration bestimmt.
Metallphenolsulfonate werden unter anderem bei Desodorierungsmitteln, Desinfektionsmitteln und antimikrobiell eingesetzt.
Auch sind einige grundlegende Untersuchungen zum Intercalationsverhalten und Ionenaustausch durchgeführt worden um einen Einsatz im Bereich selektiver Katalyse zu erproben.
In Tabelle 1 sind einige synthetisierte Salze aufgeführt. Alle Verbindungen kristallisieren in den monoklinen Raumgruppen $P2_1/c$ und $P2_1/m$.

$Cs_2(C_6H_4SO_3OH)_2*4H_2O$
$Cu(C_6H_4SO_3OH_3)_2*6H_2O$
$K_2(C_6H_4SO_3OH_3)_2*4H_2O$
$Na_2(C_6H_4SO_3OH_3)_2*4H_2O$
$Ni(C_6H_4SO_3OH_3)_2*8H_2O$
$Rb_2(C_6H_4SO_3OH_3)_2*4H_2O$
$Zn(C_6H_4SO_3OH_3)_2*6H_2O$
$Co(C_6H_4SO_3OH_3)_2*8H_2O$
$Fe(C_6H_4SO_3OH_3)_2*8H_2O$
$Mg(C_6H_4SO_3OH_3)_2*6H_2O$

Strukturbestimmungen wurden an verschiedenen Metallhydroxibenzolsulfonaten durchgeführt [1].

[1] Kosnic,E.J., McClymont,L., Hodder,R.A. & Squattrito,P.J.: Synthesis and structures of layered metal sulfonate salts. *Inorg.Chim.Acta, 201*.143-151 (1992).

.

Quantitative Analyse von Kaolin

P. B. Kempa und M. Herrmann

Fraunhofer-.Institut für chemische Technologie (ICT),
Postfach 1240, D-76318 Pfinztal

paulbernd.kempa@ict.fraunhofer.de

Das unverfestigte Sedimentgestein Kaolin gehört in die große Gruppe der Tone. Hauptbestandteil des Kaolins ist das Zweischichtmineral Kaolinit. Daneben treten weitere Begleitminerale wie Feldspat, Quarz, Mixed-layer Minerale und auch glimmerartige Minerale in wechselnder Zusammensetzung auf. Als Verunreinigung können noch Eisen- und Titanverbindungen enthalten sein. Die Zusammensetzung des Kaolins ist also sehr unterschiedlich. Der Prozentsatz der Begleitminerale beeinflusst die industrielle Verwendung des Kaolins beispielsweise in der Papier- oder Keramikindustrie.

Daher ist die genaue prozentuale Zusammensetzung eines Kaolins von großem Interesse. Die quantitative Analyse von Kaolin ist wegen der großen Variabilität der Zusammensetzung schwierig.

Mit Hilfe der Röntgenpulverdiffraktometrie wird versucht die Bestandteile von Kaolin zu identifizieren und die Zusammensetzung quantitativ zu bestimmen. Die Ergebnisse werden im Vergleich zu anderen Analysemethoden bewertet.

Comparison of mechanical properties and structure of glass-like with crystalline phases of some alkali borosilicates and borates

I.P. Shakhverdova[a], N. Pätzke[a], S.K. Filatov[b], R.S. Bubnova[c], A.A. Levin[a], D.C. Meyer[a], M.I. Georgievskaya[c] , and P. Paufler[a].

[a]Institut für Strukturphysik, FR Physik, TU Dresden, D-01062 Dresden.
[b]Department of Crystallography, St. Petersburg State University, 199034 St. Petersburg.
[c]Institute of Silicate Chemistry of RAS, 195156 St. Petersburg.

s-ireni@physik.phy.tu-dresden.de

The study of the mechanical properties of alkali borates is of interest because of their great inclination to a transition into the glassy state. Also many of these compounds exhibit nonlinear optical properties which are useful for technical applications. Furthermore, due to their low thermal expansion coefficients, the alkali borosilicates are a promising material for industrial use.

We have measured the micro- and nanohardness *H* as well as Young's modulus *E* of several alkali borates and borosilicates (some of them were investigated by these techniques for the first time). The measurements were carried out using a *TriboScope*^{TM} nanoindenter for nano- and a *Shimatsu HMV2000* device for microindentation.

Already in the glassy state the hardness of the samples under study exhibited significant differences. On the one hand, the Meyer hardness of the sodium borosilicate glass (~8.8 GPa) is higher than that of the two borates. On the other hand, lithium borate glass hardness (~7.2 GPa) is higher than the sodium one (~5.9 GPa). This can be explained by the difference of ionic radii (0.98 Å and 0.70 Å for Na^+ and Li^+, respectively). Consequently, the chemical bonds in lithium borate glass are considered to be stronger. For commercial borosilicate glasses *Corning 7740* and *Schott BK-7*, the Knoop hardness measured by a load of 0.98 N is significantly lower (~4.9 GPa and ~5.9 GPa, respectively) [1] in comparison to the nanohardness of the sodium borosilicate glass. The identification of these differences is a prerequisite for studies of local variations of the composition or the defect concentration.

Further differences occur for certain states of crystallization, which will be outlined in the presentation.

The distribution of the residual stresses in the glasses is studied by the determination of the stress birefringence and the orientation of principal optical axes.

Financial support of the Deutsche Forschungsgemeinschaft (DFG, Project Pa 451/17-2) and Russian Foundation for Basic Research (RFBR, 03-05-04002) is gratefully acknowledged.

[1] G.D. Quinn et al., J. Am Ceram. Soc. **86**, 441-448 (2003)

Einbau von Mg + Si in einen Al-reichen Mn-Brownmillerit durch Rekristallisation aus der Schmelze

M. Zötzl & H. Pöllmann

Institut für Geologische Wissenschaften, Mineralogie/ Geochemie, Von-Seckendorf-Platz 3, 06120 Halle

matthias.zoetzl@geo.uni-halle.de

Die Zumischung manganhaltiger Grundstoffe zum Rohmehl von Tonerdezementen [1] erhöht, aufgrund eines bevorzugten Einbaus von Mangan in die Brownmillerit-Phase, deren Anteil am Gesamtphasenbestand des Zementes. Damit wird die Brownmillerit-Phase nach Monocalciumaluminat zur zweitwichtigsten Mineralphase im Tonerdezement. Die veränderte Zusammensetzung der Brownmillerit-Phase beeinflusst die Eigenschaften der Zemente. Der diadoche Ersatz von Aluminium und Eisen durch Mangan in der Brownmilleritstruktur wurden bereits untersucht [2, 3]. Für die Zementherstellung interessante Mischkristallbereiche von hydraulischen Verbindungen mit Brownmilleritstruktur (C_2F-C_6A_2F-C_6A_2Mn-C_4AMn-$C_6A_{0.5}F_2Mn_{0.5}$-$C_2F_{0.83}Mn_{0.17}$) wurden beschrieben. Zementsysteme enthalten, durch natürliche Rohstoffe eingebracht, Verunreinigungen an Mg^{2+} und Si^{4+} [4]. Grundlegende Untersuchungen zum Einbau von Mg^{2+} + Si^{4+} sollen zur weiteren Phasencharakterisierung Mn-haltiger Brownmillerite beitragen. In dieser Arbeit wurde der gekoppelte Austausch von 5 Mol-% $2Al^{3+} \leftrightarrow Mg^{2+} + Si^{4+}$ in $CaAl_{0.66}Mn_{0.34}O_{2.5}$ (C_6A_2Mn), dem Endglied der Mischreihe $CaAl_{0.5}Mn_{0.5}O_{2.5}$ - $CaAl_{0.66}Mn_{0.34}O_{2.5}$, untersucht. Die Herstellung der Verbindung erfolgte durch Rekristallisation aus der Schmelze. Dazu wurden stöchiometrische Mengen der Elementoxide, an Luft, in einem Muffelofen bei 1400°C in die Schmelze überführt, dem Ofen entnommen und bei Zimmertemperatur abgekühlt. Qualitative Röntgenbeu-gungsuntersuchungen zeigten eine $CaAl_2O_4$-Nebenphase. Mikrosondeanalysen (Cameca SX 100) an einem polierten Probeanschliff ergaben eine durchschnittliche Zusammen-setzung von $CaAl_{0.60}Mn_{0.35}Mg_{0.03}Si_{0.02}O_{2.5}$. Damit lassen sich ca. 5 Mol-% Al in der Struktur von $CaAl_{0.66}Mn_{0.34}O_{2.5}$ ersetzen. Mg wird gegenüber Si zu einem größeren Anteil in die Struktur eingebaut. Der Einbau von Si und Mg erzeugt im Vergleich zu $CaAl_{0.66}Mn_{0.34}O_{2.5}$ einen leichten Anstieg der Gitterparameter.

Gitterparameter von $CaAl_{0.60}Mn_{0.35}Mg_{0.03}Si_{0.02}O_{2.5}$

Formel	Gitterparameter [Å]		
	a_0 [Å]	b_0 [Å]	c_0 [Å]
$CaAl_{0.60}Mn_{0.35}Mg_{0.03}Si_{0.02}O_{2.5}$	5.4690	14.8153	5.2501

[1] H. Pöllmann & R. Oberste-Padtberg : IMO Communications, 139-148 (2001).
[2] M. Zötzl : Diplomarbeit, MLU Halle-Wittenberg, (2002).
[3] M. Zötzl & H. Pöllmann: Z. Kristallogr., Supplement Issue 22, 137 (2005).

Kristallchemie im System $Ca_2Mn_{2-2x}Al_{2x}O_{5\pm d}$ mit 0.50 < x < 0.66

S. Stöber, M. Zötzl und H. Pöllmann

FB Geowissenschaften Mineralogie/Geochemie Von Seckendorff-Platz 3 06120 Halle (Saale).

Mittlerweile werden „Mischkristalle“ mit der Zusammensetzung $Ca_2Al_{2-2x}Fe_{2x}O_5$ mit 0.33 < x < 1 unter dem Begriff Brownmillerit (Ca_2AlFeO_5) zusammengefasst.

Technische Anwendung finden Brownmillerite in zementären Produkten. Sie kristallisieren in Portland - und Tonerdezementklinkern und hydratisieren beim Anmachen des Zementes mit Wasser. Mit zunehmendem Einsatz von Sekundärrohstoffen in der Zementproduktion, werden durch die Zumahlung von manganhaltigen Reststoffen die Eigenschaften von Tonerdezementen hinsichtlich des Hydratationsverhaltens optimiert [1].

Die Brownmilleritstruktur „AB_2O_5“ stellt eine sauerstoffdefizitäre Perovskitstruktur „$ABO_{2.5}$“ da. Senkrecht zu [010] liegen abwechselnd Tetraeder und Oktaederschichten. In den Kanälen der eckenverknüpften Oktaeder und Tetraeder liegen Ca^{2+}-Ionen. Al^{3+} Ionen und Fe^{3+} Ionen besetzen Oktaeder – und Tetraederlücken, wobei eine Besetzungspräferenz von Fe^{3+} Ionen auf Oktaederplätze und Al^{3+} auf Tetraederplätze vorherrscht. Bei ungefähr 0.33 Mol-% Al^{3+} wechselt die Raumgruppe von Pnma zu I2mb [2].

Ziel der Untersuchungen ist, den strukturellen Aufbau in $Ca_2Mn_{2-2x}Al_{2x}O_5$ Verbindungen zu untersuchen.

Verbindungen mit der chemischen Zusammensetzung $Ca_2Mn_{2-2x}Al_{2x}O_5$ mit 0.5 < x < 0.66 wurden durch Einwaage der Oxide bei 1250°C 96 h mit mehrfachem Aufmahlen gesintert und in Eiswasser abgeschreckt, oder mittels einer Sol-Gel Methode nach [3] synthetisiert. Als Gelbildner wurde Citronensäure verwendet.
Der Chemismus der Brownmillerite wurde mittels Mikrosonde in Kombination mit der quantitativen Bestimmung der Mn-Oxidationsstufen (Iodometrisch) ermittelt. Strukturverfeinerungen wurden mittels Rietveldmethode (Topas 3.0) durchgeführt.

[1] Pöllmann H. and Oberste-Padberg R. Manganese in High Alumina Cement HAC. in Proc. Int. Conf. CAC. (2001). Edinburgh: IOM Communications Ltd.
[2] Redhammer G. J., et al., Structural Investigations in the brownmillerite series $Ca_2(Fe_{2-x}Al_x)O_5$: Single - crystal X-ray diffraction at 25°C and high-temperature X-ray powder diffraction (25°C ≤ T ≤ 1000°C). American Mineralogist, 2004. **89**: p. 405-420.
[3] Vazquez-Vazquez C., et al., Characterisation of $La_{0,67}Ca_{0,33}MnO_{3\pm\delta}$ particles by the sol-gel route. J. Mater. Chem., (1998.) 8(4): p. 991-1000.

Kristallographische Untersuchungen an quaternären Spinellen

C. Weidenthaler, W. Schmidt

Max-Planck-Institut für Kohlenforschung, Kaiser-Wilhelm-Platz 1, D-45470 Mülheim a.d.Ruhr

weidenthaler@mpi-muelheim.mpg.de

Für potentielle Anwendungen, wie z.B. katalytisch aktivierte chemische Prozesse, sind Spinelle von Interesse, die mehr als ein Übergangsmetallkation enthalten. Die Verteilung der Metallkationen auf den verschiedenen kristallographischen Positionen kann die physikalisch-chemischen Eigenschaften der verwendeten Materialien entscheidend bestimmen. Vor allem die kristallchemische Veränderungen der Spinelle hinsichtlich ihrer Gleichgewichtszusammensetzung mit zunehmenden Temperatur sind von großem Interesse.

Im Rahmen der vorliegenden Arbeit wurden gemischte CoNiAl- und MnNiAl-Spinelle aus verschiedenen ionengetauschten Zeolithen hergestellt und kristallographisch untersucht. Die zwischen 700 und 1000°C kristallisierenden Spinelle sind zunächst nanokristallin (5-10 nm), sintern allerdings bei weiterer Temperaturbehandlung und bilden größere kristalline Domänen. Die Abhängigkeit der Kationenverteilung in der Spinell-Struktur sowohl von der Zusammensetzung des jeweiligen Zeolith-Precursors als auch von der Herstellungstemperatur (bis max. 1400°C) wurde aus den Ergebnissen der Kristallstrukturverfeinerungen nach der Rietveld-Methode ermittelt (Abb. 1). Es wurde zudem der Einfluss der Präparation, wie z.B. die Dauer der Temperaturbehandlung, auf die Zusammensetzung der Spinelle untersucht.

Über eine andere Art der Herstellung, nämlich durch Tränkimprägnierung von Aktivkohle und anschließender Kalzinierung, wurden MgCrAl- und MgFeAl-Spinelle hergestellt, schrittweise aufgeheizt und ebenfalls mittels der Rietveld-Methode analysiert.

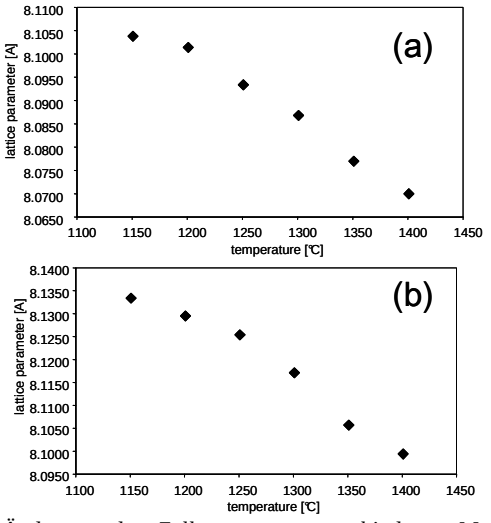


Abb. 1: Änderung der Zellparameter verschiedener MnNiAl-Spinelle mit der Temperatur, hergestellt aus den ionengetauschten Zeolithen Y (a) und X (b)

An unusually narrow Si-O-Si angle in the new disilicate $BaKYSi_2O_7$

Uwe Kolitsch, Maria Wierzbicka, Ekkehart Tillmanns

Institut für Mineralogie und Kristallographie, Geozentrum, Universität Wien, Wien, Austria.

uwe.kolitsch@univie.ac.at

Flux-growth experiments during an ongoing research project on new micro- and nanoporous silicates in the system M^{1+}-(M^{2+}-)M^{3+}-Si-O-H (M^{1+} = Na, K, Rb, Cs; M^{2+} = Sr, Ba; M^{3+} = Sc^{3+}, V^{3+}, Cr^{3+}, Fe^{3+}, In^{3+}, Y^{3+}, Yb^{3+}) yielded a novel disilicate compound, $BaKYSi_2O_7$. The compound crystallised as small, more or less isometric colourless crystals from a $BaCO_3$-K_2CO_3-MoO_3 flux containing dissolved Y_2O_3 (Pt crucible in air, T_{max} = 1150°C, cooling rate 2 K/h, T_{min} = 900°C). Accompanying phases include C-type (thortveitite-type) $Y_2Si_2O_7$, a new tetragonal (*I*-42*m*) barium yttrium silicate (small prisms with the preliminary formula ~$Ba_{5+x}Y_{13(+x?)}Si_8O_{41}$) and a Ba(?)-Y-silicate apatite.

The crystal structure of $BaKYSi_2O_7$ has been determined from single-crystal X-ray intensity data (Mo $K\alpha$ X-radiation, CCD area detector, 293 K) and refined in space group $P2_1/n$ (no. 14) to $R(F)$ = 0.0204 (a = 9.775(2), b = 5.718(1), c = 13.096(3) Å, β = 104.61(3)°, V = 708.3(3) $Å^3$, Z = 4).

$BaKYSi_2O_7$ represents a novel structure type based on a tetrahedral-octahedral framework. The structure contains isolated Si_2O_7 groups, octahedrally coordinated Y atoms (<Y-O> = 2.256 Å), [9]-coordinated Ba atoms (<Ba-O> = 2.884 Å) and [8]-coordinated K atoms (<K-O> = 2.966 Å). The YO_6 octahedron shares each of its apices with oxygen atoms of the Si_2O_7 groups. Thus, $BaKYSi_2O_7$ belongs to the PME ('polyhedral microensembles') type A-1 in the classification of Ilyushin & Blatov [1], a type which is rather common among zircono- and titanosilicates. The Si-O-Si angle of the disilicate group is unusually small (124.51(9)°).

No isoelectronic or other related silicates are known, although the monoclinic diphosphates $M_2SrP_2O_7$ (M = K, Rb, Cs) [2,3] have related crystal structures.

Attempts to prepare Sr, Yb and Sc analogues of $BaKYSi_2O_7$ are underway.

Financial support by the Austrian Science Foundation (FWF) (Grant P17623-N10) is gratefully acknowledged.

[1] G. D. Ilyushin, V. A. Blatov, *Acta Crystallogr.*, **B58**, 198-218 (2002).
[2] V. K. Trunov, Yu. V. Oboznenko, S. P. Sirotinkin, N. B. Tskhelashvili, *Neorg. Mater.*, **27**, 1993-1994 (1991).
[3] V. K. Trunov, Yu. V. Oboznenko, S. P. Sirotinkin, N. B. Tskhelashvili, *Neorg. Mater.*, **27**, 2370-2374 (1991).

High-accuracy lattice constant measurements on boron and nitrogen doped 6H-SiC single crystals

M. Stockmeier[a], A.A. Rempel[b], M. Gomm[a] and A. Magerl[a]

[a]Lehrstuhl für Kristallographie und Strukturphysik, Universität Erlangen-Nürnberg, Staudtstrasse 3, 91052 Erlangen; [b] Institute of Solid State Chemistry, Russian Academy of Sciences, Pervomaiskaya 91, GSP-145, Ekaterinburg 620219, Russia

stockmeier@krist.uni-erlangen.de

In this work an influence of doping of 6H-SiC on its unit cell volume was studied by means of high-accuracy lattice constant measurements. 6H-SiC single crystals were doped by nitrogen (n-doping) and boron (p-doping) during crystal growth by physical vapor transport (PVT) method. The concentration of doping atoms was calculated from the results of Hall measurements or obtained by mass spectrometry.

The lattice parameter measurements were performed with a modified Philips PW1100 4-circle diffractometer, equipped with a graphite monochromator and a Mo X-ray tube. By measuring 53 reflections per sample in 8 different diffractometer settings a high accuracy of 10^{-5}Å has been achieved [1]. The sample temperature was kept constant at 20 ± 0.1°C.

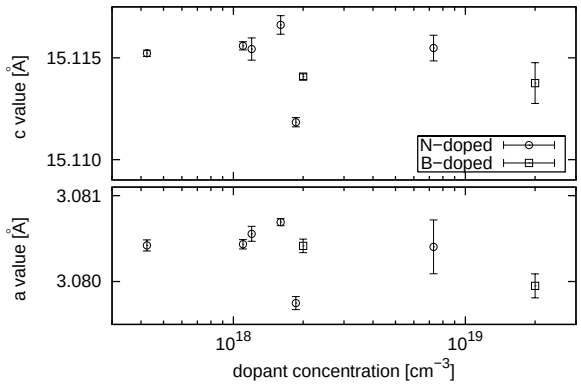


Figure: Lattice parameters of 6H-SiC versus N and B doping level

At a doping concentration of about $2 \cdot 10^{18}$cm^{-3} the lattice constants and therefore the volume of the unit cell decreases. This can be explained by solution of boron or nitrogen atoms in the silicon sublattice of silicon carbide. This effect is unusual. In equilibrium state, boron atoms as well as nitrogen atoms are substituted in the carbon sublattice, which has no measurable effect on the lattice constants in 6H-SiC.

We gratefully thank the Department of Material Science 6 of the University Erlangen-Nürnberg for the fabrication of the crystals and H. Wendel (MPI for Solid State Research, Stuttgart) for sample preparation.

[1] C. Seitz, A.A. Rempel, A. Magerl, M. Gomm, W. Sprengel, H.-E. Schaefer, *Mater. Sci. Forum* **433-436**, 289-292 (2003).

Rankachite, an unusual oxidic Ca-Fe-V-W-mineral from the Clara mine, Central Black Forest: crystal structure and revision of symmetry, unit cell and chemical formula

U. Kolitsch und G. Giester

Institut für Mineralogie und Kristallographie, Universität Wien, Wien, Austria.

uwe.kolitsch@univie.ac.at

Rankachite is an unusual oxidic Ca-Fe-V-W-mineral from the Clara mine, Black Forest, Germany, originally described by Walenta & Dunn in 1984 [1] who gave the formula $(CaO)_{0.5}(FeO)_{0.5}\cdot V_2O_5\cdot 4WO_3\cdot 6H_2O$ and probable space-group symmetry *Pmmn* (a = 8.17, b = 42.02, c = 5.45 Å).

The previously unknown crystal structure has now been solved by direct methods and refined to $R1(F)$ = 5.8 % (single-crystal X-ray diffraction data, CCD area detector; $P2_1/m$, a = 5.479(1), b = 8.144(2), c = 10.627(3) Å, β = 98.22(2)°, V = 469.3(2) Å^3, Z = 2). The dark brown crystals are tabular on {001} and elongated along [100]. The structure determination led to a revision of crystal symmetry, space group and unit cell, and the following new formula:
$(V^{4+},V^{5+})(W^{6+},Fe^{3+})_2O_8(OH)\cdot(Ca_xH_2O_y)$ with x ~ 0.5, y ~ 2.

The crystal structure is based upon polyhedral slabs which consist of edge-sharing $(W^{6+},Fe^{3+})_2O_{10}$ dimers (refined W:Fe ratio: 0.939(4):0.061(4)) sharing edges and corners with (V^{4+},V^{5+})-O polyhedra with [1+4+1]-coordinated V-cations at their centers. The slabs are aligned parallel to {001}, the plane of the perfect cleavage. The space between adjacent slabs hosts disordered and partially occupied Ca atoms and water molecules. The crystal-chemical features explain the observed variabilities of Ca and Fe contents, and the presence of very minor Cr and Pb in different rankachite samples. The atomic arrangement also explains the bladed habit, perfect cleavage parallel to (001) and the strong pleochroism.

Some structural similarities with synthetic $Nd_3Ti_4O_{12}$ [2], aeschynite-(Ce), rynersonite ($CaTa_2O_6$ [3]) and tungsten and vanadium bronzes will be addressed.

[1] K. Walenta, P. J. Dunn, *N. Jahrb. Mineral. Monatsh.* **1984**, 289-295 (1984).
[2] B. Hessen, S. A. Sunshine, T. Siegrist, R. B. van Dover, *J. Solid State Chem.* **105**, 107-111 (1993).
[3] E. E. Foord, M. E. Mrose, *Am. Mineral.* **63**, 709-714 (1978).

Phasenanalytische Untersuchungen von Sulfatschädigungen an Betonwänden eines Stauwerks

A. Hösch[1], Ch. Kotré[1] und H. McSheep[2]

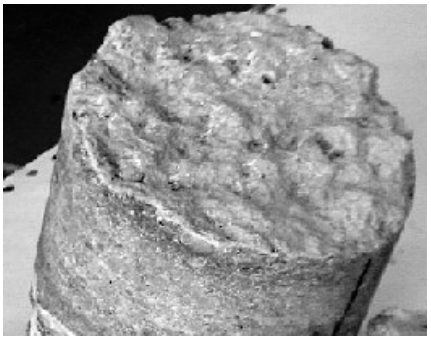
[1]TU Berlin, FG Mineralogie, D – 10587 Berlin
[2]Royal Scottish Highland Academy, Achnasheen, Großbritannien

andreas.hoesch@t-online.de

Neben den seit langen bekannten betonschädigenden Sulfatphasen wie Ettringit $Ca_6[Al(OH)_6]_2(SO_4)_3 \cdot 26\ H_2O$ und Gips $CaSO_4 \cdot 2\ H_2O$ spielt bei Temperaturen unter 10 °C in Anwesenheit von CO_2 bzw. Carbonaten der dem Ettringit strukturverwandte Thaumasit $Ca_6[Si(OH)_6]_2(CO_3)_2(SO_4)_2 \cdot 24\ H_2O$ eine wichtige Rolle. Während die beiden erstgenannten Phasen zu lokalen Ausblühungserscheinungen führen, verursacht der Thaumasit großflächige und tiefgreifende Gefügezerstörungen, die den Beton zum Teil in eine tonartige, plastische Masse verwandeln.

In der vorliegenden Arbeit wurden 80 Betonbohrkerne aus einer Staumauer, die solche Schädigungen aufweist, qualitativ und quantitativ mittels XRD, RFA und Polarisationsmikroskopie untersucht. Es zeigte sich, daß alle drei Schadphasen in zum Teil nicht unerheblichen Konzentrationen auftreten, wobei diese fast ausschließlich in den oberen 5 mm der Bohrkernoberseite (Kontakt zum Stauwasser) zu finden waren.

Ein entscheidender Faktor für das Auftreten von Thaumasit sind Zuschläge von Kalkstein und Dolomit statt Quarz, wobei bei der Untersuchung der auf den Beton einwirkenden Wässer keine relevanten Schwefel-Konzentrationen festgestellt werden konnten. Ebensowenig weist das Nebengestein Sulfideinschlüsse auf, die für eine lokale Schwefelanomalie verantwortlich sein könnten.



Korrosionsschicht aus Gips, Ettringit und Thaumasit auf der Bohrkernoberseite

Die Vermutung liegt daher nahe, daß Schwefel intrinsischer Natur ist, sei es durch Flugaschen- oder Hüttensandzuschläge oder Konsistenzgeber wie Natrium- oder Magnesiumsulfat. Letztere konnten jedoch röntgenographisch nicht nachgewiesen werden.

Superstructures in Sc/Mg- and N-doped Zirconia

I. Kaiser-Bischoff[a], H. Boysen[a], M. Lerch[b], C. Rödel[b] and C. Paulmann[c]

[a]Department f. Geo. und Umweltwissenschaften, Sektion Kristallographie, LMU, Theresienstr. 41, 80333 München
[b]Institut für Chemie, TU Berlin, Straße des 17. Juni 135, 10623 Berlin.
[c]HASYLAB DESY, Notkestr. 85, 22607 Hamburg.

Kaiser-Bischoff@lmu.de

Zirconia, ZrO_2 doped with cations (e.g. Y, Mg) is a technologically important material, e.g. with respect to its high ionic conductivity based on oxygen vacancies. Depending on the amount and type of doping various phases appear which can all be derived from the parent fluorite structure (Fm3m). While Zirconia doped with Sc_2O_3 shows ordered distributions of vacancies (superstructures), Mg-doping exhibits the common structures of pure ZrO_2. Additional doping with nitrogen on the anion sublattice of both samples (Mg- or Sc-doped) produces superstructures, which can be derived from a rhombohedral (hexagonal) setting of the fluorite cell ($\boldsymbol{a}_r=1/2(-\boldsymbol{a}_c+\boldsymbol{b}_c)$, $\boldsymbol{c}_r=\boldsymbol{a}_c+\boldsymbol{b}_c+\boldsymbol{c}_c$).

Single crystal samples with different amounts of MgO (8, 12 and 20 Mol%) and Sc_2O_3 have been analysed before and after nitridation. During the nitridation the samples have been heated under nitrogen atmosphere for different time periods (2, 4 and 6 hours). Nitrogen replaces oxygen and, because of charge compensation, additional anion vacancies are created. Our aim was to study the influence of the nitrogen ions on the long range order.

The experiments were carried out at the instrument F1 (Hasylab) with $\lambda = 0.56$ Å.

In the literature [1] the superstructure in the system Zr-Mg-O-N is described as rhombohedral β'-structure. This is derived from the basic rhombohedral cell by the transformation $\boldsymbol{a}_\beta=3\boldsymbol{a}_r+\boldsymbol{b}_r$, $\boldsymbol{b}_\beta=-\boldsymbol{a}_r+2\boldsymbol{b}_r$ and $\boldsymbol{c}_\beta=2\boldsymbol{c}_r$. Investigating the superstructures in the system Zr-Sc-O-N we found another superstructure called ε-phase ($\boldsymbol{a}_\varepsilon=5\boldsymbol{a}_r+\boldsymbol{b}_r$, $\boldsymbol{b}_\varepsilon=-\boldsymbol{a}_r+4\boldsymbol{b}_r$ and $\boldsymbol{c}_\varepsilon=2\boldsymbol{c}_r$). The different samples in the system Zr-Mg-O-N show the same arrangement of superstructure reflections in the $(001)_{hex}$ layer. While part of these reflections could be identified with the ε-phase, there are still further reflections indicating a second type of superstructure.

Acknowledgement: This work is carried out in the frame of a DFG-SPP "Substitutionseffekte in ionischen Festkörpern" (Bo1199/2-2).

[1] M. Lerch, H. Boysen, and P.G. Radaelli, *J. Phys. and Chem. of Solids* **58** (10), 1557 (1997).

Diffuse Streuung an Zirkonia: Experiment und ab-initio Rechnungen

I. Kaiser-Bischoff[a], G. Geudtner[b], H. Boysen[a] und T. Bredow

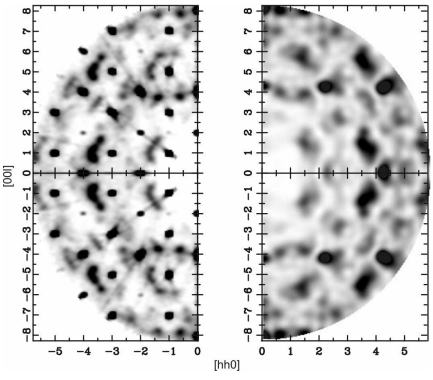
[a]Department f. Geo. und Umweltwissenschaften, Sektion Kristallographie, LMU, Theresienstr. 41, 80333 München.
[b]Theoretische Chemie, Uni Hannover, Am Kleinen Felde 30, 30167 Hannover.

Kaiser-Bischoff@lmu.de

Zirkonia (ZrO_2), dotiert mit Kationen, ist ein technologisch wichtiges Material, u.a. auf Grund seiner hohen Sauerstoffionenleitfähigkeit, die auf Sauerstoffleerstellen beruht. Während die Bragg-Streuung Auskunft über die gemittelte Struktur $\langle\rho\rangle$ des Materials gibt, erhält man aus der Analyse der diffusen Streuung Aussagen über die Defektstruktur ρ.

Am Beispiel von $Zr_{0,74}Y_{0,26}O_{1,87}$ werden solche Messdaten (vom E2 am HMI/Berlin) mit vereinfachten phänomenologischen Modellen [1] sowie mit quantenmechanischen ab-initio Rechnungen verglichen. Dabei handelt es sich um periodische DFT Rechnungen mit dem Programm CRYSTAL. Das Austausch-Korrelationsfunktional dieser DFT Rechnungen war ein einparametrisches Perdew-Wang Hybridfunktional (PW1PW). Es wurden verschiedene Rechnungen für verschiedene Verteilungen der Y-Atome und Sauerstoff-Leerstellen durchgeführt. Dabei wurden jeweils die Positionen der Atome ohne Einschränkungen in den ungeladenen, stöchiometrischen Superzellen optimiert. Das Modell enthält 46 Atome ($Zr_{12}Y_4O_{30}$) plus 2 Leerstellen und entspricht somit in etwa der experimentellen Zusammensetzung.

Durch direkte Fourier-Transformation der Differenzstruktur ($\Delta\rho=\rho-\langle\rho\rangle$) dieses Modells und Mittelung über alle symmetrisch äquivalenten Cluster wird die diffuse Streuung berechnet. Die Abbildung zeigt die Gegenüberstellung der Messung (links) und der ab-initio Rechnung (rechts, 0. Schicht der [110]-Zone). Die wesentlichen Merkmale der diffusen Streuung werden gut wiedergegeben, bestätigen also grundsätzlich das theoretische Modell.



Mögliche Ursachen für die verbleibenden Abweichungen werden diskutiert.

Diese Arbeit wurde durch Mittel der DFG im SPP1136 (Bo1199/2-2) gefördert.

[1] I. Kaiser-Bischoff, H. Boysen, F. Frey, J.-U. Hoffmann, D. Hohlwein und M. Lerch, *J. Appl.Cryst.* **38**, 139-146 (2005).

$DyBaCo_2O_{5+x}$: Temperaturabhängige Diffraktionsuntersuchungen an Einkristallen und Pulverproben

J. M. Simons[a], M. Merz[a], G. Heger[a], A. G. Soldatov[b], S. V. Shiryaev[b] und S. N. Barilo[b]

[a]Institut für Kristallographie, Jägerstraße 17-19, RWTH Aachen; [b]Institute of Solid State and Semiconductor Physics, Academy of Sciences, Minsk

merz@xtal.rwth-aachen.de

Übergangsmetalloxide mit teilweise gefüllten 3d-Schalen zeigen eine große Vielfalt an physikalisch und strukturell interessanten Effekten und werden daher seit vielen Jahren intensiv untersucht. Ähnlich wie bei den Manganaten tritt auch bei den *Kobaltaten* sowohl eine enge Verknüpfung zwischen elektronischem, magnetischem und orbitalem Freiheitsgrad als auch ein großer Magnetwiderstand (MR) auf. Die bislang höchsten MR-Werte wurden dabei für $LnBaCo_2O_{5+x}$-Schichtkristalle (Ln = Element der Seltenen Erden) gefunden. Insbesondere führt die große Variationsbreite des Sauerstoffgehaltes in $LnBaCo_2O_{5+x}$ ($0 \leq x \leq 1$) zu verschiedenen kristallographischen Strukturen, bei denen die Co-Ionen entweder *pyramidal* oder *oktaederisch* koordiniert sind.

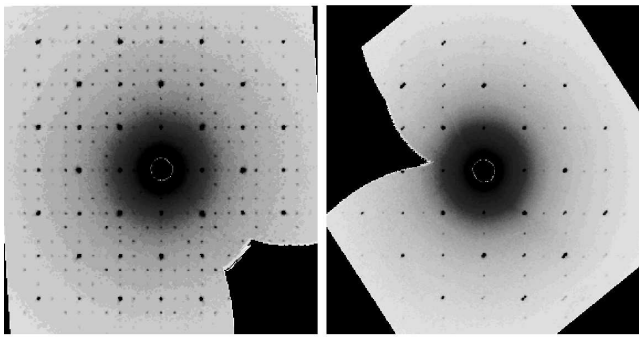


Bild: *(hk0)-Ebene des reziproken Gitters für* $x = 0.44$ *(links) und* $x = 0.5$ *(rechts).*

Speziell für $LnBaCo_2O_{5.44}$ (links) sowie $LnBaCo_2O_{5.5}$ (rechts) führt die Vernetzung von CoO_5-Pyramiden und CoO_6-Oktaedern zu interessanten Überstrukturen, die zusammen mit den magnetischen Suszeptibilitätsmessungen an Proben der gleichen Zusammensetzung im Hinblick auf Ladungs- und Orbitalordnungsphänomene diskutiert werden.

Tetramethylammoniumamalgam

C. Hoch, A. Simon

Max-Planck-Institut für Festkörperforschung, Stuttgart

c.hoch@fkf.mpg.de

Bei der Elektrolyse gesättigter Lösungen von Tetramethylammoniumiodid bzw. -tetrafluoroborat in Dimethylformamid an einer Quecksilberkathode entstehen bei Temperaturen nahe des Schmelzpunkts metallischen Quecksilbers plättchenförmige Kristalle von Tetramethylammoniumamalgam. Unter strömendem Stickstoff sind sie stabil bis 279 K. Beim Zerfall oberhalb dieser Temperatur entstehen neben metallischem Quecksilber Trimethylamin, Wasserstoff, Methan, Ethan und Propan, die man im Massenspektrum der gasförmigen Reaktionsprodukte anhand ihrer charakteristischen Fragmente erkennt. Daraus lässt sich schließen, dass in Tetramethylammoniumamalgam formal neutrale, alkalimetallanaloge Radikalmoleküle $N(CH_3)_4\cdot$ vorliegen, die bei Erwärmen unter Freisetzung von Methylradikalen zerfallen.

Röntgenographische Untersuchungen an Amalgamkristallen zeigen die um etwa 7% kontrahierte hexagonale Basis der Elementarzelle von α-Hg und diffuse Intensitätsverteilung entlang c^*. Dies ist ein deutlicher Hinweis darauf, dass Tetramethylammoniumamalgam durch Interkalation von Tetramethylammonium-Radikalmolekülen in die Quecksilberschichten der Packung von α-Hg entsteht. Die Morphologie der Kristalle bleibt, abgesehen von einer Volumenzunahme senkrecht zur Plättchenebene, bis 311 K erhalten. Bei Luftzutritt bildet sich unter Aufschäumen rasch ein Hg-Tropfen.

Durch Zentrifugation bei Temperaturen oberhalb des Schmelzpunkts von Quecksilber und unterhalb der Zersetzungstemperatur des Amalgams wurde anhaftendes Hg von Amalgamportionen entfernt und diese in 0.01 N HCl hydrolysiert. Der Tetramethylammonium-Gehalt wurde durch Rücktitration mit 0.01 N NaOH bestimmt. Die so ermittelte Zusammensetzung des Amalgams beträgt $[N(CH_3)_4]Hg_{8\pm0.5}$.

Die Messung der supraleitenden Sprungtemperatur zeigt neben T_C von Quecksilber (4.1 K) bei verschiedenen Amalgamproben ein zusätzliches Signal bei 2.52±0.03 K, das dem Amalgam mit offensichtlich konstanter Zusammensetzung zuzuordnen ist.

IrZn – Struktur und Bindung

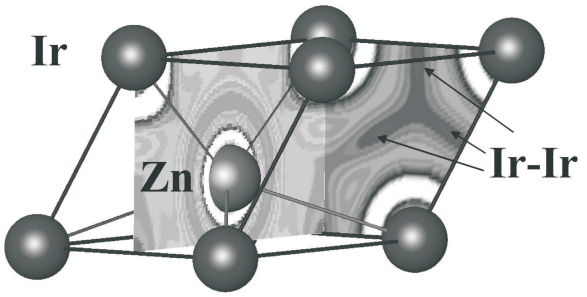
W. Hornfeck[a], F. R. Wagner[b], Yu. Grin[b], B. Harbrecht[a]

[a]FB Chemie und Wissenschaftliches Zentrum für Materialwissenschaften, Philipps-Universität, D-35032 Marburg;
[b]MPI für Chemische Physik fester Stoffe, D-01187 Dresden.

harbrecht@chemie.uni-marburg.de

Binäre intermetallische Phasen von Edelmetallen mit Zn zeichnen sich besonders im Zn-reichen Zustandsgebiet durch eine bemerkenswert komplexe Strukturchemie aus. [1,2] Ein über eine phänomenologische Beschreibung hinausgehendes Verständnis der strukturbestimmenden elektronischen Faktoren wurde bisher selten erreicht. Dies trifft selbst für strukturell einfache, äquiatomar zusammengesetzte Phasen zu: CoZn (β-Mn Strukturtyp, Pearson Symbol $cP20$) [3], RhZn ($CsCl$, $cP2$) [2] und das hier erstmals vorgestellte IrZn ($LiPt$, $hP2$, $P\overline{6}m2$, $a = 276{,}1(2)$ pm, $c = 422{,}2(5)$ pm) kristallisieren jeweils in unterschiedlichen Strukturtypen trotz gleicher Valenzelektronenkonzentration.

IrZn bildet sich aus Gemengen der Elemente durch mehrtägiges Sintern bei 1273 K. Die pulverdiffraktometrisch abgeschätzte Phasenbreite ist gering. Thermoanalytisch findet man bei 1343(4) K die reversible Umwandlung in eine noch zu charakterisierende Hochtemperaturphase. Die WC-Typ analoge Struktur ist bislang für binäre Phasen der Übergangsmetalle mit Elementen der 12. Gruppe präzedenzlos. WC-analoge Strukturen werden für Systeme mit 10 (WC, TaN, ZrTe, LiIr) oder 11 (WN, MoP, IrZn, LiPt, LiPd) Valenzelektronen stabilisiert. Dem c/a Verhältnis nach sind zwei Zustandsfelder zu unterscheiden: $c/a \approx 1,0$ (WC-Typ), $c/a \approx 1,5$ ($LiPt$-Typ).



Eine Analyse zwischenatomarer Wechselwirkungen mittels des *Elektronenlokalisierbarkeitsindikators* (ELI) [4] als einer Funktion zum Aufspüren bindender Anteile zeigt die Ausbildung eines zweidimensionalen Polyanions aus dreifach gebundenen Ir-Atomen mit durch Zn-Kationen besetzten Zwischenschichtplätzen.

[1] W. Hornfeck, S. Thimmaiah, S. Lee, B. Harbrecht. *Chem. Eur. J.* **10**, 4616–4626 (2004).
[2] N. Gross, G. Kotzyba, B. Künnen, W. Jeitschko. *Z. Anorg. Allg. Chem.* **627**, 155–163 (2001).
[3] K. H. J. Buschow, P. G. van Engen, R. Jongebreur. *J. Magn. Magn. Mat.* **38**, 1–22 (1983).
[4] M. Kohout. *Int. J. Quantum Chem.* **97** 651–658 (2004).

Zur Kenntnis von $RuZn_3$ und $Ru_{13-\delta}Zn_{128+\delta}$

C. Allio, D. Eppers und B. Harbrecht

FB Chemie und Wissenschaftliches Zentrum für Materialwissenschaften, Philipps-Universität, D-35032 Marburg

harbrecht@chemie.uni-marburg.de

Jüngste Untersuchungen zur Erschließung zinkreicher Zustandsgebiete binärer Edelmetall-Zink-Systeme haben mehrere strukturell außerordentlich komplexe Verbindungen zu Tage gefördert [1-3]. Einige der Phasen, wie etwa $Pt_{18}Zn_{51}$ und $Pd_{15}Zn_{54}$, lassen elementspezifische Einflüsse der Minoritätskomponente auf die ansonsten weitgehend von der Valenzelektronenkonzentration gesteuerte Phasen- und Strukturbildung erkennen. Um derartige Ausdifferenzierungen besser verstehen zu lernen, haben wir mit systematischen Untersuchungen zu den Phasenbeziehungen im System Ru-Zn begonnen. Bisher war nur die kubisch kristallisierende Phase $RuZn_6$ [4] bekannt.

Durch Aufschmelzen geeigneter Elementgemenge und thermische Nachbehandlung erhielten wir bislang Zugang zu den nachfolgend aufgeführten Phasen. Die Strukturen der beiden neuen Phasen wurden aus Röntgenbeugungsexperimenten an Einkristallen ermittelt.

	$Ru_{13-\delta}Zn_{128+\delta}$	$RuZn_6$ [4]	$RuZn_3$
Raumgruppe	$P6_3/mmc$	$P4_132$	$I4/mmm$
Pearson Symbol	hP564	cP252	tI16
a (pm)	1293.1(1)	1555.75(7)	377.15(3)
c (pm)	5755.6(6)		1556.81(8)
unabh. Reflexe	2819		153
Parameter	288		12
R1 [$I_o > 2\,\sigma(I_o)$]	0.0690		0.0180

Die zinkreiche Phase $Ru_{13-\delta}Zn_{128+\delta}$ ist strukturell eng verwandt mit $FeZn_{10}$ [5], von dem es sich durch die Besetzung von 50 anstatt 52 kristallographisch verschiedenen Atomlagen unterscheidet.

Die zweite neue Phase ist $RuZn_3$, das eine tetragonale Überstruktur des kubischen $AuCu_3$-Typ vom Index 4 entsprechend dem Al_3Zr-Typ, tI16 bildet. Die Überstruktur ist bedingt durch die Bildung von Antiphasendomänen mit Versetzungsvektor $\frac{1}{2} < 110 >$ parallel (001) nach jeweils zwei kubischen Elementarzellen. Thermoanalytischen Befunden zufolge schmilzt $RuZn_3$ beim Aufheizen bei 1371(2) K ohne Hinweis auf eine vorherige Phasenumwandlung.

[1] W. Hornfeck, S. Thimmaiah, S. Lee, B. Harbrecht, *Chem. Eur. J.* **10**, 4616-4626 (2004).
[2] S. Thimmaiah, B. Harbrecht, *J. Alloys Comp.*, *im Druck.*
[3] S. Thimmaiah, Dissertation 2005, Universität Marburg
[4] V.-A. Edström, S. Westman, *Chem. Script.* **1**, 137-143 (1971).
[5] C. Belin, R. Belin, *J. Solid State Chem.* **151**, 85-95 (2000).

Mehrlingsbildung in dem Subbromid Bi_9AuBr_9

Bernhard Wahl, Vitaly Dubenskyy und Michael Ruck*

Anorganische Chemie der TU Dresden,
Helmholtzstr. 10, D-01069 Dresden

michael.ruck@chemie.tu-dresden.de

Durch Abkühlung von Schmelzen aus Bi, $BiBr_3$ und Au mit der Zusammensetzung der Zielverbindung von 300°C auf 210°C, gefolgt von einer einwöchigen Temperung bei 210°C, erhält man in hohen Ausbeuten schwarze, im Auflicht metallisch glänzende Nadeln mit hexagonalem Querschnitt.

Alle untersuchten Kristalle zeichnen sich durch eine vermeintlich rhomboedrische Subzelle mit $a' \approx 15{,}36$ Å und $c' \approx 17{,}68$ Å aus, deren **a** und **b**-Achsen aufgrund schwacher Überstrukturreflexe verdoppelt werden müssten. Die Strukturbestimmung in der Subzelle liefert eine rhomboedrische Zylinderpackung von $Bi_{18}Au_2Br_{18}$-Molekülen, welche in der Struktur fehlgeordnet erscheinen.

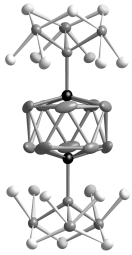


Abbildung 1: Das Molekül $Bi_{18}Au_2Br_{18}$: Die Ellipsoide umfassen 99 % der Aufenthaltswahrscheinlichkeit der Atome bei 110(5) K. Gold ist schwarz, Bismut dunkelgrau und Brom hellgrau dargestellt.

Verfeinerungsrechnungen belegen, dass alle untersuchten Kristalle nach [001] partiell meroedrisch verdrillingt sind. Die Drillingsbildung mit von Kristall zu Kristall variierenden Volumenverhältnissen resultiert aus der D_{3d}-Pseudosymmetrie der Moleküle, die mit Ausnahme der zentralen Bi_{10}-Antiprismen erfüllt ist. Die Strukturverfeinerung konvergiert in der Raumgruppe $P2_1/c$ ($a = 10{,}603(1)$ Å, $b = 15{,}277(1)$ Å, $c = 14{,}644(1)$ Å und $\beta = 93{,}72(1)°$, $T = 110(5)$ K) bei $R1(F_o > 4\sigma(F_o)) = 0{,}039$ und $wR2 = 0{,}061$ (alle Daten).

Die $Bi_{18}Au_2Br_{18}$-Moleküle gliedern sich gemäß $(Au_2Bi_{10})^{6+}[(Bi^0Bi^{II}_3Br_9)^{3-}]_2$. Das Polykation $[Bi_{10}Au_2]^{6+}$ im Zentrum des Moleküls hat die Form eines abgeflachten Ikosaeders und kann nach den *Wade*-Regeln als *closo*-Cluster gedeutet werden. Das hier zweifach mit Au^+ überkappte leere Bi_{10}^{4+}-Polykation ist als gefüllter Cluster $[Pd@Bi_{10}]^{4+}$ beispielsweise aus der Verbindung $Bi_{14}PdBr_{16}$ [1] bekannt. Die Gruppe $Au(BiR_3)$ mit $R = [Bi^{II}Br_{2/1}Br_{2/2}]_3^{3-}$ kann als komplexes Analogon zu den Kationen $[Au(ER_3)]^+$ mit E = P, Sb, As und R = Alkyl oder Aryl aufgefasst werden [2]. Im Sinne einer Donor-Akzeptor-Bindung koordiniert das freie Elektronenpaar des Bismut(0)-Atoms das Gold(I)-Atom.

[1] M. Ruck, V. Dubenskyy, T. Söhnel, *Angew. Chem.* **115**, 3086 (2003); *Angew. Chem. Int. Ed.* **42**, 2978 (2003).
[2] A. Laguna, in *Gold: Progress in Chemistry, Biochemistry and Technology*, S. 349, (Hrsg. A. Schmidbaur), Sussex 1999.

Structural defects in the zeolite-like lithosilicate RUB-30

S.-H. Park[a], H. Boysen[a] und C. Paulmann[b]

[a]Sektion Kristallographie, Geowissenschaften, Ludwig-Maximilians-Universität München.
[b]Mineralogisch-Petrographisches Institut, Universität Hamburg und HASYLAB at DESY.
sohyun.park@physik.uni-muenchen.de

Zeolitic lithosilicates having a high concentration of Li can be regarded as new-type Li-ionic conductors and ion-exchangers in which various, complex pathways and sites are available for conducting and/or exchangeable Li^+ [1]. In fact, the zeolitic lithosilicates developed so far [1] present extremely complicate structures, which is mainly due to static and dynamic disorder of Li cations located in densely packed frameworks as well as in pore systems.
Recently we have reported the average structure of the synthetic microporous lithosilicate RUB-30 ($K_{2.6}Li_{5.4}[Li_4Si_{16}O_{38}]\cdot 4.3H_2O$; $P2_1/m$, $a = 6.560(1)$ Å, $b = 23.057(5)$ Å, $c = 6.978(1)$ Å, $\beta = 90.08(3)°$). Our previous experiments using single crystal X-ray diffraction techniques [1] revealed a more complicated superstructure of RUB-30 ($a \times 2b \times c \sim 6.5 \times 46 \times 7$ Å^3) showing unusual superstructure reflections hkl, with k=odd and l=odd only. The presence of these diffraction features can be explained by proposing an intergrowth of two structure types A and B.[1] To analyze the real structure of RUB-30 in more detail with better resolved diffraction data, synchrotron X-ray diffraction experiments were carried out on the beamline F1 at HASYLAB/ DESY. As shown in Figure 1, the superstructure reflections are as sharp as these main reflections, and in-between them diffuse streaks are present along k for l = odd only. The sharpness of superstructure reflections means that either there are large sequences of A and B resulting in intensities proportional to $\eta|F_A|^2 + (1-\eta)|F_B|^2$ (η = fraction of type A; F_A, F_B = structure factor for the types A and B, respectively), or the intergrowth is coherent resulting in $|\Sigma(F_A \cdot e^{i\varphi i} + F_B \cdot e^{i\varphi i})|^2$, where the phases φ_i are determined by a suitable distribution function. Structure factor calculations for these two possibilities help to find the actual correlation scheme between A and B, and finally provide an insight into the real structure of RUB-30. We present the results of the on-going process.

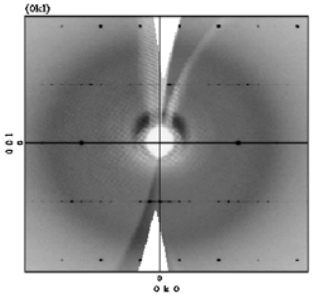


Figure 1: A reconstructed plane of 0kl reflections obtained from single crystal X-ray diffraction at the beamline F1 ($\lambda = 0.71$ Å) using a detector-crystal distance of 120 mm.

[1] S.-H. Park, H. Boysen, and J. B. Parise, Acta Cryst. B, in print, and references therein.
SHP acknowledges financial support from the DFG via PA1222/1-1.

Bestimmung der Realstruktur fehlgeordneter Kristalle mit Hilfe der dreidimensionalen Paarverteilungsfunktion

Ph. Schaub[a], Th. Weber[a] und W. Steurer[a]

[a]Laboratorium für Kristallographie, ETH Zürich, CH-8093 Zürich

schaub@mat.ethz.ch

Die Paarverteilungsfunktion-Analyse (*Pair Distribution Function*, PDF) von Pulverdaten erlaubt die Beschreibung struktureller Unordnung komplex aufgebauter Materialien (z.B. [1]). Dabei bleibt jedoch die Betrachtung der interatomaren Vektoren auf deren eindimensionale Rotationsprojektion beschränkt. Durch das Verwenden von dreidimensionalen Einkristalldaten stellt der hier vorgestellte methodische Ansatz eine Erweiterung der PDF-Analyse auf die tatsächliche räumliche Orientierung der interatomaren Vektoren dar und dient somit dem besseren Verständnis des strukturellen Aufbaus komplexer kristalliner Materialien.

Die Fourier-Transformation der Diffraktionsintensitäten des reziproken Raumes liefert die dreidimensionale PDF, d.h. die Häufigkeitsverteilung der Gesamtheit aller interatomarer Vektoren mit deren räumlichen Ausrichtung. Während die Information über die mittlere Struktur in den Bragg-Reflexen enthalten ist, äussern sich die lokalen Abweichungen von dieser in der diffusen Streuung. Verglichen mit den Bragg-Intensitäten ist letztere in ihrer Intensität um mehrere Grössenordnungen schwächer und ist oftmals vom Untergrund nur schwer zu unterscheiden, bzw. wird von den Bragg-Reflexen überdeckt. Die PDF der Gesamtstreuung wird somit von den interatomaren Vektoren der mittleren Struktur dominiert.

Kobas et al. [2] haben für Al-Co-Ni-Quasikristalle die diffuse Streuung und die Bragg-Reflexe voneinander getrennt; die so erhaltenen "Differenz-*Patterson Maps*" zeigen die Abweichung der Realstruktur von der mittleren Struktur des Quasikristalls und lassen Rückschlüsse auf die räumliche Anordnung dekagonaler Cluster zu.

In dieser Studie wird dieses Verfahren weiter verfolgt. Durch geeignete numerische Filter werden die Bragg-Reflexe aus den experimentellen Daten eliminiert, so dass nur noch die diffuse Streukomponente übrig bleibt. Mittels symmetrieäquivalenter Mittelung wird das Signal/Hintergrund-Verhältnis verbessert sowie das verfügbare Datenvolumen des rekonstruierten reziproken Raumes vergrössert. Ausgehend von der bekannten mittleren Struktur kann durch Vergleichen mit der berechneten dreidimensionalen PDF die Realstruktur interpretiert werden.

[1] T. Egami, S. Billinge, Underneath the Bragg peaks: structural analysis of complex materials, Pergamon (2003).
[2] M. Kobas, Th. Weber, W. Steurer, *Phys. Rev. B* **71**, 224206 (2005).

Übungen zur Grundvorlesung "Kristalle" im Internet

A. N. Danilewsky, J. Wittge

Kristallographisches Institut, Universität Freiburg, 79104 Freiburg

a.danilewsky@krist.uni-freiburg.de

Bereits seit dem Jahr 2002 wurde im Rahmen des VIROR-Projektes (Virtuelle Hochschule Oberrhein) und in enger Zusammenarbeit mit der *Anorganischen und Analytischen Chemie* [1] die Grundvorlesung *Kristallographie I* nicht nur als klassisches Volltextmanuskript im PDF-Format erstellt, sondern zur besseren Veranschaulichung mit zahlreichen Animationen und dreidimensionalen Modellen ergänzt [2,3].

So können die Symmetrieelemente und –operationen mit Animated GIF's oder die Formen zu den 32 Kristallklassen mittels animierten 3D-Modellen verdeutlicht werden, die in der plattformunabhängigen Virtual Reality Modelling Language (VRML-1 und VRML-2) erstellt wurden.

Im Rahmen des neuen Bachelor – Studienganges "Geowissenschaften" kommt der selbstständigen Vor- und Nachbereitung der Lehrveranstaltungen immer größere Bedeutung zu. Zur Vertiefung des Stoffes und zur Selbstkontrolle der Studierenden wurden nun die wichtigsten Übungsaufgaben in Form von aktuell 9 Übungsblättern zur Vorlesung "Bausteine der Erde I, Kristalle" ebenfalls interaktiv aufbereitet und sind frei im Internet bearbeitbar [4].

Der Stoff umfasst dabei Definitionen der kristallograpischen Grundbegriffe und Berechnungen im Kristallgitter ebenso wie das Erkennen allgemeiner und spezieller Formen und deren Zuordnung in die 32 Kristallklassen.

Lösungen können unter Angabe einer E-Mail Adresse als alphanumerische Werte, kurze Texte oder im Multiple Choice Verfahren eingegeben und auf Knopfdruck eingereicht werden. Tutoren erhalten die Lösungen per E-Mail und können Korrekturen, Kommentare und Tipps ort- und zeitunabhängig ebenfalls per E-Mail zurückschicken.

Die Ablage in einer SQL-Datenbank zur effizienteren Verwaltung größerer Teilnehmerzahlen sowie die online Bearbeitung graphischer Probleme ist in Vorbereitung.

Trotz stark verkürzter physischer Kontaktzeiten von Lernenden und Lehrenden bietet sich hiermit die Möglichkeit einer individuellen Förderung interessierter Studierender.

[1] C. Röhr: http://ruby.chemie.uni-freiburg.de
[2] A. N. Danilewsky, B. Klink, E. Liesemann and K. W. Benz, in: Proc. 11. Jahrestagung DGK, Berlin, 10.- 13. März, *Z. Kristallographie* Suppl. **20** 109 (2003).
[3] A. N. Danilewsky, J. Wittge: http://www.krist.uni-freiburg.de/studium/vorlesung_kristallographie_inhalt.php
[4] A. N. Danilewsky, J. Wittge: http://www.krist.uni-freiburg.de/studium/vorlesung_kristallographie/VIROR/Arbeitsblaetter/Uebungsblaetter_zu_kristallograph.php

X-ray studies of the Cuttlefish Bone of Sepia Officinalis

J. Schneider, G. Brunauer, I. Kaiser-Bischoff, W. Schmahl

Earth- and Environmental Sciences, Crystallography Section
Ludwig-Maximilians-Universität München
Theresienstrasse 41, D-80333 München

julius.schneider@lrz.uni-muenchen.de

Bioinorganic materials have attracted increasing attention in recent years [1], not only because of their fundamental importance as inorganic materials produced by living organisms, but also because of their ingenious architectures at the milli-, micro- and nanometer scale levels rendering them highly interesting for biomimetic research and applications.

We studied the familiar internal shell or bone of the cuttlefish (Sepia Officinalis L.), which functions both as a skeletal structure and as a rigid buoyancy tank [2]. It consists of a complex hollow structure of calcium carbonate (aragonite polymorph) made up of a stack of lamellae separated by intricate structures of S-shaped supporting pillars/walls, much like the construction of a multi-story car park. The upper side is covered by a curved protective shell (0.5-2 mm thick), whereas the inner lamellae and the supporting walls have typical thicknesses of only 5-10 micrometers.

Preliminary X-ray powder diffraction [3] of the outer shell and the lamellae had shown that these structures consist of highly textured aragonite with occasional small inclusions of calcite. Rietveld analysis including an axially symmetric texture model (March-Dollase) indicated that the [001]-axis of the aragonite structure (space group Pmcn, cell dimensions: a=0.4967nm, b=0.7968nm, c= 0.5751nm) is almost fully oriented vertically with respect to the shell and to the lamellae surfaces. More detailed Debye-Scherrer ring patterns from Synchrotron image plate data support these findings, and in addition indicate, that even within the supporting pillar segments this [001]-texture is retained.

The present data thus suggest that the cuttlebone is nearly a „single crystal“ with respect to the [001]-axis, but a polycrystal with respect to the azimuthal orientation of the {100}-axes of the aragonite basal plane.

[1] St.Mann, *Biomineralization: Principles and Concepts in Bioinorganic Materials Chemistry,* Oxford University Press, New York, 2001
[2] J. D. Birchall, N. L. Thomas, J. Mat. Science **18** ,2081-2086 (1983)
[3] G.Brunauer, J.Schneider, I.Kaiser-Bischoff, W.W.Schmahl Workshop Deutsche Mineralogische Gesellschaft, München (7.-8. 7. 2005)

Effect of bleaching on chemical and structural changes of dental hard tissues

X. Wang[a], A. Klocke[b], B. Mihailova[a], R. Stosch[c], B. Güttler[c] and U. Bismayer[a]

[a]Mineralogisch-Petrographisches Institut , Universität Hamburg D-20146 Hamburg. [b]Department of Orthodontics, College of Dentistry, University Hospital Eppendorf, Hamburg, D-20251 Hamburg. [c]Physikalish-Technische Bundesanstalt, Bundesallee 100, d-38116 Braunschweig

xiaojie.wang@mineralogie.uni-hamburg.de

Bleaching or teeth whitening has become a very popular dental treatment procedure [1]. A brighter smile improves self image and confidence, and projects an aura of health to others. Modern bleaching systems based on peroxides are most effective in producing improvements in tooth appearance, removing both exterior (extrinsic) dental stains as well as interior (intrinsic) sources of discoloration within the tooth structures. The whitening efficiency of bleaching systems is produced through the chemical oxidation by peroxides [2].

There is a profound influence of bleaching procedures on the dental hard tissues. The resulting structural changes in enamel and dentin are not fully understood. Therefore, the goal of the present study is to investigate bleaching-induced chemical and structural changes of dental enamel using Infrared spectrometry (IR) and Raman micro-spectrometry.

[1] G. Burmahl. *AGD Impact*. **4**, 20-24 (1998).
[2] V. Haywood. *Quintessence Int.* **23**, 471-88 (1992).

Investigation of Fluorapatite (100) surface by GIXRD techniques under different stages of hydration.

Aparna Pareek [a], Uta Magdans[a], Hermann Gies[a], Xavier Torrelles[b], Jordi Rius[b]

[a]Institut f. Geologie, Mineralogie and Geophysik, Ruhr-Universität Bochum, [b]Inst. de Ciencia de Materials de Barcelona (CSIC)

In recent years, molecular scale studies of apatite structure and water interface have gained importance [1]. In this work we studied the structure of fluorapatite (100) surface under different stages of hydration with GIXRD. Measurement of specular and non-specular crystal truncation rods (CTR) provided information about the surface structure of mineral and sites of adsorption on atomic scale. CTRs obtained in case of fluorapatite surface in dry environment show large deviations in comparison to CTRs calculated from bulk structure, showing instability of the surface.
CTRs obtained from the surface in humid atmosphere show close resemblance to the calculated bulk CTRs that indicates stabilisation of surface in humid environment. In humid environment, a laterally ordered monolayer of water is formed at about 1.8 (± 0.1) Å above the surface. Four water molecules per unit cell paired by pm symmetry order periodically on the surface with Ca-O distances 2.25Å and 2.28Å providing a charge neutral surface.

Fig 1(a)

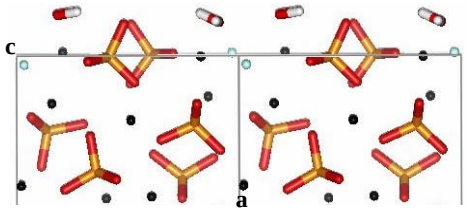


Fig 1(b)

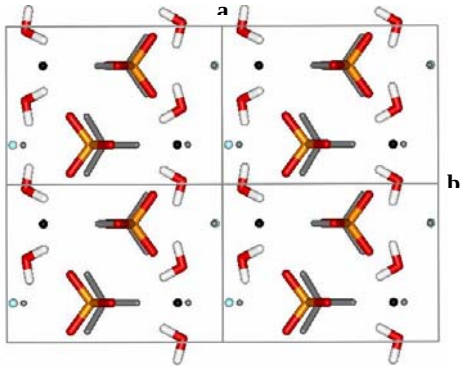


Fig.1 Water molecules in two pairs over the surface of fluorapatite. Calcium atoms (in dark), phosphates (tetrahedra) (a) vertical view (b) top surface view in comparison with bulk unit cell (in grey)

Periodic ordering of water molecules on mineral surface motivates to study the interaction of organic molecules, e.g. amino acids with mineral surface.

[1] C. Park, P. Fenter, Z. Zhang, L.Cheng, N.C. Sturchio, *Am. Mineralogist.* **89**, 1647-1654 (2004)

Recognition and imaging of defects by spatially resolved X-ray diffraction measurements on (Al,Ga)N/GaN/4H-SiC(0001) heterostructures for electronic devices

L. Kirste [1], S. Müller [1], R. Kiefer [1], R. Quay [1], K. Köhler [1] and N. Herres [2]

[1]Fraunhofer-Institut für Angewandte Festkörperphysik (IAF) Tullastrasse 72, D-79108 Freiburg, Germany
[2]Interstaatliche Hochschule für Technik Buchs NTB, Werdenbergstrasse 4, CH-9471 Buchs (SG), Switzerland

kirste@iaf.fhg.de

Structural defects and their impact on the performance of electronic devices are of permanent interest for crystal growers and device manufacturers. This is especially true for epitaxial (Al,Ga)N/GaN based high electron mobility transistor (HEMT) structures on 4H-SiC (0001) substrates. The defect structure of the (Al,Ga)N/GaN film results from defects:

- transferred into the film from the SiC substrate (micropipes, grain boundaries),
- originating from the interface between substrate and film (dislocations),
- introduced during the growth of the films (precipitates and stacking faults)
- caused or aggravated by wafer processing and thinning (curvature).

This work concentrates on the recognition and imaging of defects in (Al,Ga)N/GaN/4H-SiC(0001) heterostructures accomplished non-destructively by X-ray diffraction techniques.
Defect images using X-ray topography, X-ray diffraction mapping and polarising microscopy will be shown and compared with respect to the spatial resolution of the defect images and the speed of the measurements.

Long-ranging stresses in the heterostructure as detected by X-ray curvature measurements will be evaluated and discussed. Special attention will be paid to the imaging of typical defects in heterostructures for electronic devices prior and after final thinning of the wafer.

Gitterparameterbestimmung von auf kongruenten $LiNbO_3$-Substraten gewachsenen homoepitaktischen Zn:$LiNbO_3$-Schichten

J. Kräußlich[1], C. Dubs[2,3], A. Lorenz[3], H. Tünnermann[2]
[1] Institut für Optik und Quantenelektronik
[2] Institut für Angewandte Physik
Friedrich-Schiller-Universität Jena,
Max-Wien-Platz 1, 07743 Jena, Germany
[3] INNOVENT e.V.
Prüssingstr. 27B, 07745 Jena, Gemany
E-Mail: *juergen.kraeusslich@uni-jena.de*

Röntgendiffraktometrisch wurden die mittels LPE-Verfahren aus der Hochtemperaturlösung auf kongruenten $LiNbO_3$-Substraten im x-Schnitt epitaktisch gewachsenen Zink-substituierten $LiNbO_3$-Schichten untersucht um Angaben über Homogenität und Qualität zu gewinnen. Für die numerische Berechnung der inhärenten vom Zink-Dotierungsgehalt abhängigen Schichtspannung ist die Kenntnis der Gitterparameteränderung der gewachsenen Schicht in Bezug zum Substrat erforderlich. Für die Berechnung von Bedeutung sind sowohl die ´in plane´-Komponenten wie auch die Gitterparameteränderung senkrecht zur Oberfläche [1]. Aus mit asymmetrischen Reflexen röntgendiffraktometrisch aufgenommenen ´Reziprokel Space Maps´ können die dazu notwendigen experimentellen Daten gewonnen werden.

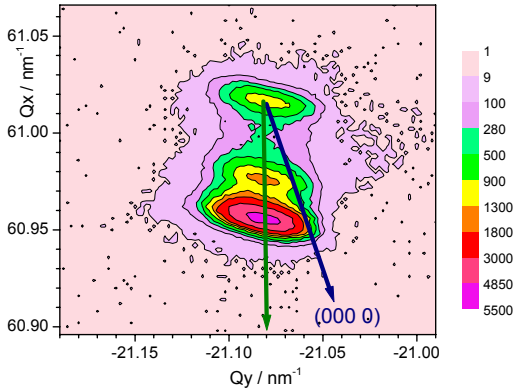


Fig. 1: *Röntgendiffraktometrisch mit dem asymmetrischen Reflex (5-41 0) aufgemommenes ´Reciprocal Space Mape´ einer Zink-substituierten stöchiometrischen $LiNbO_3$-Schicht auf kongruentem $LiNbO_3$-Substrat im x-Schnitt*

Es zeigt sich, dass die lateralen, senkrecht zu einander stehenden Spannungskomponenten innerhalb der Zn-dotierten Schicht unterschiedlich sind. Dies ist offensichtlich zurückzuführen auf die $LiNbO_3$ in x-Schnitt-Orientierung nicht gegeben lateralen Symmetrie.

[1] J. Kräußlich, A. Bauer, B. Wunderlich, K. Goetz
Materials Sience Forum **353-356**, 111-123 (2001).

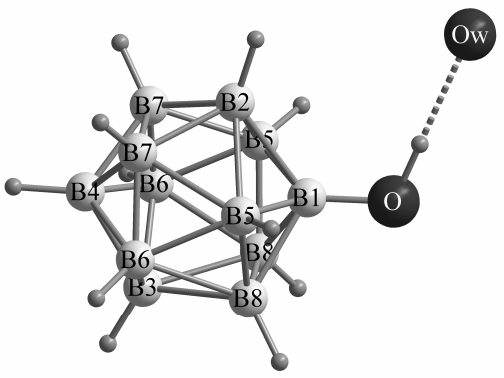
Diese Arbeit wurde gefördert durch die DFG im Rahmen des Schwerpunktprogramms 1157: „Integrierte elektrokeramische Funktionsstrukturen“, FKZ: RU 914 1/1

Structure of Dicesium Undecahydro-monohydroxo-*closo*-Dodecaborate-Monohydrate, $Cs_2[B_{12}H_{11}(OH)]\cdot H_2O$

Nguyen-Duc Van and Thomas Schleid*

Institut für Anorganische Chemie, Universität Stuttgart, Pfaffenwaldring 55, D-70569 Stuttgart

The synthesis of the $[B_{12}H_{11}(OH)]^{2-}$ anion has been reported in 1964 already [1], but crystallographic data for salt-like compounds with this species were not available so far. The title compound is readily synthesized by stirring $Cs_2[B_{12}H_{12}]$ [2] with hydrogen peroxide H_2O_2 (30% in aqueous solution) at room temperature for eight hours and colourless, needle-shaped single crystals are obtained by isothermal evaporation. $Cs_2[B_{12}H_{11}(OH)]\cdot H_2O$ crystallizes orthorhombically (a = 958.15(6), b = 1365.67(9), c = 1039.54(7) pm) in the space group *Ama*2 (no. 40) with Z = 4 as inversion twin. The X-ray crystal structure analysis at 100 K revealed that the cesium cations occupy three crystallographically different *Wyckoff* positions (2 × 4*a* + 1 × 4*b*), thus both 4*a* sites have to be half-occupied only. $(Cs1)^+$ and $(Cs2)^+$ (both in 4*a*) are tetrahedrally surrounded by four *quasi*-icosahedral boron cages each. The (Cs1)–H separations range from 302 to 316 pm (8×) and CN = 12 is completed by four oxygen atoms (d(Cs1)–O) = 303 pm, 2×; d(Cs1)–Ow) = 326 pm, 2×). A similar situation is realized for $(Cs2)^+$ with d(Cs2)–H) = 292 – 365 pm (10×) and d(Cs2)–Ow) = 315 pm (2×). $(Cs3)^+$ in 4*b*, however, is coordinated by five *quasi*-icosahedral boron cages arranged as trigonal bipyramid via hydrogen (d(Cs3)–H) = 304 – 349 pm, 11×) and an oxygen atom (d(Cs3)–O) = 347 pm) of the hydroxy group. Another oxygen atom originating from the water of hydration (Ow) at a distance of 318 pm completes the coordination sphere (CN = 13) of $(Cs3)^+$. The B–B bond distances within the *quasi*-icosahedral $[B_{12}H_{11}(OH)]^{2-}$ anion cover the common interval (173 – 184 pm), but clearly reflect the distortion resulting from the mono-hydroxylation (d(B–H) = 109 – 111 pm; d(B–O) = 129 pm). A strong hydrogen bridge is found between the oxygen atom at the boron cage (O) and the one of the water of hydration (Ow), see figure (d(O···Ow) = 297 pm).



[1] E. L. Muetterties, J. H. Balthis, Y. T. Chia, W. H. Knoth, H. C. Miller, *Inorg. Chem.* **3**, 444-451 (1964).
[2] I. Tiritiris, Th. Schleid, K. Müller, W. Preetz, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **626**, 323-325 (2000).

Einkristalle von LiB_{10}

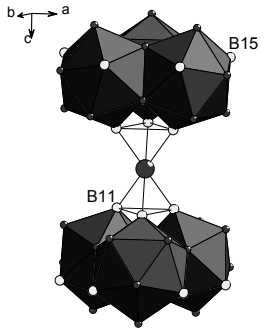
N. Vojteer, H. Hillebrecht

Albert-Ludwigs-Universität Freiburg, Institut für Anorganische und Analytische Chemie, Albertstr. 21, D-79100 Freiburg

harald.hillebrecht@ac.uni-freiburg.de

β-rhomboedrisches Bor ist die thermodynamisch stabilste Modifikation des Elementes Bor. Einige binäre borreiche Metallboride können als Intercalationsvarianten dieser Elementstruktur angesehen werden, z.B. das erst kürzlich einkristallin synthetisierte $MgB_{17,4}$ [1]. Mit Alkali- und Erdalkalimetallionen dotiertes β-rhomboedrisches Bor ist aufgrund der postulierten Supraleitfähigkeit hoch-interessant, insbesondere lithiumhaltiges Bor [2]. Dieses konnte bislang nur in Pulverform synthetisiert und charakterisiert werden [3].

Durch Umsetzung von Bor in Sn/Li-Schmelzen (1200 -1500 °C, h-BN-Tiegel, Ta-Ampullen) konnten nun dunkelrote Einkristalle der Verbindung LiB_{10} synthetisiert und eine Strukturverfeinerung von Einkristalldaten (RG $R\bar{3}m$, a = 11,010(2)Å, c = 24,185(4)Å, 1044 Reflexe, 113 Variable, $R_1(F) = 0{,}09$, $wR_2(I) = 0{,}23$) auf Basis des β-rhomboedrischen Bors durchgeführt werden. Vermutlich entsteht diese Verbindung durch Diffusion von Lithium-Atomen in das eingesetzte polykristalline Bor. Deshalb erhält man nur Einkristalle mäßiger Qualität, was auch die R-Werte der Strukturverfeinerung erklärt. Diese ergibt das aus dem β-rhomboedrischen Bor bekannte Borgerüst, jedoch fehlen aus elektronischen Gründen die interstitiellen Bor-Atome. Man findet vier partiell besetzte Lithiumlagen, die z. T. einigen der Magnesiumlagen im $MgB_{17,4}$ entsprechen und auch neue Positionen darstellen. Die Summenformel ergibt sich zu $LiB_{10,2}$, wodurch diese Verbindung die bisher metallreichste Variante des β-rhomboedrischen Bors darstellt. Die durch die Lithium-Atome zur Verfügung gestellten Elektronen werden vom Borgerüst in der Weise kompensiert, dass zwei Borlagen (B11, B15) partiell besetzt sind. Diese sind Bestandteil der B_{28}-Einheit, einem Polyeder aus drei kondensierten Ikosaedern, der viele B-B-Mehrzentrenbindungen enthält und nur im β-rhomboedrischen Bor vorkommt.



Die B_{28}-Einheit im LiB_{10}

[1] V. Adasch, K.-U. Hess, T. Ludwig, N. Vojteer, H. Hillebrecht, angenommen bei *J. Solid State Chem.* (2006).
[2] S. Gunji, H. Kamimura, *Phys. Rev. B*. **54**, 13665-73 (1996).
[3] M. Kobayashi, I. Higashi, H. Matsuda, K. Kimura, *J. Alloys Comp.* **221**, 120-124, (1995).

$Mg_{1.3}Si_{0.1}B_{12}$ und $Mg_{0.6}Li_{0.67}B_{12}$ - Ternäre Varianten der binären borreichen Boride α-AlB_{12} und MgB_{12}

T. Ludwig, N. Vojteer, H. Hillebrecht

Institut für Anorganische Chemie, Universität Freiburg, Albertstr. 21, 79104 Freiburg

harald.hillebrecht@ac.uni-freiburg.de

Einkristalle der binären borreichen Boride des Magnesiums MgB_7 [1], MgB_{12} [2] und MgB_{20} [2] entstehen durch Umsetzung der Elemente in einer Cu-Schmelze (ca. 1500°C, h-BN-Tiegel, Ta-Ampullen). Durch Variation der Zusammen-setzung der Schmelze wurden nun ternäre Varianten binärer borreicher Boride erhalten.

Bei Umsetzung von Bor in einer Mg/Si-Schmelze wurden schwarze Einkristalle erhalten. Die Einkristall-Strukturanalyse (RG $P4_32_12$, a = 10.3617(17)Å, c = 14.398(2)Å, 2150 Reflexe, 274 Variable, $R_1(F) = 0.038$, $wR_2(I) = 0.097$) zeigte, dass eine ternäre Variante mit der ungefähren Zusammensetzung $Mg_{1.3}Si_{0.1}B_{12}$ und der Struktur des α-AlB_{12} [3] vorliegt. Das Borgerüst wird aus B_{12}-Ikosaedern und B_{20}-Einheiten im Verhältnis 2:1 aufgebaut. Die Mg-Atome befinden sich bei partieller Besetzung auf 6 symmetrieunabhängigen Lagen, eine weitere der partiell besetzen Positionen ist aufgrund der Abstände offensichtlich der Si-Lage zuzuordnen. Die Summation der Besetzungsfaktoren führt auf die ungefähre Zusammensetzung $Mg_{18.3}Si_{1.4}B_{172}$, die auch durch WDX bestätigt wurde (Mg: 9.91%, Si: 0.83%, B: 89.27%, bzw. $Mg_{1.33}Si_{0.11}B_{12}$). Eine ähnliche Phase ($ScB_{19+x}Si_y$) wurde kürzlich im System Sc/Si/B beschrieben [4].

Analog wurden in einer Li/Mg-Schmelze unter diesen Bedingungen dunkelrote Einkristalle einer ternären Variante des MgB_{12} (RG Pnma, Z = 30, a = 16.7080(15)Å, b = 17.8036(14)Å, c=10.3175(9)Å, 4613 Reflexe, 483 Variable, $R_1(F) = 0.039$, $wR_2(I) = 0.086$) erhalten. Die Li-Positionen lassen sich anhand der kürzeren Li-B-Abstände zuordnen. Im Vergleich zu MgB_{12} sind 4 der 9 Positionen ebenfalls partiell mit Mg besetzt, auf 3 Positionen befindet sich Li statt Mg und 3 neue Positionen werden partiell mit Li besetzt. Das dreidimensionales Gerüst aus B_{12}-Ikosaedern und B_{21}-Einheiten im Verhältnis 2:1 ist analog zu MgB_{12}. Die B_{21}-Einheiten, die in MgB_{12} erstmals beobachtet wurden, bestehen aus zwei über eine gemeinsame Fläche verknüpften Ikosaedern, wobei einem der Ikosaeder eine Spitze fehlt und zusätzlich ein weiteres Boratom sich über einer der Kanten des Ikosaeders befindet. Bezogen auf die Elementarzelle ist die Zusammensetzung $Mg_{18}Li_{20}B_{360}$, die auch mit WDX bestätigt wurde (Mg:B = 1:22 bis 1:24). Damit sind die elektronischen Verhältnisse ähnlich wie in $MgB_{12} = Mg_{29.2}B_{360}$.

[1] V. Adasch, Dissertation, Universität Bayreuth, 2006.
[2] V. Adasch, K.-U. Hess, T. Ludwig, N. Vojteer, H. Hillebrecht, angenommen bei *J. Solid State Chem*.
[3] I. Higashi, T. Sakurai, T. Atoda *J. Solid State Chem.* 20 (1977) 67-77.
[4] T. Tanaka, A. Sato *J. Solid State Chem.* 160 (2001) 394-400.

Zwei Modifikationen von Cr_2IrB_2 mit tetrameren B_4-Einheiten

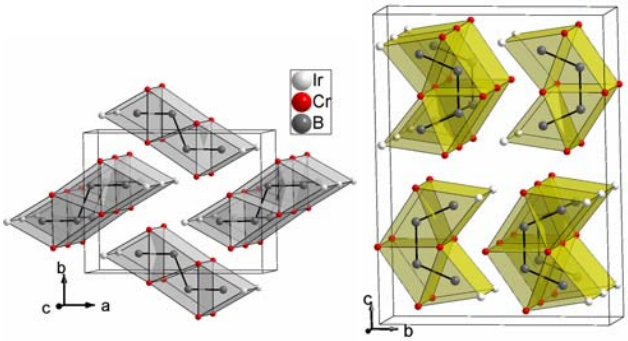
D. Kotzott, M. Ade, M. Robertson, H. Hillebrecht

Institut für Anorganische Chemie, Universität Freiburg, Albertstr. 21, 79104 Freiburg

harald.hillebrecht@ac.uni-freiburg.de

Bei der Untersuchung von τ-Boriden ($Cr_{23-x}Ir_xB_6$) im System Cr/Ir/B wurden von Cr_2IrB_2 zwei Modifikationen einkristallin hergestellt und charakterisiert. Die Synthese erfolgte aus den Elementen in Korundtiegeln unter Argon-Atmosphäre bei 1500-1700°C. Beide Modifikationen bilden metallische schwarzglänzende unregelmäßige Polyeder.

α-Cr_2IrB_2 (Pnnm, Z = 4, a = 9.195(4)Å, b = 7.095(2)Å, c = 3.006(1) Å) kristallisiert im Cr_2MoB_2-Typ [1] und wurde bereits von Rogl et al. [2] basierend auf Pulverdaten beschrieben. Hier sind trigonale BCr_6- und BCr_4Ir_2-Prismen über Rechteckflächen zu tetrameren Zick-Zack-Kettenfragmenten verknüpft. Über die gemeinsamen Dreiecksflächen erfolgt die Verknüpfung der Prismen in c-Richtung. Die Ir-Atome überkappen die freien Rechteckflächen. Das Kettenfragment ist ein Ausschnitt aus der Bor-Teilstruktur von CrB, wo Boratome lineare Zick-Zack-Ketten bilden.



Kristallstrukturen von α-Cr_2IrB_2 (links) und ß-Cr_2IrB_2 (rechts)

ß-Cr_2IrB_2 repräsentiert einen neuen Strukturtyp und kristallisiert orthorhombisch in der RG Cmcm (Z = 8, a = 2.9826(6) Å, b = 9.9409(16)Å, c = 13.247(3)Å). Auch hier sind die B-Atome durch Cr und Ir trigonal-prismatisch koordiniert und die Prismen über die Rechteckflächen zu tetrameren Einheiten verknüpft. Die Anordnung der Boratome entspricht einem Ausschnitt eines Sechsringes, wie er in den binären Boriden Cr_2B_3, Cr_3B_4 und CrB_2 [1] vorliegt. In Richtung der a-Achse sind die Prismen über die gemeinsamen Dreiecksflächen verbunden. Die Rechteckflächen werden durch Ir und Cr überkappt. Das cis-verknüpfte tetramere Kettenfragment wird nach unserer Kenntnis hier erstmals nachgewiesen.

[1] P. Villars, *Pearson's Handbook, Crystallographic Data for Intermetallic Phases*, ASM International, Materials Park, OH 44073, 1997.
[2] P. Rogl, H. Nowotny, *Rev. Chim. Miner.* 11(1974)547-555.

Einkristalluntersuchungen der τ-Boride $ÜM_{23-x}Ir_xB_{6+y}$ mit ÜM = Cr, Fe, Co, Ni

M. Ade, D. Kotzott, M. Robertson, H. Hillebrecht

Institut für Anorganische Chemie, Universität Freiburg, Albertstr. 21, 79104 Freiburg

harald.hillebrecht@ac.uni-freiburg.de

Die Substanzklasse der kubischen τ-Boride $M_{23-x}M'_xB_6$ umfasst über 50 Vertreter [1]. Diese wurden meist durch Pulvermethoden charakterisiert, so dass keine detaillierten Aussagen zum Substitutionsverhalten möglich sind. Durch Einkristalluntersuchungen der τ-Boride $ÜM_{23-x}Ir_xB_{6+y}$ mit ÜM = Cr, Fe, Co und Ni, die durch Umsetzung der Elemente erhalten wurden, waren Aussagen sowohl zur Verteilung der Metallatome als auch des Einbaus von B_4-Tetraedern, wie er erstmals bei τ-Boriden des Systems Ni/Al/B beobachtet wurde [2], möglich.

Im System Ni/Ir/B wurden erstmals τ-Boride erhalten, überraschenderweise nur Ir-reiche τ-Phasen mit erhöhtem Borgehalt. Bei geringerem Ir-Gehalt entstehen Mischkristalle vom Zementit-Typ ($Ni_{3-x}Ir_xB$). Die Metalllagen der τ-Boride zeigen neben Unterbesetzungen auch gemischte Ni/Ir-Besetzungen. Der Einbau von B_4-Tetraedern erklärt den erhöhten Borgehalt.

Mit Co als Übergangsmetall entstehen in Übereinstimmung mit den früheren Arbeiten [3] sowohl borarme ($Co_{17.2}Ir_{5.5}B_6$: 10.798(2)Å) als auch borreiche τ-Boride ($Co_{12.5}Ir_{8.7}B_{11.5}$: 10.937(1)Å). Einkristalluntersuchungen ergaben, dass jeweils ein komplexes Substitutionsmuster der Metallatome vorliegt. Außerdem wurde der Einbau von B_4-Tetraedern (max. 70%) nachgewiesen. Da bislang B_4-Tetraeder nur für τ-Boride mit Nickel als Hauptkomponente beobachtet wurden, sind die τ-Boride im System Co/Ir/B die ersten Ni-freien Verbindungen mit B_4-Tetraedern.

Im System Cr/Ir/B war die Existenz von τ-Boriden bereits mit Pulvermethoden nachgewiesen worden [3]. Unsere Einkristalluntersuchungen zeigten, dass entgegen den Angaben keine zusätzlichen Boratome aufgenommen werden. Dagegen ist das Substitutionsmuster der Metallpositionen komplex mit leichter Bevorzugung der 32h-Lage. Die 4a-Position ist nur partiell besetzt ($Cr_{12.6}Ir_{9.3}B_6$: 11.202(2)Å). Als borreicheres Nebenprodukt entstand Cr_2IrB_2 in zwei unterschiedlichen Modifikationen [4].

Auch für $Fe_{23-x}Ir_xB_6$ ergaben sich bei den Einkristalluntersuchungen keine Hinweise auf eine Erhöhung des Borgehaltes. Einkristalle wurden im Bereich von $7 < x < 13$ mit Gitterkonstanten von 10.956(3) bis 11.198(2)Å erhalten. Das Substitutionsmuster ist vergleichbar mit den analogen Cr-Phasen und erstreckt sich auf alle Metalllagen.

[1] P. Villars, *Pearson's Handbook, Crystallographic Data for Intermetallic Phases*, ASM International, Materials Park, OH 44073, 1997.
[2] H. Hillebrecht, M. Ade, *Angew. Chem.* 110 (1998) 981-983.; *Angew. Chem. Int. Ed.* 37 (1998) 935-938.
[3] P. Rogl, H. Nowotny, *Monatsh. Chem.*. 104 (1973) 1325-1332.
[4] D. Kotzott, M. Ade, M. Robertson, H. Hillebrecht, DGK 2006.

Sc_3FeC_4 – Eine Studie zur experimentellen Elektronendichte

Rolf-Dieter Hoffmann[a], Rainer Pöttgen[a], Benjamin Rohrmoser[b],Wolfgang Scherer[b]

a Institut für Anorganische und Analytische Chemie, Westfälische Wilhelms-Universität Münster, Corrensstrasse 30, 48149 Münster E-mail: pottgen@uni-muenster.de

b Institut für Physik, Universität Augsburg, Universitätsstrasse 2, 86159 Augsburg E-mail: wolfgang.scherer@physik.uni-augsburg.de

Sc_3FeC_4 wurde aus den Elementen durch Lichtbogenschmelzen und anschließendes Tempern in einer wassergekühlten Quarzampulle im Hochfrequenzofen synthetisiert. Die Kristallstruktur dieses Carbids wurde über Standard-Röntgen-Einkristallmethoden verfeinert [1, 2]. Sc_3FeC_4 kristallisiert mit der orthorhombischen Sc_3CoC_4-Struktur.

Anhand hochauflösender Röntgenbeugungsdaten konnte die Elektronendichte mit einem Multipolansatz entwickelt und analysiert werden. Die Topologie der Elektronendichte weist einen ausgeprägten Bindungspfad zwischen den benachbarten Kohlenstoffatomen der Sc_3FeC_4 Struktur auf. Die entsprechenden topologischen Parameter am bindungskritischen Punkt der C-C Bindung liegen zwischen den charakteristischen Werten für eine aliphatische C-C Einfach- bzw. Doppelbindung ($\rho(\mathbf{r})_c$ = 1.975 e/Å^{-3}; $\nabla^2\rho(\mathbf{r})_c$ = -15.5 e/Å^{-5}; ε = 0.17) in guter Übereinstimmung zur C-C Bindungslänge von 1.449(3) Å. Auch die Toplogie des Laplaceoperators bestätigt den Mehrfachbindungscharakter der C-C Bindung und weist die entsprechenden charakteristischen bindenden Ladungskonzentrationen in der Valenzschale der Kohlenstoffatome auf (Abb. 1).

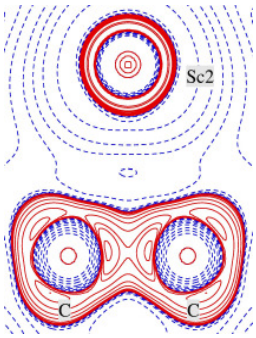


Abbildung 1. Konturdarstellung des Laplaceoperators, $\nabla^2\rho(\mathbf{r})_c$, in der Sc2,C,C Ebene. Negative/positive Werte sind jeweils mit durchgezogenen bzw. durchbrochenen Linien gekennzeichnet.

Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft im Rahmen des SPP 1178 *Experimentelle Elektronendichte* unterstützt.

[1] A. O. Tsokol', O. I. Bodak, E. P. Marusin, *Sov. Phys. Crystallogr.* **31** (1986) 466.
[2] R.-D. Hoffmann, R. Pöttgen, W. Jeitschko, *J. Solid State Chem.* **99** (1992) 134.

Die Kristallstruktur von $Sm_2[Si_4N_6C]$ und ihre Verwandtschaft mit $BaYb[Si_4N_7]$ und $Ho_2[Si_4N_6C]$

Christian Schmolke, Oliver Oeckler, Wolfgang Schnick

Department Chemie und Biochemie, LMU München, Butenandtstrasse 5–13 (Haus D), 81377 München
E-mail: wolfgang.schnick@cup.uni-muenchen.de

Die Verbindungen $BaYb[Si_4N_7]$ ($P6_3mc$, Nr. 186) [1] und $Ho_2[Si_4N_6C]$ ($P2_1/c$, Nr. 14) [2] enthalten sternförmige $[X^{[4]}(SiN_3^{[2]})_4]$-Einheiten (X = N, C) (Abb. 1). Diese Einheiten sind im Kristall zu Strängen verknüpft, die bei der ersten Verbindung alle gleich orientiert sind (Abb. 2), während bei letzterer die Stränge in unterschiedlichen Richtungen im Sinne eines „chemical twinning“ verwachsen sind.

Das neue Carbido-Nitrido-Silicat $Sm_2[Si_4N_6C]$ stellt formal eine Überstruktur von $BaYb[Si_4N_7]$ mit verdreifachter Zelle dar, die zusätzlichen Reflexe sind jedoch diffus verschmiert. Bei der Strukturverfeinerung erhält man ein Splitlagen-Modell in der klassengleichen Untergruppe $P6_3cm$ (Nr. 185) mit $a = 10.327(2)$ Å und $c = 9.989(2)$ Å. Es kann interpretiert werden, indem man ineinander gestellte Stränge in unterschiedlicher Richtung annimmt, wobei zwei Stränge in eine und ein weiterer in die entgegen gesetzte Richtung zeigen. Man kann das Strukturmodell in zwei Teilstrukturen zerlegen, wodurch sich eine Art Wabenmuster ergibt, bei dem ein Strang von sechs weiteren in entgegen gesetzter Richtung umgeben ist. Die beiden Teile können durch eine Spiegelung an (001) ineinander übergehen. Damit handelt es sich um eine Art Inversionsverzwillingung, bei der die Domänen kleiner als die Kohärenzlänge sind, so dass eine Superpositionsstruktur erhalten wird. Die Domänengrenzen führen zu diffuser Streuung. Die „Überstruktur” im Vergleich zu $BaYb[Si_4N_7]$ ergibt sich aus der Anordnung der Stränge zueinander. Diese Ausordnung ist nicht sehr langreichweitig, wodurch die Diffusität der Überstrukturreflexe zustande kommt.

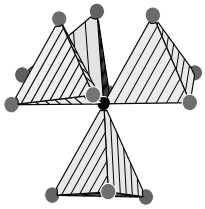


Abb. 1:
$[X^{[4]}(SiN_3^{[2]})_4]$ Einheit mit (X = N, C)

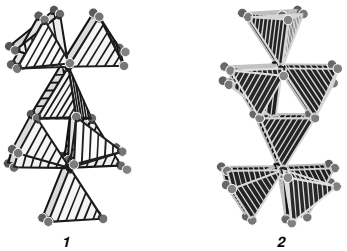


Abb. 2:
Stränge aus $[X^{[4]}(SiN_3^{[2]})_4]$ Einheiten (X = N, C)

[1] H. Huppertz, W. Schnick, *Angew. Chem.* **108**, 2115-2116, (1996); *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **35**, 1983-1984, (1996).
[2] H. A. Höppe, G. Kotzyba, R. Pöttgen, W. Schnick, *J. Mater. Chem.* **11**, 3300-3306, (2001).

Fluorite-Type Solid Solutions in the System Y-Ta-O-N: A Nitrogen-Rich Analogue to Yttria-Stabilized Zirconia (YSZ)

H. Schilling[a], H. Wolff[b], R. Dronskowski[b], and M. Lerch[a]

[a]Institut für Chemie, TU Berlin, Straße des 17. Juni 135, D-10623 Berlin
[b]Institut für Anorganische Chemie, RWTH Aachen, Landoldtweg 1, D-52056 Aachen

lerch@chem.tu-berlin.de

Fluorite-type phases in the system Y-Ta-O-N have been prepared by ammonolyis of Y-Ta-O precursors. Single phase samples were obtained with minimum Y contents of 15% of the cations. The observed composition domain is $Y_xTa_{1-x}(O,N)_y$; $0{,}15 \le x \le 0{,}5$; $1{,}8 \le x \le 1{,}9$.

X-ray powder patterns show unusual asymmetrical reflection profiles explained by DFT and MD methods. The anion vacancy concentration of some of these oxynitrides is similar to that of yttria-doped zirconia, commercially used as solid electrolyte in fuel cells. Hence, these compounds are interesting candidates for mixed oxygen-nitrogen superion conductors.

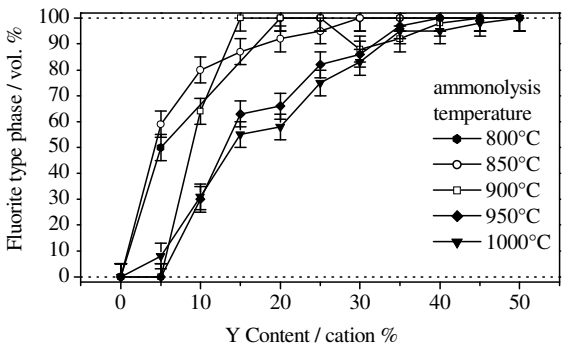


Fig. 1*: Quantitative phase analysis of samples in the system Y-Ta-O-N.*

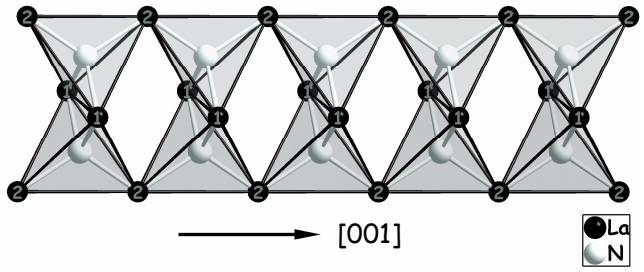
This work is supported by the DFG within the priority program 1136.

$La_4N_2S_3$: Lanthanum Nitride Sulfide with an Unprecedented Crystal Structure

Falk Lissner and Thomas Schleid*

Institut für Anorganische Chemie der Universität Stuttgart, Pfaffenwaldring 55, D-70569 Stuttgart

In the last decade, nitride chalcogenides of the lanthanides (and their halide derivatives) have been demonstrated to possess an extremely rich chemistry of formula and structure types [1]. For the nitride sulfides of lanthanum itself, however, only La_3NS_3 [2] was known so far. In this case, the oxidation of lanthanum powder with sulfur and cesium azide (CsN_3) in the presence of lanthanum tribromide ($LaBr_3$) yields the composition $La_4N_2S_3$ when appropriate molar ratios of the reactants are used. Additional cesium bromide (CsBr) as a flux secures fast reactions (7 d) at 900 °C in evacuated silica tubes as well as the formation of almost black single crystals. The orthorhombic crystal structure (*Pnnm*, Z = 2) was determined from single crystal X-ray diffraction data (a = 641.98(4), b = 1581.42(9), c = 409.87(3) pm). Two crystallographically different La^{3+} cations are present, La1 resides in sixfold coordination of two N^{3-} and four S^{2-} anions forming a trigonal prism and La2 is coordinated by two N^{3-} and five S^{2-} in the shape of a monocapped trigonal prism. However, the main feature of the crystal structure comprises N^{3-}-centred $(La^{3+})_4$ tetrahedra which arrange as pairs $[N_2La_6]^{12+}$ of two edge-shared $[NLa_4]^{9+}$ units first with a La1 pair as common edge. Their further interconnection as shown *below* occurs via four vertices (La2) to form double chains $^1_\infty\{[N_2(La1)_2(La2)_{4/2}]^{6+}\}$.



They get bundled along [001] like a hexagonal rod packing and are held together by two crystallographically different S^{2-} anions. The same features of linkage for $[NM_4]^{9+}$ tetrahedra are found in the nitride chloride β-Y_2NCl_3 [3] and the nitride sulfide halides $M_6N_3S_4X$ (M = La – Nd; X = Cl, Br) [4].

[1] Th. Schleid, *Eur. J. Solid State Inorg. Chem.* **33**, 227-240 (1999); *Mater. Sci. Forum* **315-315**, 163-168 (1999).
[2] F. Lissner, Th. Schleid, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **619**, 1771-1776 (1993); F. Lissner, M. Meyer, R. K. Kremer, Th. Schleid, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, in Vorbereitung.
[3] H.-J. Meyer, N. L. Jones, J. D. Corbett, *Inorg. Chem.* **28**, 2635-2637 (1989).
[4] F. Lissner, M. Meyer, Th. Schleid, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **622**, 275-282 (1996); F. Lissner, Th. Schleid, *Z. Naturforsch.* **57 b**, 1079-1084 (2002).

$Sm_2(CN_2)_3$ and $Dy_2(CN_2)_3$: The first rare earth carbodiimides with trivalent cations

M. Neukirch, S. Tragl, H.-J. Meyer

Institut für Anorganische Chemie, Eberhard Karls Universität, Auf der Morgenstelle 18, 72076 Tübingen

juergen.meyer@uni-tuebingen.de

After the successfull synthesis of rare earth cyanamide halides like *RE*Cl(CN_2)[1] and rare earth cyanamide oxides like $RE_2O_2(CN_2)$[2, 3] and $RE_2O(CN_2)$[4], we found examples of the missing, quasi-binary $RE_2(CN_2)_3$ compounds.

Single crystals of the title compounds were produced by solid state metathesis reactions of a stoichiometric mixture of rare earth chlorides and lithium cyanamide, using a KCl/LiCl flux, in evacuated silica ampules.

The compounds were characterised by single crystal X-ray diffraction and IR-spectroscopy. $Sm_2(CN_2)_3$ crystallises monoclinic (*C*2/*m*, No. 12) with cell parameters a = 1453.4(2) pm, b = 388.80(8) pm, c = 526.91(9) pm, β = 95.96(2) ° and V = 296.1(6)·10^6 pm^3. $Dy_2(CN_2)_3$, crystallises isotypic with cell parameters a= 1425.9(3) pm, b = 378.57(7) pm, c = 521.81(9) pm, β = 95.6(2) ° and V = 280.3(6)·10^6 pm^3.

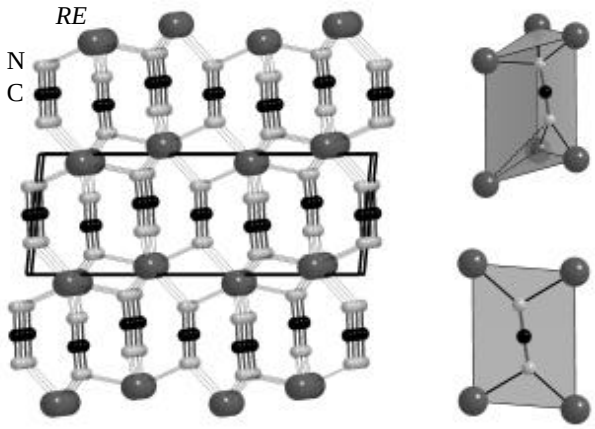


Figure 1: Crystal structure of $RE_2(CN_2)_3$. Perspective view along the b-axis (left); Two different environments for CN_2^{2-} ions (right)

Structures of the title compounds contain layers of RE^{3+} ions, alternating with layers of CN_2^{2-} ions. 2/3 of the anions are found in a trigonal-prismatic surrounding of RE^{3+} ions. 1/3 of the anions is surrounded by four RE^{3+} ions forming a planar environment.

[1] Srinivasan, R., Glaser, J., Tragl, S.Meyer, H.-J., Z. Anorg. Allg. Chem. **631,** 479-483 (2005).
[2] Hashimoto, Y., Takahashi, M., Kikkawa, S.Kanamaru, F., J. Solid State Chem. **114,** 592-594 (1995).
[3] Hashimoto, Y., Takahashi, M., Kikkawa, S.Kanamaru, F., Chem. Letters **10,** 1963-1966 (1994).
[4] Srinivasan, R., Tragl, S.Meyer, H.-J., Z. Anorg. Allg. Chem. **631,** 719-722 (2005).

Tetranitratoaurate M[Au(NO$_3$)$_4$] (M = K, Ag, NO$_2$, Rb, NH$_4$, Cs)

F. Gerlach, O. Büchner und M. S. Wickleder*

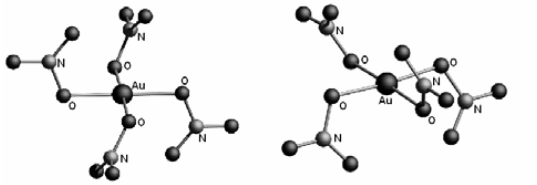
Institut für Reine und Angewandte Chemie, Universität D-26111 Oldenburg.

mathias.wickleder@uni-oldenburg.de

Erstmals charakterisierte *Schottländer* 1883 ein Nitrat des Goldes, dem er die Zusammensetzung „HNO$_3$·Au(NO$_3$)$_3$·2(KNO$_3$)“ zuschrieb[1]. Weitere Untersuchungen von *Garner* und *Wallwork* führten 1972 zu der bislang einzigen Kristallstruktur eines Alkalimetalltetranitratoaurates mit der Summenformel K[Au(NO$_3$)$_4$][2]. Im Rahmen unserer eigenen Arbeiten wurden umfassende Strukturuntersuchungen an Tetranitratoauraten der Zusammensetzung M[Au(NO$_3$)$_4$] (M = K, Ag, NO$_2$, Rb, NH$_4$, Cs) durchgeführt [3,4].

Mit M = K, Ag, NO$_2$ kristallisieren die Nitrate monoklin mit der Raumgruppe $P2_1/n$. Wird das Nitryl-Kation als Kugelteilchen betrachtet, ist die Nitrylverbindung bezüglich der Atomlagen isotyp zur Kalium- und Silberverbindung. Dem gegenüber kristallisieren M[Au(NO$_3$)$_4$] (M = NH$_4$, Rb) triklin mit der Raumgruppe $P\bar{1}$.

Bei der Bestimmung der Kristallstruktur von Cs[Au(NO$_3$)$_4$] ($C2/c$; Z = 32; a = 5894,2(2) pm; b = 1560,10(4) pm; c = 924,15(3) pm; β = 98,466(4)°) wurde festgestellt, dass diese Verbindung nicht isotyp zu den bisher untersuchten Tetranitratoauraten ist. Interessanter Weise lässt sich hier erstmals eine zweite Konformation des [Au(NO$_3$)$_4$]$^-$-Ions finden (in der Abbildung rechts).



Zwei unterschiedliche Konformationen des [Au(NO$_3$)$_4$]$^-$-Ions.

In den bisher untersuchten Tetranitratoauraten nehmen auf gegenüberliegenden Seiten der [AuO$_4$]-Einheit befindliche Nitratgruppen eine *trans*-Stellung bezüglich der [AuO$_4$]-Ebene ein. Neben derartigen [Au(NO$_3$)$_4$]$^-$-Einheiten werden in Cs[Au(NO$_3$)$_4$] aber auch [Au(NO$_3$)$_4$]$^-$-Einheiten mit einer *cis*-Stellung der Nitratgruppen bezüglich dieser Ebene beobachtet. Das thermische Verhalten der Tetranitratoaurate wurde mit Hilfe von DTA/TG-Messungen untersucht.

[1] P. Schottländer, *Liebigs Ann.* , **1883**, 217, 312.
[2] C.D. Garner, S.C. Wallwork, *J. Chem. Soc. A*, **1970**, 3092.
[3] O. Büchner, *Diplomarbeit*, Universität zu Köln, **2003**, unveröffentlicht.
[4] F. Gerlach, M. S. Wickleder, unveröffentlicht; O. Büchner, *Dissertation,* Carl von Ossietzky Universität Oldenburg, **2005**.

Synthese und Kristallstrukturen zweikerniger Chrom(II)-Komplexe des Typs M$_4$[Cr$_2$(CO$_3$)$_4$(H$_2$O)$_2$] · n H$_2$O mit M = K, Rb

T. Bongardt, A. Adam

INSTITUT FÜR ANORG. UND ANALYT. CHEMIE, TU CLAUSTHAL

arnold.adam@tu-clausthal.de

Zur Darstellung der Verbindungen werden jeweils Mischungen der entsprechenden Alkalimetallcarbonate und -hydrogencarbonate bei Raumtemperatur unter Inertbedingungen in Wasser gelöst und mit Chrom(II)-acetat versetzt. In den orange-braunen Lösungen bilden sich nach einigen Wochen orange bzw. braune Kristalle der Titelverbindungen.

K$_4$[Cr$_2$(CO$_3$)$_4$(H$_2$O)$_2$] · 2 H$_2$O kristallisiert monoklin in der Raumgruppe $P\,2_1/c$ (Nr. 14) mit den Gitterparametern a = 689,3(1) pm, b = 1536,8(3) pm, c = 757,5(2) pm, β = 107,80(2)° und V_{EZ} = 764,0(3) · 10^6 pm^3.

Rb$_4$[Cr$_2$(CO$_3$)$_4$(H$_2$O)$_2$] · 8 H$_2$O kristallisiert ebenfalls monoklin in der Raumgruppe $P\,2_1/n$ (Nr. 14) mit den Gitterparametern a = 710,1(1) pm, b = 2260,3(3) pm, c = 774,8(1) pm, β = 111,26(1)° und V_{EZ} = 1159,0(2) · 10^6 pm^3.

Im inversionssymmetrischen Komplex-Molekül werden zwei Chrom-Atome über vier Carbonatgruppen in Form eines „paddlewheels“ verbrückt. Chrom wird somit oktaedrisch von vier Carbonat-Sauerstoffen sowie von Chrom und dazu in *trans*-Stellung von einem Wasser-Molekül umgeben.

Die Cr–Cr-Bindungen sind in der Kalium-Verbindung mit 214,1(3) pm und der Rubidium-Verbindung mit 224,8(2) pm sehr kurz. Bei den bisher bekannten Strukturen mit Cr–Cr-Bindungen und axialen Liganden liegen die Abstände zwischen 217 pm und 254 pm [1].

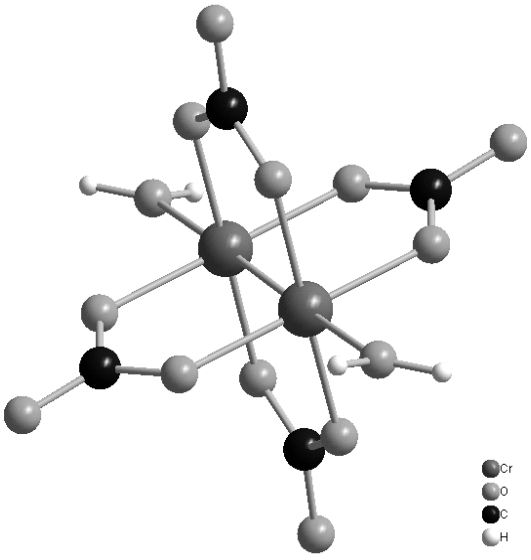


Abb. Struktur des [Cr$_2$(CO$_3$)$_4$(H$_2$O)$_2$]$^{4-}$ Koordinationspolyeders

[1] F.A. Cotton, C.A. Murillo, R.A. Walton, Multiple Bonds Between Metal Atoms, 3rd Edition, Springer, New York (2005)

Stabilisierung des Monomethylcarbonat-Ions in [Cs(18-Krone-6)(CH_3CO_3)]

A. Jonušaite, A. Adam

INSTITUT FÜR ANORG. UND ANALYT. CHEMIE, TU CLAUSTHAL

arnold.adam@tu-clausthal.de

Die Monoalkylcarbonate M[O_2COR] mit M = Li – Cs und R = CH_3, C_2H_5 wurden bereits von *Behrendt, Gattow* und *Dräger* [1] durch Umsetzung von CO_2 mit den entsprechenden Alkoholaten dargestellt, jedoch nicht strukturanalytisch untersucht. Ein anderer Syntheseweg, der auf der Umsetzung von Dimethylcarbonat mit Kaliumhydroxid in Methanol beruht, führte zu einkristallinen Monomethylcarbonaten [2, 3].

Interessant war die Frage, ob sich das Monomethylcarbonat - Ion auch in Anwesenheit *‚großer Kationen'* wie z. B. $[M^I(18\text{-Krone-6})]^+$ stabilisieren lässt und welche Strukturen gebildet werden.

Die Darstellung der Titelverbindung gelingt durch die Reaktion von $CsOCH_3$ mit 18-Krone-6 unter Kohlendioxid – Atmosphäre. Der Komplex bildet farblose, nadelförmige Kristalle. Die Strukturlösung erfolgte in der Raumgruppe $P\,2_1/n$ (Nr. 14) mit den Gitterparametern a = 12,14(3) Å, b = 8,61(1) Å, c = 17,98(4) Å, β = 91,17(2)° und V_{EZ} = 1879,3(7) Å^3.

In der Struktur werden jeweils zwei [Cs(18-Krone-6)] - Einheiten über zwei Monomethylcarbonat - Liganden jeweils zweifach verbrückt. Die Monomethylcarbonat - Ionen sind so zweizähnige Chelat - Liganden für beide Cs - Atome. Auf diese Weise wird Cäsium vierfach von den zwei Monomethylcarbonat - Liganden sowie sechsfach durch sechs Sauerstoffatome des Kronenethers koordiniert.

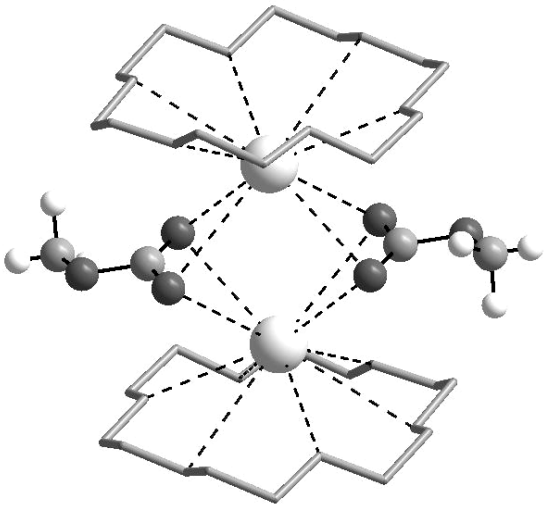


Abb. Umgebung von Cs in der Kristallstruktur von [Cs(18-Krone-6)(CH_3CO_3)]

[1] W. Behrendt, G. Gattow, M. Dräger, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **397**, 237–246 (1973).
[2] A. Adam, V. Cirpus, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **620**, 1702–1706 (1994).
[3] A. Adam, Habilitationsschrift, Köln (1994).

Zwei Hydroacetate der Seltenerdmetalle

Sonia Gomez Torres, Gerd Meyer

Institut für Anorganische Chemie, Universität zu Köln, Greinstraße 6, 50939 Köln

Durch direkte Umsetzung der Seltenerdmetalle mit Essigsäure konnten die „Hydroacetate" von Praseodym und Neodym, $[SE(CH_3COO)_3(CH_3COOH)_2]\cdot(CH_3COOH)_2$, hergestellt werden. Hierbei erfüllt die Essigsäure drei Funktionen: sie ist Oxidationsmittel, Lösungsmittel und Ligand zugleich. Dabei kann die Essigsäure nicht nur als Kristall-Essigsäure fungieren, sondern neben den Acetationen als Ligand an das Zentralteilchen koordinieren.

Die Darstellung der Hydroacetate unter Schutzgasatmosphäre erfolgt analog: Das jeweilige Seltenerdmetall wurde mit Essigsäure (ca. 1:10) in einer Duranglasampulle unter einem kontrollierten Temperaturprogramm (130°C, 336 h) miteinander umgesetzt. In beiden Fällen erhält man feine Kristallnadeln ─ beim Praseodymhydroacetat gelbe und beim Neodymhydroacetat rote.

Praseodymhydroacetat $H_4Pr(OAc)_7$ kristallisiert in der triklinen Raumgruppe P-1 mit a = 888,6(1), b = 1133,7(1), c = 1190,3(1) pm; α = 97,03(1)°, β = 97,30(1)°, γ = 109,46(1)°; Z = 2; R_1 = 0,0730, wR_2 = 0,0627, Neodymhydroacetat $H_4Nd(OAc)_7$ mit a = 886,68(1), b = 1133,41(1), c = 1188,17(1) pm; α = 97,07(1)°, β = 97,16(1)°, γ = 109,23(1)°; Z = 4; R_1 = 0,0370, wR_2 = 0,0692.

Die Kristallstrukturen sind isotyp. Sie ist aufgebaut aus Schichten mit unendlichen Ketten, wobei die Lücken zwischen den Schichten durch „freie" Essigsäuremoleküle aufgefüllt sind (Abb. 1). Die Struktur enthält sowohl dreizähnig-verbrückende (tridentate-bridging) Liganden als auch die einzähnige (unidentate) und die zweizähnig-chelatisierende (bidentate-chelating) Koordination, wobei die einzähnige Koordination ausschließlich von Essigsäuremolekülen ausgeführt wird.

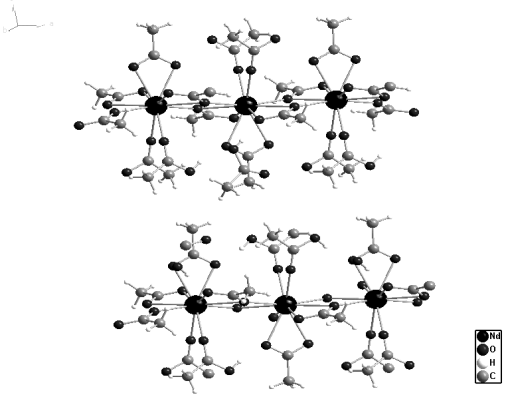


***Abb. 1**: Kristallstruktur von $H_4Nd(OAc)_7$.*

[1] Ouchi A., Suzuki Y., Ohki Y., Koizumi Y., *Coord. Chem. Rev.* **92** (1988) 29.

Structural investigations and thermal behaviour of $(H_3O^+)[Cr(C_2O_4)_2]^-\cdot 2H_2O$

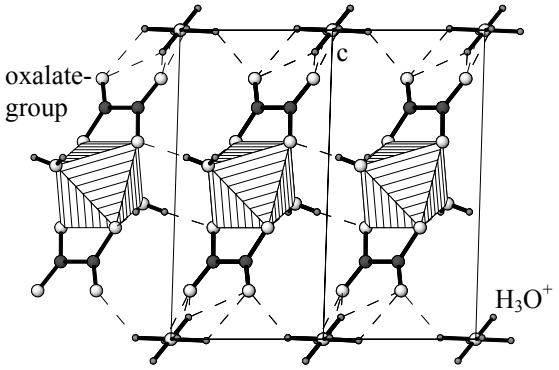
V. Kahlenberg[a], W. Wertl[a], A. Kremenovic[b], A. Schwärzler[c] and H. Schottenberger[c]

[a]Institute of Mineralogy and Petrography, University of Innsbruck, Innrain 52, A-6020 Innsbruck, Austria
[b]Faculty of Mining and Geology, Department of Crystallography, University of Belgrade, 11000 Belgrade, Serbia and Montenegro
[c]Institute of General, Inorganic and Theoretical Chemistry, University of Innsbruck, Innrain 52, A-6020 Innsbruck, Austria

volker.kahlenberg@uibk.ac.at

In the course of a recent investigation on the chemistry of chromium oxalates single crystals of the title compound hydronium dioxalatochromate(III) dihydrate have been obtained from an aqueous solution of oxalic acid and ammonium dichromate. A pale violet crystal of good optical quality was used for the structure determination at ambient conditions on a Stoe IPDS-2 single crystal diffractometer. The basic crystallographic data are as follows: monoclinic, space group *C*2/*m*, a=6.597(2)Å, b=7.301(2)Å, c=9.984(3)Å, β=92.33(2)°, V=480.5(2)Å^3. The structure was solved by direct methods and refined (using anisotropic displacement parameters for all non-hydrogen atoms) to a final residual of R1=0.034 for 503 independent observed reflections (I>2σ(I)).

The structure is built up from alternating layers parallel to (001) containing $(H_3O)^+$ ions or $CrO_4(H_2O)_2$ octahedra, respectively. The corners of the octahedra consist of four O atoms from two oxalate groups and two additional water molecules. The hydronium cations (occupying Wyckoff-site 2*a*) are disordered among two possible orientations. They provide linkage between different octahedral layers by hydrogen bridging. The water molecules in turn form hydrogen bridges with adjacent octahedra within the same layer. The Figure shows a projection of the structure along [110].



From a structural point of view $(H_3O^+)[Cr(C_2O_4)_2]^-\cdot 2H_2O$ is closely related to $Rb^+[Cr(C_2O_4)_2]^-\cdot 2H_2O$ [1].

According to DTA/TG experiments the present compound shows several thermal effects in the range between RT and 900°C. The thermal behaviour and decomposition characteristic will be discussed in detail.

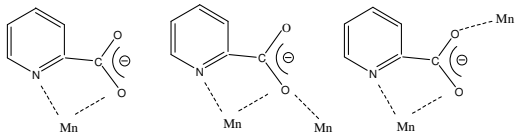
[1] U. Kolitsch, Acta Crystallogr. C60, m129-m133 (2004).

$[Mn(II)\text{-}(C_6NO_2H_4)_{4/2}]_\infty$ – Eine Verbindung mit dimeren Mn(II) Mn(II) Einheiten

Nazife Cesur, Gerd Meyer

Institut fuer Anorganische Chemie, Universität zu Köln, Greinstraße 6, 50939 Köln

Die Picolinsäure zeichnet sich sowohl durch Sauerstoff- als auch Stickstoff-Ligator-Atome aus. Dieser Ligand bietet für Mn(II) drei Koordinationsstellen, eine am Stickstoff- und zwei an den Carboxylsauerstoff-Atomen. Er kann somit sowohl als zweizähnig-verbrückender [1] (a) als auch als dreizähnig-verbrückender Ligand [2] (b,c) an Mn^{2+} koordinieren.



(a) (b) (c)

Bei der Reaktion von Mangan(II)-bromid mit Picolinsäure, Benzoesäure und Kaliumhydroxid in Ethanol im Verhältnis 1:1:1:2 erhält man Kristalle der Zusammensetzung $[Mn(II)\text{-}(C_6NO_2H_4)_{4/2}]_\infty$. Diese kristallisieren monoklin-primitiv in der Raumgruppe $P2_1/c$ (No. 14). In der Kristallstruktur ist das Zentralatom verzerrt oktaedrisch von vier Picolinsäure-Einheiten umgeben. Dabei koordinieren von den vier Picolinsäure-Liganden zwei über Stickstoff und Sauerstoff, die anderen beiden nur über Sauerstoff an das Zentralatom.

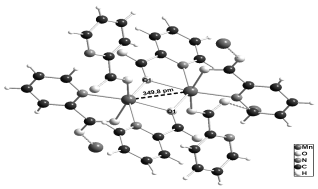


Abb. 1: *Koordinationssphäre von* Mn^{2+}

Über den Carboxylsauerstoff O1 werden zwei Metallzentren miteinander verknüpft (Mn···Mn 349,8 pm), welche somit kantenverknüpfte Oktaeder-Dimere ausbilden.

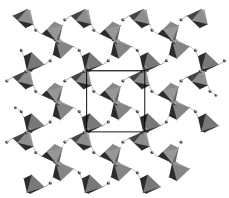


Abb. 2: *Verknüpfungsmuster der kantenverknüpften Oktaeder*

[1] Libby, E., Webb, J., *Inorg. Chem.* **28** (1989) 4037-4040.
[2] Milios, C.J., Raptopoulou, P., *Inorg. Chem.Commun.* **6** (2003) 1056.

Kristallstruktur der Amidosulfate $M(NH_2SO_3)_2{\cdot}2H_2O$ (M = Cd^{2+}, Cu^{2+}) und $Cd(NH_2SO_3)_2$

E. Irran

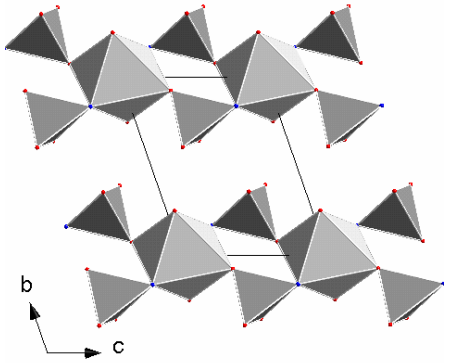
Institut für Chemie der Technischen Universität Berlin, Straße des 17. Juni 135, D-10623 Berlin

elisabeth.irran@chem.tu-berlin.de

Von den Amidosulfaten mit zweiwertigen Kationen kennt man bisher nur die Kristallstrukturen von $BaNH_2SO_3$ [1] und von $M(NH_2SO_3)_2{\cdot}4H_2O$ (M = Ca, Mn, Ni) [2].

Die Amidosulfate von Cd bzw. Cu wurden durch Auflösen der Carbonate $CdCO_3$ bzw. $Cu_3(CO_3)_2(OH)_2$ und Amidoschwefelsäure in H_2O unter CO_2-Gasentwicklung hergestellt. Durch Verdunsten aus wässriger Lösung wurden die Dihydrate von Cd- bzw. Cu-Amidosulfat als kristalline Pulver gewonnen. Die Strukturbestimmung erfolgte aus Pulver-Beugungsdaten mittels Direkter Methoden und Rietveld-Verfeinerungen.

$Cd(NH_2SO_3)_2{\cdot}2H_2O$ kristallisiert triklin ($P\bar{1}$ (Nr. 2), a = 549.29(2), b = 717.42(2), c = 548.34(1) pm, α = 103.477(2), β = 94.968(2), γ = 102.550(2)°). Die Struktur besteht aus CdO_4N_2-Oktaedern die mit zwei weiteren über je zwei SO_3NH_2-Tetraedern verknüpft sind, wodurch sich unendliche Ketten entlang [001] ergeben. Diese Ketten sind nur über Wasserstoffbrücken miteinander verbunden. $Cu(NH_2SO_3)_2{\cdot}2H_2O$ (siehe Abb.) ist isotyp (a = 541.68(1), b = 702.45(2), c = 537.34 (1) pm, α = 106.833(1), β = 97.718(1), γ = 101.367(1)°), das CuO_4N_2-Oktaeder zeigt aber eine starke Jahn-Teller-Verzerrung.



Bereits bei Raumtemperatur gibt $Cd(NH_2SO_3)_2{\cdot}2H_2O$ das Kristallwasser vollständig ab, und es bildet sich pulverförmiges $Cd(NH_2SO_3)_2$ ($P2_12_12_1$ (Nr. 19), a = 1361.01(1), b = 695.399(7), c = 692.975(7) pm). Senkrecht auf die pseudotetragonale [100]-Achse bilden sich Schichten aus schachbrettartig angeordneten eckenverknüpften CdO_4N_2-Oktaedern und SO_3NH_2-Tetraedern. Diese Schichten sind über je zwei Oktaeder verknüpfende Tetraeder zu einem dreidimensionalen Gerüst verbunden.

[1] R. Manickkavachagam, R.K. Rajaram, K.S. Chandrasekaran, *Current Science* **52**, 420-421 (1983).

[2] P. Angerer, E. Tillmanns, M. Wildner, *Croatica Chemica Acta* **72**, 295-310 (1999).

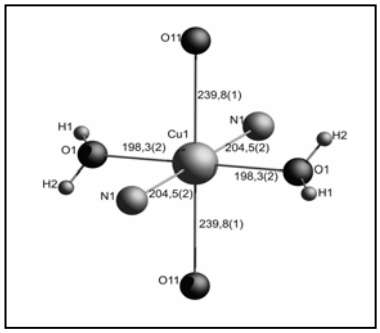
Synthese, Kristallstruktur und thermischer Abbau von $[Cu(H_2O)_2((NH_2)C_6H_4(SO_3))_2]{\cdot}2\ H_2O$

A. Mietrach, I. Parchmann[1] und M. S. Wickleder *

Institut für Reine und Angewandte Chemie, Universität D-26111 Oldenburg.

mathias.wickleder@uni-oldenburg.de

Salze geeigneter komplexer organischer Anionen mit unterschiedlichen Metallkationen haben seit einiger Zeit erhebliche Aufmerksamkeit als poröse Materialien erregt [2]. Im Zuge unserer Untersuchungen zum Aufbau poröser Systeme mit dem Sulfanilatanion, haben wir nun bei der Umsetzung von Kupferoxid mit Sulfanilsäure grüne, würfelförmige Einkristalle der Verbindung $[Cu(H_2O)_2((NH_2)C_6H_4(SO_3))_2]{\cdot}2\ H_2O$ (I) erhalten [3].



Koordination des Cu^{2+}-Ions in der Kristallstruktur von (I).

In (I) sind die Cu^{2+}-Ionen verzerrt oktaedrisch (Jahn-Teller-Effekt) von zwei Wassermolekülen, zwei Stickstoff- und in größerem Abstand zwei Sauerstoff-Atomen, die zu je zwei $(NH_2)C_6H_4(SO_3)^-$ Gruppen gehören, koordiniert.

In der Kristallstruktur der monoklinen Verbindung ($P2_1/n$; Z = 2; a = 739,10(5) pm; b = 1732,3(1) pm; c = 758,10(6) pm; β = 116,856(7)°) wechseln sich Schichten bestehend aus Phenylringen mit Schichten anorganischer $[CuN_2O_4]$ Einheiten ab.

Der thermische Abbau lässt erkennen, dass sowohl das Kristallwasser als auch das am Kupfer koordinierte Wasser in einem Schritt abgegeben werden. Die Rehydratation ist möglich und führt zu einer Verbindung, die in gleicher Weise wie die Ausgangsverbindung entwässert werden kann. Weitere Untersuchungen müssen nun zeigen, ob die rehydratatisierte Form eine ähnliche Kristallstruktur wie die Ursprungsverbindung hat und man von einer topotaktischen Dehydratatisierung sprechen kann.

[1] Diese Arbeit ist Teil eines Projektes, bei dem versucht wird, die Ideen und Konzepte der „porösen Materialien“ in den Chemieunterricht einzubinden.

[2] S. Neeraj, M.L. Noy; C.N.R. Rao, A.K. Cheetham, *Solid State Sciences*. **4**, 1231-1236 (2002).

[3] A. Mietrach, M. Wickleder, *unpublished;* B.J. Gunderman, P.J. Squattrito, S.N. Dubey, *Acta Crystallogr.* **52**, 1131 (1996).

Oligomere Bausteine beim Aufbau von Koordinationspolymeren der Lanthanoide mit Pyrazol

K. Müller-Buschbaum und C.C. Quitmann

Institut für Anorganische Chemie, Universität zu Köln
Greinstr. 6, 50939 Köln

Klaus.Mueller-Buschbaum@uni-koeln.de

Pyrazol kann in Form einer Schmelze solvensfrei Selten-Erd-Metalle zu Pyrazolaten oxidieren. Gleichzeitig wird Wasserstoff frei. Abhängig von der Reaktionstemperatur bilden sich zunächst pyrazolreiche Monomere der Formel $[Ln^{II/III}(Pz)_{2\text{-}3}(PzH)_4]$ [1], Pz^- = Pyrazolat-Anion, PzH = Pyrazol. Bei höheren Temperaturen werden eindimensional polymere Strukturen aufgebaut, die wie in $^1_\infty[Ln^{III}(Pz)_3(PzH)_3]$ [1] nur Ln-N-σ-Koordinationen aufweisen oder wie in $^1_\infty[Ln^{II}(Pz)_2(PzH)_2]$ [2] auch Ln-(C,N)-π-Bindungen zum Aufbau der Kettenstrukturen heranziehen. Nunmehr gelang das Abfangen erster oligomerer Bausteine der Polymerisation wie $[Nd_3(Pz)_9(PzH)_2]$ und $[Gd_2(Pz)_6(PzH)_4]$ [3] als Bulkprodukte, die auch in Form von Einkristallen untersucht werden konnten. Mittels Kombination von Einkristallstrukturanalyse, Pulverdiffraktometrie, simultaner DTA/TG und Massenspektroskopie konnte gezeigt werden, dass sich durch Kondensation unter Abspaltung von Pyrazolmolekülen zunächst Dimere und dann zyklische, trimere Einheiten bilden, bevor es zum Aufbau polymerer Ketten kommt. Freigewordene Koordinationsstellen können von Ln-(C,N)-π- und Ln-N-σ-Koordinationen besetzt werden. Dichten und C.N. nehmen bei der Kondensation stetig zu.

Es konnte somit ein Beitrag zur mechanistischen Klärung der Bildung von Ln-N-Koordinationspolymeren angefangen von monomeren Molekülen geleistet werden.

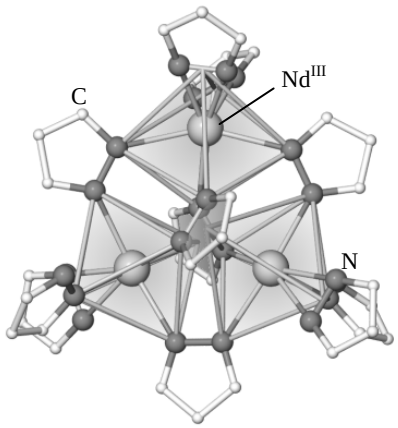


Abb. 1 Das Trimer $[Nd_3(Pz)_9(PzH)_2]$ als Polyederdarstellung. η^5–π–Wechselwirkungen ersetzen durch Kondensation abgespaltene PzH-Moleküle wie Boden und Deckel [3].

[1] C. C. Quitmann, K. Müller-Buschbaum, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **631**, 1191 (2005).
[2] C. C. Quitmann, K. Müller-Buschbaum, *Z. Naturforsch.* **59b**, 562 (2004).
[3] C. C. Quitmann, V. Bezugly, F. R. Wagner, K. Müller-Buschbaum, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **632**, im Druck (2006).

$^3_\infty[Eu_2(Tz)_5(TzH)_2]$ ein kristallographisch anspruchsvolles, gemischtvalentes Amid mit Raumnetzstruktur

Klaus Müller-Buschbaum und Yassin Mokaddem

Institut für Anorganische Chemie, Universität zu Köln
Greinstr. 6, 50939 Köln.

Klaus.Mueller-Buschbaum@uni-koeln.de

Triazolate der Selten-Erd-Elemente zeigen eine kristallographisch anspruchsvolle Strukturchemie dreidimensionaler Amidnetzwerke. Während das zuvor vorgestellte $^3_\infty[Yb(Tz)_3]$ [1], Tz^- = 1,2,4-Triazolation, sich durch ein von der ReO_3-Struktur ableitbares Raumnetz mit dreidimensionaler Fehlordnung auszeichnet, welche sich in diffuser Streuung ausdrückt, zeigt der Wechsel zu Europium eine in mehreren Punkten abweichende Verbindung: $^3_\infty[Eu_2(Tz)_5(TzH)_2]$ ist gemischt-valent bestehend aus $Eu^{II/III}$, zeigt keine Fehlordnung und ein Raumnetz, welches auch 1,2,4-Triazol-Moleküle aufweist. Kristalle von $^3_\infty[Eu_2(Tz)_5(TzH)_2]$ zeigen systematische Verzwilligung mit dem Ergebnis der zentrosymmetrischen Raumgruppe *C*2/c mit einer zusätzlichen tetragonalen Pseudosymmetrie, die die Raumgruppe $I4_1/acd$ vorspiegelt. Tatsächlich handelt es sich jedoch bei der Raumgruppe um eine maximale, nicht-isomorphe Obergruppe von *C*c im orthorhombischen Kristallsystem unter Vergrößerung der Elementarzelle gemäß (100 010 102): *F*dd2, welche nach Anwendung der Zwillingsmatrix offenbar wird.

Die Bestimmung der magnetischen Eigenschaften zeigt die Anwesenheit sowohl von Eu^{II} als auch von Eu^{III} mit einem insgesamt gegenüber Eu^{II} signifikant erniedrigtem magnetischen Moment von μ_{eff} = 6,6 μ_B.

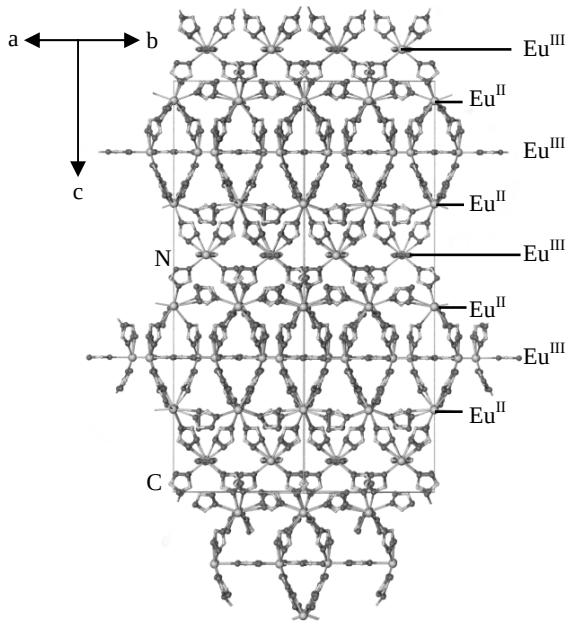


Abb. 1 Eu^{II} und Eu^{III}-Anteile sind schichtartig angeordnet entlang [001].

[1] K. Müller-Buschbaum, Y. Mokaddem, *Z. Kristallogr., Suppl.* **22**, 170 (2005).

New Heavy-Fermion System Ce_2Au_2Cd

Sudhindra Rayaprol, Rainer Pöttgen

Institut für Anorganische und Analytische Chemie, Westfälische Wilhelms-Universität Münster, Corrensstraße 30, 48149 Münster
E-mail: pottgen@uni-muenster.de

La_2Au_2Cd and Ce_2Au_2Cd [1] were prepared from the elements by reactions in sealed tantalum tubes in water-cooled sample chamber of an induction furnace. These intermetallics crystallize with the tetragonal Mo_2FeB_2 type, space group *P*4/*mbm*. While La_2Au_2Cd is Pauli paramagnetic, Ce_2Au_2Cd shows Curie-Weiss behaviour above 100 K with an experimental magnetic moment of 2.41(2) μ_B/Ce atom, indicating trivalent cerium. Antiferromagnetic ordering is detected for Ce_2Au_2Cd at 5.04(2) K and magnetization measurements reveal a metamagnetic transition at 3 K at a critical field of around 20 kOe with a saturation moment of 1.50(2) μ_B/Ce atom at 80 kOe. The low-temperature heat capacity properties characterize Ce_2Au_2Cd as a heavy fermion material with an electronic specific heat coefficient (γ) = 807(5) mJ/mol K^2 as compared to La_2Au_2Cd with γ = 6(5) mJ/mol K^2.

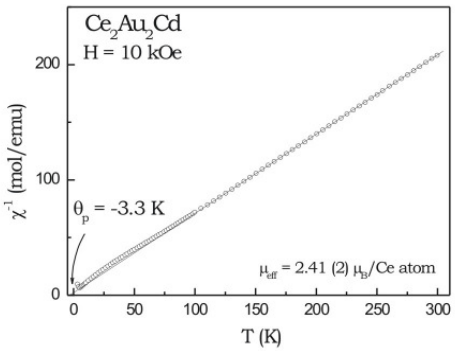


Fig. 1 Temperature dependence of the inverse magnetic susceptibility of Ce_2Au_2Cd, measured in applied field of 10 kOe. The continuous line is the fit from high temperature linear region. The arrow near the origin indicates θ_p extrapolated from the CW fit.

This work was supported by the Deutsche Forschungsgemeinschaft and the Alexander-von-Humboldt Foundation.

[1] R. Mishra, R. Pöttgen, R.-D. Hoffmann, D. Kaczorowski, H. Piotrowski, P. Mayer, C. Rosenhahn, B. D. Mosel, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **627** (2001) 1283.

Die Stannide $AuNiSn_2$, $AuCuSn_2$ und $AuPdSn_2$ – Synthese, Überstruktur und ^{119}Sn Mössbauer-Spektroskopie

Stefan Lange, Tom Nilges, Rolf-Dieter Hoffmann, Falko M. Schappacher, Rainer Pöttgen

Institut für Anorganische und Analytische Chemie, Westfälische Wilhelms-Universität Münster, Corrensstraße 30, 48149 Münster
E-mail: pottgen@uni-muenster.de

Die Stannide $AuNiSn_2$, $AuCuSn_2$ und $AuPdSn_2$ wurden aus den Elementen in Quarzampullen synthetisiert. Nach dem Aufschmelzen der Komponenten bei 1100 K wurden die Ampullen langsam auf Raumtemperatur abgekühlt. Die Strukturen wurden anhand von Röntgen-Einkristalldaten verfeinert: $P\bar{3}m1$, a = 412.41(14), c = 529.24(11) pm, wR2 = 0.0268, 159 F^2-Werte, 10 Variable für $AuNiSn_2$, a = 425.97(17), c = 526.88(15) pm, wR2 = 0.0507, 159 F^2-Werte, 11 Variable für $AuCuSn_2$ (verzwillingter Kristall, BASF = 0.305(4)) und $P6_3/mmc$, a = 415.13(7), c = 556.4(1) pm, wR2 = 0.0400, 88 F^2-Werte, 6 Variable für $AuPdSn_2$. $AuNiSn_2$ und $AuCuSn_2$ kristallisieren mit einer Überstrukturvariante des NiAs-Typs mit einer kompletten Ausordnung der Übergangsmetallatome (Abbildung 1). Die Strukturen leiten sich, in krassem Gegensatz zu [1], vom Stannid AuSn ab, wobei jede zweite Schicht oktaedrischer Lücken der hexagonal-dichtesten Packung der Zinnatome mit Kupfer bzw. Nickel gefüllt ist. Damit ergeben sich kleinere $NiSn_{6/6}$ ($CuSn_{6/6}$) und größere $AuSn_{6/6}$ Oktaeder und eine Symmetriereduktion. Für das neue Stannid $AuPdSn_2$ wurde bisher nur die Hochtemperaturphase mit statistischer Verteilung der Gold- und Palladiumatome charakterisiert.

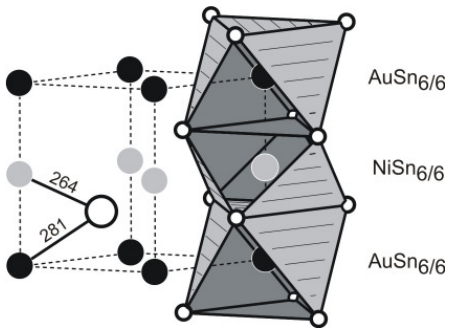


Abbildung 1. Struktur von $AuNiSn_2$.

^{119}Sn Mössbauer-Spektren von $AuNiSn_2$ und $AuCuSn_2$ zeigen bei Raumtemperatur jeweils ein Signal: δ = 2.00(1) mm/s, Γ = 0.99(2) mm/s, ΔE_Q = 0.60(1) mm/s ($AuNiSn_2$) und δ = 2.26(2) mm/s, Γ = 0.90(2) mm/s, ΔE_Q = 0.39(1) mm/s ($AuCuSn_2$). Die höhere Isomerieverschiebung der Kupferverbindung resultiert aus einer höheren *s*-Elektronendichte am Zinn. Die stärkere Auslenkung des Zinns aus der Unterzellspiegelebene bedingt eine höhere Quadrupolaufspaltung.

[1] B. M. Leonard, N. S. P. Bhuvanesh, R. E. Schaak, *J. Am. Chem. Soc.* **127** (2005) 7326.

Die Hochdruck-Phasen der Stannide CeNiSn, CePdSn und *RE*PtSn (*RE* = Ce, Pr, Nd)

Gunter Heymann[a], Jan F. Riecken[b], Rolf-Dieter Hoffmann[b], Ute Ch. Rodewald[b], Sudhindra Rayaprol[b], Hubert Huppertz[a], Rainer Pöttgen[b]

a Department Chemie und Biochemie, Ludwig-Maximilians-Universität München, Butenandtstrasse 5–13 (Haus D), 81377 München E-mail: huh@cup.uni-muenchen.de

b Institut für Anorganische und Analytische Chemie, Westfälische Wilhelms-Universität Münster, Corrensstraße 30, 48149 Münster E-mail: pottgen@uni-muenster.de

Die Stannide CeNiSn, *RE*PdSn (*RE* = La, Ce) und *RE*PtSn (*RE* = La, Ce, Pr, Nd) [1, 2] kristallisieren mit der orthorhombischen TiNiSi-Struktur, Raumgruppe *Pnma*. Polykristalline Proben dieser Stannide wurden durch Lichtbogenschmelzen der Elemente synthetisiert. Anschließend wurden die Precursoren mittels einer Multianvil Hochdruck–Hochtemperatursynthese [3] bei Drücken von 9,2-12,2 GPa und Temperaturen zwischen 1000 und 1200 °C umgesetzt. Die so erhaltenen Hochdruckphasen kristallisieren alle mit der hexagonalen ZrNiAl-Struktur, Raumgruppe $P\bar{6}2m$ (Tabelle 1)

Tabelle 1. Gitterparameter für die Normaldruck- und Hochdruck-Phasen der Stannide *RET*Sn.

Verbindung	*a* (pm)	*b* (pm)	*c* (pm)	V/Z (nm^3)
NP-LaPtSn	755,8(2)	465,27(9)	804,6(1)	0,0707
NP-CePtSn	746,89(9)	462,88(4)	801,93(7)	0,0693
HP-CePtSn	757,20(5)	*a*	415,23(3)	0,0687
NP-PrPtSn	743,0(3)	460,9(3)	802,5(4)	0,0687
HP-PrPtSn	754,96(5)	*a*	412,67(3)	0,0679
NP-NdPtSn	737,2(1)	460,0(1)	799,6(2)	0,0678
HP-NdPtSn	753,55(5)	*a*	410,55(4)	0,0673
NP-LaPdSn	766,2(4)	475,3(2)	801,3(3)	0,0730
NP-CePdSn	754,2(3)	471,0(1)	798,0(3)	0,0709
HP-CePdSn	759,7(4)	*a*	416,2(2)	0,0693
NP-CeNiSn	750,9(3)	457,7(3)	759,2(4)	0,0652
HP-CeNiSn	744,6(1)	*a*	406,29(7)	0,0650

Suszeptibilitätsmessungen an HP-CePtSn zeigen dreiwertiges Cer, aber keine magnetische Ordnung bis 2 K. HP-NdPtSn zeigt Spin-Glas-Verhalten.

Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft und der European Science Foundation unterstützt.

[1] Ch. D. Routsi, J. K. Yakinthos, E. Gamari-Seale, *J. Magn. Magn. Mater.* **110** (1992) 317.
[2] I. Higashi, K. Kobayashi, T. Takabatake, M. Kasaya, *J. Alloys Compd.* **193** (1993) 300.
[3] H. Huppertz, *Z. Kristallogr.* **219** (2004) 330.

Der binäre Schnitt $Ca(Ga_{1-x}Cd_x)_2$: Experimentelle und theoretische Untersuchungen

Wiebke Harms und Caroline Röhr

Institut für Anorganische und Analytische Chemie, Universität Freiburg

wiebke@magnetite.chemie.uni-freiburg.de

Als Fortführung der bereits veröffentlichten Arbeiten zum $CaIn_2$ [1] wurde die elektronische Stabilität weiterer polarer intermetallischer AB_2-Strukturtypen untersucht. Dazu wurden Einkristalle über den gesamten Bereich von x in $Ca(Ga_{1-x}Cd_x)_2$ aus den Elementen dargestellt und strukturell charakterisiert. Die chemische Bindung wurde mittels Bandstrukturrechnungen untersucht.

Bereits die Randphase $CaCd_2$ ist dimorph und kristallisiert bei Raumtemperatur in der Struktur der Lavesphase $MgZn_2$ ($P6_3/mmc$). Die Hochtemperaturphase bildet, ebenso wie die Mischkristalle $Ca(Ga_{1-x}Cd_x)_2$ ($x = 0.17...0.87$), den $CeCu_2$-Typ (*Imma*). In den galliumreichen Verbindungen $Ca(Ga_{1-x}Cd_x)_2$ ($x = 0...0.17$) ist dagegen der Strukturtyp der Zintlphase $CaIn_2$ ($P6_3/mmc$) stabil.

Die hier durchgeführten DFT-Rechnungen (FP-LAPW) zeigen, daß die Strukturwechsel auf dem Schnitt $CaGa_2 - CaCd_2$ hauptsächlich auf elektronische Ursachen zurückzuführen sind. Anhand der berechneten Zustandsdichten und Gesamtenergien wird gezeigt, daß die im untersuchten System auftretenden Strukturtypen die jeweils stabilsten sind. Extended Hückel-Rechnungen für verschiedene Vertreter des $CeCu_2$-Typs [2] haben bereits den Einfluß der Valenzelektronenkonzentration auf Bindungslängen und Bindungswinkel in der Cu-Teilstruktur demonstriert. Experimentelle Ergebnisse [3] zeigen, daß im System $CaAg_2 - CaZn_2 - CaAl_2$ für ähnliche Strukturwechsel wie im System $Ca(Ga_{1-x}Cd_x)_2$ sowohl die Zahl der Valenzelektronen als auch Größeneffekte eine Rolle spielen. Anhand der daher auch hierzu durchgeführten DFT-Rechnungen und der Diskussion der jeweiligen Bandstrukturen lassen sich die experimentell gefundenen Ergebnisse präzisieren.

Die binäre Verbindung Ca_3Ga_8 konnte im Zuge der Untersuchungen einkristallin dargestellt werden. Ca_3Ga_8 kristallisiert im $U_3Ni_4Si_4$-Struktur-Typ (Raumgruppe *Immm*, $a = b = 432.8(1)$, $c = 2564(1)$ pm), einem chemischen Zwilling aus den Strukturtypen $BaAl_4$ und AlB_2.

[1] M. Wendorff, C. Röhr, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **630**, 2490-2501 (2004).
[2] G. Nuspl, K. Polborn, J. Evers, G. A. Landrum, R. Hoffmann, *Inorg. Chem.* **35**, 6922-6932 (1996).
[3] F. Merlo, M. Pani, M. L. Fornasini, *Acta Cryst.* **C368**, (2005).

Synthese und Struktur der metallreichen kubischen Verbindungen RE_4RhIn (RE = Gd–Tm, Lu) und Gd_4IrIn

Roman Zaremba, Ute Ch. Rodewald, Rainer Pöttgen

Institut für Anorganische und Analytische Chemie, Westfälische Wilhelms-Universität Münster, Corrensstraße 30, 48149 Münster
E-mail: pottgen@uni-muenster.de

Die ternären Indide RE_4RhIn und Gd_4IrIn wurden durch Lichtbogenschmelzen und anschließendes Tempern aus den Elementen synthetisiert. Einkristalle wurden durch sehr langsames Abkühlen der Proben erhalten. Alle Indide wurden über Guinier-Pulveraufnahmen charakterisiert (Tabelle 1). Für Gd_4RhIn, Tb_4RhIn, Ho_4RhIn und Gd_4IrIn wurden die Strukturen anhand von Einkristall-Diffraktometerdaten verfeinert: $F\bar{4}3m$, a = 1370,7(4) pm, wR2 = 0,0513; 430 F^2 Werte, 19 Variable für Gd_4RhIn, a = 1360,5(5) pm, wR2 = 0,0278; 420 F^2 Werte, 19 Variable für Tb_4RhIn, a = 1350,4(5) pm, wR2 = 0.0330; 410 F^2 Werte, 19 Variable für Ho_4RhIn und a = 1372,8(5) pm, wR2 = 0.1295; 428 F^2 Werte, BASF = 0.39(6), 20 Variable für Gd_4IrIn. Nur für Gd_4IrIn wurde eine Inversionsverzwillingung beobachtet.

Die Strukturen enthalten drei kristallographisch unabhängige Seltenerdlagen, eine Position für das Übergangsmetall und eine Indiumlage. Die Rhodium- und Iridiumatome sind jeweils trigonal-prismatisch vom Seltenerdmetall umgeben. Diese trigonalen Prismen sind über Ecken und Kanten zu einem dreidimensionalen Netzwerk verknüpft. In diesen Netzwerken zeigen die Indiumatome eine Segregation und bilden In_4 Tetraeder mit In–In Abständen von 319 pm in Gd_4RhIn.

Tabelle 1. Gitterparameter der kubischen Indide RE_4RhIn und Gd_4IrIn.

Verbindung	a (pm)	V (nm^3)
Gd_4RhIn	1370,7(4)	2,5753
Tb_4RhIn	1360,5(5)	2,5181
Dy_4RhIn	1356,2(8)	2,4944
Ho_4RhIn	1350,4(5)	2,4624
Er_4RhIn	1343,3(5)	2,4240
Tm_4RhIn	1337,6(4)	2,3930
Lu_4RhIn	1331,0(5)	2,3581
Gd_4IrIn	1372,8(5)	2,5871

Ca_4AlSn_3 und Ca_2AlSn_3:

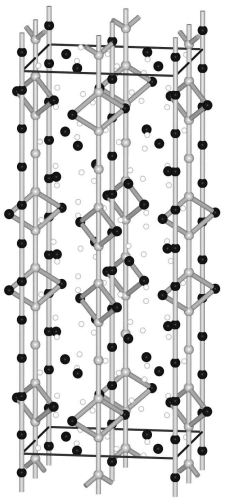
Neue ternäre Phasen im System Ca-Al-Sn

M. Wendorff und C. Röhr

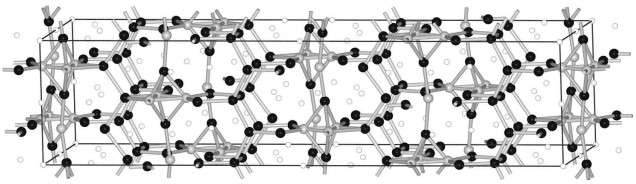
Institut f. Anorg. u. Analyt. Chemie, Universität Freiburg

marco@markasite.chemie.uni-freiburg.de

Kristallchemisch und bindungstheoretisch sind Untersuchungen zur Verbindungsbildung im System Ca-Al-Sn interessant, da die Ca-Stannide (mit Ausnahme von $Ca_{31}Sn_{20}$ [1,2]) den elektronenpräzisen Zintl-Phasen zuzurechnen sind, währenddessen andererseits die Ca-Aluminide, die Laves-Phase $CaAl_2$ ($MgCu_2$-Typ) und $CaAl_4$ ($BaAl_4$-Typ), für nicht-elektronenpräzise Verbindungen typische Strukturen aufweisen. Aus den Elementen konnten zwei neue Phasen erhalten werden, die trotz ihrer komplizierten Strukturen gleiches Al:Sn-Verhältnis aufweisen und den Strukturfamilien AM bzw. AM_2 angehören.



Die Ca-reiche Phase Ca_4AlSn_3 (tetragonal, $I4/mcm$, a = 1256.8, c = 3078.8 pm, $R1$ = 0.0674, s. Abb. links) ist strukturell mit den beiden ebenfalls tetragonalen Strukturen mit gleicher Basis, Ba_5Pb_3 (W_5Si_3-Typ) und $Ca_{31}Sn_{20}$ ($Pu_{31}Pt_{20}$-Typ), verwandt: Auf der [001]-Achse (0,0,z) verlaufen – wie in $Ca_{31}Sn_{20}$ – lineare Sn-Ketten mit Sn-Sn-Abständen von 305 bzw. 310 pm. Bei (0,$\frac{1}{2}$,z) liegen ebenfalls lineare Al-Ketten (d_{Al-Al}=268 bzw. 318 pm), mit denen weitere Sn-Atome so verknüpft sind, daß um zwei Al-Atome Al_2Sn_2-Rauten entstehen. Die Atome zweier weiterer Sn-Lagen sind isoliert und nur von Ca koordiniert.



Die komplexe Struktur von Ca_2AlSn_3 (monoklin, $P2/m$, a = 1007.5, b = 1211.3, c = 2174.2 pm, β= 103.40°, $R1$=0.0774 s. Abb. oben in pseudo-orthorhombisch C-zentrierter Aufstellung), enthält mit zwei-, drei- und vierbindigem Sn sowohl Ausschnitte aus den binären Stanniden bzw. α-Sn, als auch mit Al_3-Dreiecken bzw. trigonalen Bipyramiden Al_3Ga_2 Bauelemente der Kagomenetze in $CaAl_2$ bzw. der Schichten in $Ba_3Al_3Ga_2$ [4].

[1] M. L. Fornasini, E. Franceschi, *Acta Crystallogr.* **B33**, 3476-3479 (1977).
[2] A. K. Ganuli, A. M. Guloy, E. A. Leon-Escamilla, J. D. Corbett, *Inorg. Chem.* **32**, 4349-4353 (1993).
[3] D. E. Sands, D. H. Wood, W. J. Ramsey, *Acta Crystallogr.* **17**, 986-989 (1964).
[4] M. Wendorff, C. Röhr, *Z. Anorg. Allg. Chem.* (im Druck).

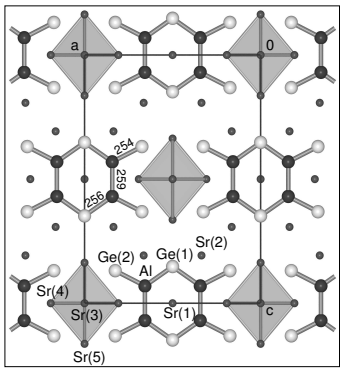
$Sr_{10}[Al_4Ge_6][O]$: Ein neuer Vertreter einer ungewöhnlichen Verbindungsklasse

M. Rhode und C. Röhr

Institut f. Anorg. u. Analyt. Chemie, Universität Freiburg

michael@goethite.chemie.uni-freiburg.de

In den kovalenten Al/Ge-Bauverbänden einiger Erdalkalimetall-reicher Verbindungen der Systeme A^{II}-Al-Ge wie z.B. in $A^{II}_3Al_2Ge_2$ (A^{II}=Ca, Sr, Ba; [1]), $Ca_3Al_2Ge_3$ [2] oder $Ba_{10}Al_3Ge_7$ [3] ist sowohl Al als auch Ge zum Teil trigonal planar koordiniert, die Al-Al- und Al-Ge-Abstände sind ungewöhnlich kurz und die Strukturen lassen sich nur unter der Annahme von Mehrfachbindungsanteilen noch mit dem Zintl-Konzept erklären. Besonders bemerkenswert sind die Phasen $A^{II}_3Al_2Ge_2$ [1], in denen planare Ketten $^1_\infty[Ge_{2/2}Al_2Ge_{2/2}]^{6-}$ mit Al/Ge-Sechsecken und einer Al-Al-Bindung von nur 247 pm Länge vorliegen. Die Kristallstruktur des neuen metallreichen Oxids $Sr_{10}[Al_4Ge_6][O]$ (orthorhombisch, Raumgruppe *Immm*, a = 1342.2, b= 484.6, c= 1857.4 pm, R = 0.0336) enthält isolierte planare Anionen $[Ge_2Al_2Ge_2Al_2Ge_2]^{18-}$ (s. Abb.), die als Ausschnitte der planaren Ketten in $A_3Al_2Ge_2$ betrachtet werden können. Zwischen diesen Aluminid-Germanid-Ionen sind als weitere Anionen isolierte, von Strontium verzerrt oktaedrisch koordinierte Oxid-Ionen (d_{Sr-O}=242.3-303.5 pm) eingelagert. Die $[OSr_6]$-Oktaeder sind senkrecht zur kurzen *b*-Achse über Ecken zu Ketten verknüpft. Wie im Indid-Oxid $Ba_{11}[In_6][O]_3$ [4] die oxalat-analogen $[In_6]$-Anionen, sind auch in $Sr_{10}[Al_4Ge_6][O]$ die planaren Anionen direkt übereinander gestapelt.



Die mit FP-LAPW-Bandstrukturmethoden berechneten totalen Zustandsdichten zeigen sowohl für der Titelverbindung als für die ternären intermetallischen Aluminid-Germanide an der Fermikante deutliche Pseudo-Bandlücken. Die chemische Bindung innerhalb der planaren Anionen wird durch depopulierte Al/Ge-p-π-bindenden Zustände dominiert, die eine Formulierung im Sinne von Mehrfachbindungsanteilen und Aromatizität durchaus gerechtfertigt erscheinen lassen.

[1] A. Widera, B. Eisenmann, H. Schäfer, K. Turban, *Z. Naturforsch.* **32b**, 1592-1595 (1977).

[2] G. Cordier, B. Eisenmann, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **490**, 136-140 (1982).

[3] A. Widera, H. Schäfer, *Z. Naturforsch* **32b**, 619-624 (1977).

[4] M. Wendorff, C. Röhr, *Z. Anorg. Allg. Chem.* (einger.).

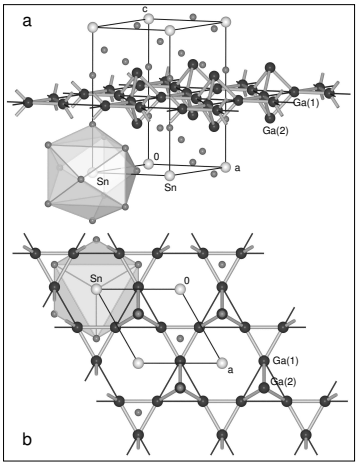
Ba_5M_5Sn – (M=Al, Ga) Chemische Zwillinge aus Zintl- und Laves-Phase

K. Guttsche, M. Wendorff und C. Röhr

Institut f. Anorg. u. Analyt. Chemie, Universität Freiburg

caroline@ruby.chemie.uni-freiburg.de

Die aus den Elementen zugänglichen neuen intermetallischen Verbindungen Ba_5M_5Sn (M=Al/Ga) kristallisieren in einem neuen Strukturtyp (hexagonal, Raumgruppe $P\bar{6}m2$, a = 605.1(1)/599.5(1), c = 1109.0(2)/1086.0(2) pm, $R1$ = 0.0171/0.0485). Die Struktur enthält – ähnlich der Zintl-Phase Ba_2Sn [1] – isolierte Sn^{4-}-Anionen, die von elf Ba-Atomen in Form eines allseits überkappten trigonalen Prismas (graue 1:3:3:3:1-Polyeder; d_{Sn-Ba}= 346.0-409.9 pm) koordiniert sind. Die M(1)-Atome der Lage 3*k* bilden Kagome-Netze mit zwei unterschiedlich großen Dreiecksmaschen (Kantenlänge 279.8/272.7 und 325.3/326.8 pm), wobei die größeren Maschen zugleich Basen trigonaler Bipyramiden darstellen. Der so gebildete zweidimensionale M-Verband kann somit alternativ auch als kondensierte M_5-Cluster beschrieben werden. Identische Bauelemente treten auch in Ba_3Al_5 [2] und $Ba_3Al_3Ga_2$ [3] auf, so daß die neuen intermetallischen Phasen im Sinne der Zerlegung nach Ba_5M_5Sn = $Ba_2Sn \cdot Ba_3M_5$ als *Chemischer Zwilling* (Intergrowth-Verbindung) der Zintl-Phase Ba_2Sn [1] und der den Laves-Phasen eng verwandten Ba-Al-Verbindungen wie z.B. Ba_3Al_5 aufgefaßt werden können. FP-LAPW-Bandstrukturrechnungen der Titelverbindungen, sowie zum Vergleich von Ba_2Sn und Ba_3Al_5, zeigen, daß entsprechend dieser Interpretation die Sn-s- und Sn-p-artigen Bänder vollständig unterhalb E_F liegen. Die Fermikante liegt wie in $Ba_3Al_3Ga_2$ [3] unterhalb eines deutlichen Minimums der tDOS. Dies zeigt, daß – wie in vielen Erdalkalimetall-Indiden [4] – die Kationenladung (hier +6 von 3 Ba^{2+}) zum Ausgleich der nach dem Zintl-Konzept ermittelten Ladung des Aluminid/Gallid-Verbandes (-7 von drei vier-bindigen (M^-) und zwei drei-bindigen (M^{2-}) M-Atomen pro Formelheit) gerade nicht ausreicht.



[1] G. Bruzzone, E. Franceschi , *J. Less-Common Met.* **57**, 201-208 (1978).

[2] M. L. Fornasini, *Acta Crystallogr.* **C44**, 1355-1357 (1975).

[3] M. Wendorff, M. Rhode, C. Röhr, *Z. Anorg. Allg. Chem.* (im Druck).

[4] M. Wendorff, C. Röhr, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **630**, 2490-2501 (2004).

Die klassische Zintl-Phase $RbSb_2$:

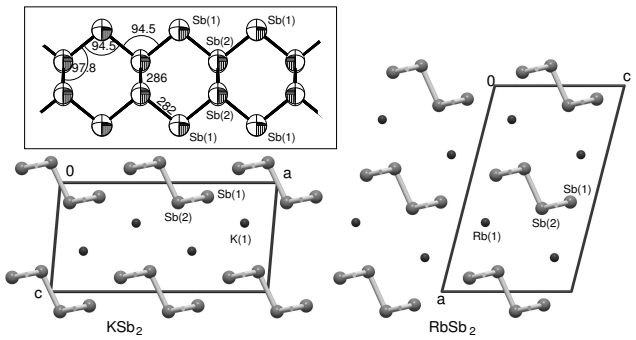
Darstellung, Struktur und Bindung

D. Petri und C. Röhr

Institut f. Anorg. u. Analyt. Chemie, Universität Freiburg

caroline@ruby.chemie.uni-freiburg.de

Die inkongruent bei 418°C schmelzende Phase $RbSb_2$ ist zwar im binären Phasendiagramm Rb-Sb neben den strukturell bekannten Verbindungen Rb_3Sb, Rb_5Sb_4 [1] und RbSb [2,3] eingetragen, eine Strukturanalyse dieser klassischen Zintl-Phase (berechnete Bandlücke: 0.4 eV) lag jedoch bislang nicht vor. Der Grund hierfür ist die extrem problematische Kristallqualität: Entsprechend der vorliegenden Anionen (s.u.) bildet die Phase extrem dünne, stark verwachsene, mechanisch und chemisch äußerst empfindliche Nädelchen. Die Titelverbindung, die aus den Elementen phasenrein erhalten werden konnte, kristallisiert in der Raumgruppe $C2/m$ mit a=1402.7, b=414.04, c=855.74 pm, β=104.450° und enthält Bänder zwei- und dreibindiger Sb-Atome (d_{Sb-Sb} = 281.9(5) bzw. 286.0(9) pm), die als Ausschnitt der Elementstruktur ebenfalls aus Sechsringen bestehen:



Sie ist damit zwar auch nahe verwandt, jedoch nicht isotyp mit KSb_2 [4]. Gegenüber der K-Verbindung sind die Sb-Bänder so verkippt, daß die Koordinationszahl der A-Gegenionen von 6+2 (A=K) auf 8 (A=Rb) erhöht ist. Eine analoge Cs-Verbindung ist dagegen nicht bekannt, bei vergleichbarem A:Sb-Verhältnis wird in Cs_5Sb_8 [5] eine komplizierte Schichtstruktur mit 5- und 28-Ringen ausgebildet.

[1] F. Gascoin, S. C. Sevov, *Inorg. Chem.* **40**, 5177-5181 (2001).
[2] H. G. von Schnering, W. Hönle, G. Krogull, *Z. Naturforsch.* **34b**, 1678-1682 (1979).
[3] Ch. Hirschle, F. Emmerling, C. Röhr, *Acta Crystallogr.*, **C 57**, 501-502 (2001).
[4] A. Rehr, F. Guerra, S. Parkin, H. Hope, S. M. Kauzlarich, *Inorg. Chem.* **34**, 6218-6220 (1995).
[5] F. Emmerling, Ch. Hirschle, C. Röhr, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **628**, 559-563 (2002).

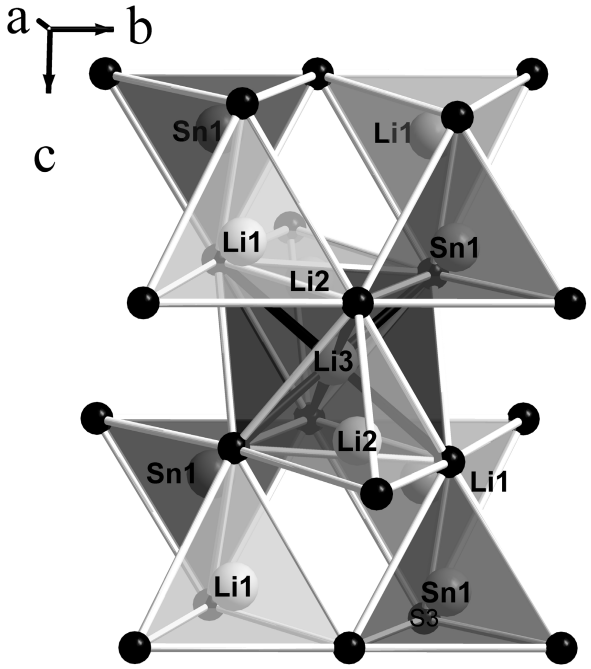
Synthesis and structure of Lithium tin sulphide, Li_4SnS_4

S. T. Kong, C. Reiner and H. J. Deiseroth

University of Siegen, Anorganische Chemie, 57068 Siegen

deiseroth@chemie.uni-siegen.de

In the course of our investigations on new Li-Argyrodites we obtained the title compound as main product in a solid state reaction with the starting composition "Li_8SnS_6". A nearly homogenous product (yellow transparent and hardly air sensitive crystals) can be obtained by annealing Li_2S and SnS_2 in the ratio 2:1 at 600 °C in a carbon coated quartz glass ampoule.
Li_4SnS_4 crystallizes isotypic to Li_4GeS_4 in the space group *Pnma* with Z = 4 and the lattice constants a = 1426.5(5) pm, b = 787.8(1) pm and c = 632.7(6) pm [1].
The structure can be described as a hexagonal close packing of sulphide ions, in which tin occupies 1/8 of the tetrahedral holes. Li1 and Li2 are located in 3/8 of the tetrahedral, Li3 in 1/8 of the octahedral holes. The polyhedra share common corners, edges and faces (see Fig.). In particular, the face sharing between octahedra and tetrahedra occupied by lithium atoms is observed ($d_{Li2-Li3}$= 277.0(9) pm).
Qualitative WDX (Wavelength Dispersive X-Ray) analyses showed the presence of traces of silicon, coming from the container material.



[1] R. Kanno, T. Hata, Y. Kawamoto, M. Irie, *Solid state ionics*. **130**, 97-104 (2000).

$K_3Ho_3[PS_4]_4$: Ein Kalium-Holmium-Thiophosphat mit dreidimensionalem Aufbau

Theresa Komm und Thomas Schleid*

Institut für Anorganische Chemie, Universität Stuttgart, Pfaffenwaldring 55, D-70569 Stuttgart

Trotz der Fülle der bekannten Kalium-Selten-Erd-Metall(III)-Thiophosphate(V), wie $K_3M[PS_4]_2$ (M = La [1], Ce[2]), $K_9Ce[PS_4]_3$ [3] und $K_6Yb_3[PS_4]_5$ [4], war es bis jetzt nicht möglich, die den Rubidiumverbindungen $Rb_3M_3[PS_4]_4$ (M = Ce, Pr, Nd, Sm, Gd, Er [5]) analoge Kaliumverbindungen zu synthetisieren. Das hier vorgestellte $K_3Ho_3[PS_4]_4$ weist zwar dieselbe Zusammensetzung, jedoch einen völlig anders gearteten strukturellen Aufbau auf. Erhalten läßt es sich durch die Reaktion von Holmium mit rotem Phosphor und Schwefel unter stöchiometrischem Zusatz von Kaliumsulfid (K_2S) bei 950 °C innerhalb von vierzehn Tagen in evakuierten Kieselglasampullen. Die Titelverbindung kristallisiert monoklin in der Raumgruppe *C*2/*c* (Nr. 15) mit den Gitterkonstanten a = 1591,13(9), b = 1160,87(6), c = 1439,92(8) pm, β = 91,029(5)° und vier Formeleinheiten in der Elementarzelle. In der Struktur liegen zwei kristallographisch unterschiedliche Ho^{3+}-Kationen vor. $(Ho1)^{3+}$ besetzt die *Wyckoff*-Position 4*e* (0, y, ½) und ist achtfach von Schwefelatomen in Form eines Trigondodekaeders umgeben. $(Ho2)^{3+}$, ebenfalls achtfach von Schwefel koordiniert, weist die Umgebung eines zweifach überkappten trigonalen Prismas auf. Beide Ho^{3+}-Kationen sind dabei von vier $[PS_4]^{3-}$-Tetraedern ausschließlich durch Kantenangriff koordiniert (d(Ho–S) = 274 – 306 pm). Dasselbe gilt auch für die zwei kristallographisch unterschiedlichen K^+-Kationen, wobei sich für $(K1)^+$ (*Wyckoff*-Position 4*b*: 0, ½, 0) ein Koordinationspolyeder in Form eines quadratischen Prismas ergibt, $(K2)^+$ jedoch recht unregelmäßig von acht Schwefelatomen umgeben wird (d(K–S) = 317 – 362 pm). Für die ebenfalls zwei kristallographisch unabhängigen $[PS_4]^{3-}$-Tetraeder (d(P–S) = 202 – 207 pm; ∢(S–P–S) = 106 – 112°) folgt daraus eine allseits kantenüberkappende kationische Umgebung. Für den dreidimensionalen Aufbau der Struktur zeigen sich Stränge aus *trans*-kantenverknüpften $[(Ho2)S_8]$-Polyedern, ergänzt durch $[PS_4]^{3-}$-Tetraeder und $[(K2)S_8]$-Polyeder, verantwortlich, die einerseits in Schichten parallel zueinander, darüber und darunter jedoch senkrecht zueinander angeordnet sind. Verknüpft werden diese Stränge der Zusammensetzung $^1_\infty\{(Ho2)(K2)[PS_4]_2\}^{4-}$ untereinander durch den Kontakt der $[PS_4]^{3-}$-Tetraeder zu $(K1)^+$- und $(Ho1)^{3+}$-Kationen.

[1] C. R. Evenson IV., P. K. Dorhout, *Inorg. Chem.* **40**, 2884-2891 (2001).
[2] G. Gauthier, S. Jobic, R. Brec, J. Rouxel, *Inorg. Chem.* **37**, 2332-2333 (1998).
[3] G. Gauthier, S. Jobic, V. Danaire, R. Brec, M. Evain, *Acta Crystallogr.* **C 56**, e117-e117 (2000).
[4] J. A. Aitken, M. G. Kanatzidis, *J. Am. Chem. Soc.* **126**, 11780-11781 (2004).
[5] Th. Komm, Th. Schleid, *J. Solid State Chem.* **178**, 454-463 (2005).

Ein neues Alkalimetall-Hexathiometadiphosphat, $Rb_2P_2S_6$

M. Gjikaj

INSTITUT FÜR ANOR. UND ANALYT. CHEMIE, TU CLAUSTHAL

Die Darstellung gelber, plättchenförmiger $Rb_2P_2S_6$-Kristalle erfolgte aus den hochreinen Elementen in evakuierten geschmolzenen Quarzampullen mit Quarztiegeleinsatz.

Die Titelverbindung kristallisiert orthorhombisch in der Raumgruppe *Immm*, isotyp zu $K_2P_2S_6$ und $Cs_2P_2S_6$ [1].

Die Struktur enthält diskrete $[P_2S_6]^{2-}$ - Anionen als Baugruppen. Zwei PS_4 - Tetraeder sind über eine gemeinsame Kante zum Hexathiometadiphosphat-Anion $[P_2S_6]^{2-}$ verknüpft. Diese Doppeltetraeder sind entlang der a-Achse in der Weise gestapelt, dass Kanäle mit einem hexagonalen Querschnitt entstehen (s. Abb.), in denen die Rb^+ - Ionen lokalisiert sind. Diese sind von acht Schwefelatomen in Form eines tetragonalen Antiprismas koordiniert.

Die FIR/IR - und Ramanspektren dieser Verbindung konnten auf der Basis der $[P_2S_6]^{2-}$ - Einheiten mit der D_{2h} - Symmetrie in Analogie zum isoelektronischen Al_2Cl_6 zugeordnet werden

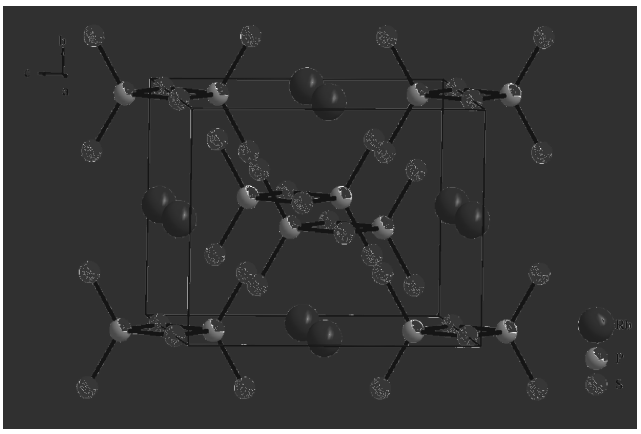


Abb. Perspektivische Darstellung der Struktur entlang a

[1] W. Brockner, R. Becker, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **520**, 51 (1985)

Stabilisierung hochreaktiver „nackter Anionen“: Darstellung, Kristallstruktur und Schwingungsspektrum von $[Na(12\text{-Krone-}4)_2]_2\,[P_2S_6] \cdot CH_3CN$

M. Gjikaj, A. Adam

INSTITUT FÜR ANORG. UND ANALYT. CHEMIE, TU CLAUSTHAL

Das neue Thiodiphosphat, $[Na(12\text{-Krone-}4)_2]_2[P_2S_6] \cdot CH_3CN$, wurde aus $Na_2P_2S_6$ mit 12-Krone-4 in absolutiertem Acetonitril dargestellt. Die Titelverbindung kristallisiert in der tetragonalen Raumgruppe $P\,4_2/mbc$ (Nr. 135) mit a = 15,184(1) Å, c = 21,406(2) Å, Z = 4, V_{EZ} = 4935,6(6) Å^3 mit finalem R1 = 0,0671 und wR2 = 0,0809.

Die Kristallstruktur ist durch Natrium-Kronenether-Sandwich-Kationen, $[Na(12\text{-Krone-}4)_2]^+$, $[P_2S_6]^{2-}$ - Ionen mit D_{2h} -Symmetrie und statistisch fehlgeordneten CH_3CN - Molekülen charakterisiert (s. Abb.). Natrium wird durch acht Sauerstoffe von zwei Kronenether-Molekülen in Form eines quadratischen Antiprismas koordiniert

Abstände und Winkel in der $[P_2S_6]^{2-}$ - Einheit sind vergleichbar mit jenen in $K_2P_2S_6$, in $Cs_2P_2S_6$ [1] sowie in $[K(18\text{-Krone-}6)]_2[P_2S_6] \cdot 2\,CH_3CN$ [2]. Das FT-Raman- und FT-IR-Spektrum der Titelverbindung lässt einen Vergleich der Schwingungen der $[P_2S_6]^{2-}$ - Gruppe mit denen in den wenigen bekannten Metallhexathiodiphosphaten(V) zu.

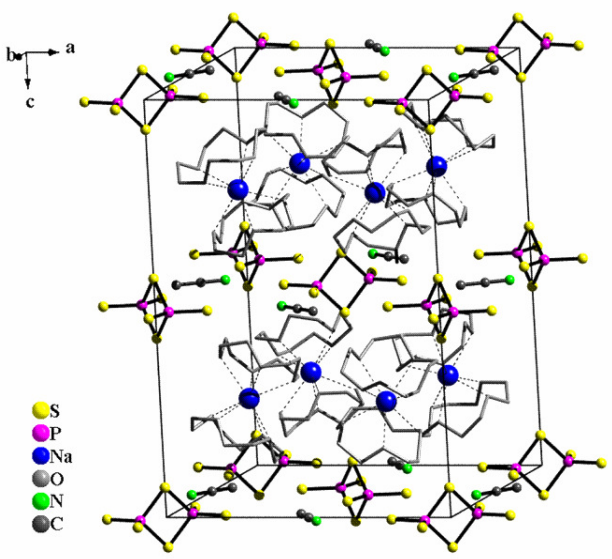


Abb. Kristallstruktur von $[Na(12\text{-Krone-}4)_2]_2\,[P_2S_6] \cdot CH_3CN$

[1] W. Brockner, R. Becker, B. Eisenmann, H. Schäfer, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **520**, 51 (1985)

[2] M. Gjikaj, A. Adam, M. Düwel, W. Brockner, *Z. Kristallogr. NCS* **220**, 67 (2005)

Synthese und Kristallstruktur von Caesium-Neodym(III)-Diselenid $CsNdSe_2$ im α-$NaFeO_2$-Typ

Frank A. Weber, Andreas Elbe und Thomas Schleid*

Institut für Anorganische Chemie, Universität Stuttgart, Pfaffenwaldring 55, D-70569 Stuttgart

Bei Versuchen zur Synthese von $Cs_3Nd_7Se_{12}$ (in Analogie zu den isotypen Lanthanoid-Vertretern $Cs_3M_7Se_{12}$ mit M = Sm, Gd – Er [1, 2]) durch die Umsetzung von Neodym mit Selen im CsCl-Flux bei 750 °C für 7 d in evakuierten Kieselglasampullen fielen statt dessen kubische Einkristalle von Nd_2Se_3 (Defekt-Th_3P_4-Typ gemäß $Nd_{2,667}\square_{0,333}Se_4$ [3], die als $CsNd_5Se_8$ [4] sogar caesiumhaltig sein können) und trigonale von $CsNdSe_2$ im α-$NaFeO_2$-Typ an. In der Kristallstruktur (a = 434,89(4), c = 2491,1(3) pm; Raumgruppe: $R\,\bar{3}\,m$, Z = 3) liegen im Sinne einer Ordnungsvariante der NaCl-Struktur kubisch-dichtest gepackte Schichten aus Selenid-Anionen (Se^{2-} in 6*c*: x/a = y/b = 0, z/c = 0,26987(8); $U_{11} = U_{22}$ = 150(6) pm^2, U_{33} = 212(9) pm^2, $U_{13} = U_{23} = 0$, $U_{12} = ½\,U_{11}$) vor, die entlang [001] schichtweise alternierend mit Kationen (Cs^+ in 3*b*: x/a = y/b = 0, z/c = ½; $U_{11} = U_{22}$ = 258(7) pm^2, U_{33} = 251(9) pm^2, $U_{13} = U_{23} = 0$, $U_{12} = ½\,U_{11}$ und Nd^{3+} in 3*a*: x/a = y/b = z/c = 0; $U_{11} = U_{22}$ = 139(5) pm^2, U_{33} = 206(8) pm^2, $U_{13} = U_{23} = 0$, $U_{12} = ½\,U_{11}$) besetzte Oktaederlücken aufweisen. Demzufolge kann man auch von einer aufgefüllten $CdCl_2$-Struktur mit parallel (001) verlaufenden $^2_\infty\{[NdSe_{6/3}]^-\}$-Schichten (d($Nd^{3+}$–$Se^{2-}$) = 296,7(6) pm, 6×) und Cs^+-Kationen (d(Cs^+–Se^{2-}) = 359,4(6) pm, 6×) in den noch unbesetzten Oktaederlücken sprechen. Erstaunlicherweise liegen in beiden binären Seleniden jeweils *größere* Metall-Selen-Abstände (Nd_2Se_3: 297 und 317 pm, je 4× für CN = 8 [3]; Cs_2Se: 367 – 440 pm, CN = 4 [5]) vor. Die Einkristalle von $CsNdSe_2$ wurden auf einem Flächenzähler (IPDS-I, Fa. Stoe) röntgenographisch untersucht. Nach numerischer Absorptionskorrektur der 1318 gemessenen Daten (R_{int} = 0,083; R_σ = 0,041) erfolgte die Strukturlösung anhand von 153 symmetrieunabhängigen Reflexen mit Hilfe des Programmpakets SHELX-97. Die anschließende Strukturverfeinerung führte zu Residualwerten von R_1 = 0,041 und wR_2 = 0,068 (CSD-Nummer: 416045).

[1] M. Folchnandt, Th. Schleid, *Z. Kristallogr.* **Suppl. 11**, 80-80 (1996); *Z. Anorg. Allg. Chem.* **623**, 1501-1502 (1997); **624**, 1595-1600 (1998); S.-J. Kim, S.-J. Park, H. Yun, J. Do, *Inorg. Chem.* **35**, 5283-5289 (1996).

[2] A. Elbe, Chr. Schneck, Th. Schleid, *Acta Crystallogr.* **E**, in Vorbereitung; M. Folchnandt, A. Elbe, Th. Schleid, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, in Vorbereitung.

[3] Chr. Schneck, Th. Schleid, *Acta Crystallogr.* **E**, in Vorbereitung.

[4] M. Folchnandt, Th. Schleid, *Z. Kristallogr.* **Suppl. 12**, 125-125 (1997).

[5] P. Böttcher, *J. Less-Common Met.* **76**, 271-277 (1980).

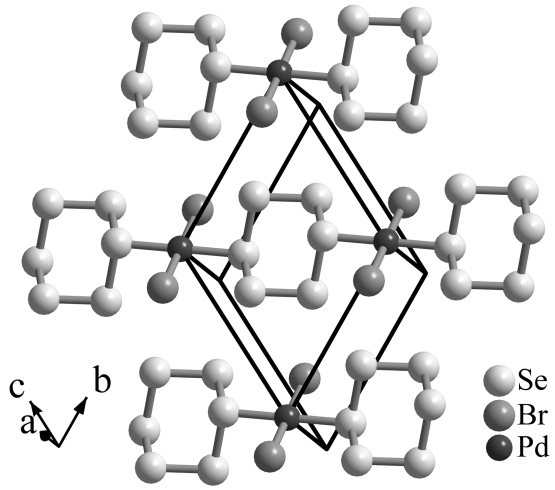
Synthesis and Crystal Structure of $PdBr_2Se_6$

H. Ajaz, M. Wagener, C. Reiner and H-J. Deiseroth*

Anorganische Chemie, Universität Siegen, 57068 Siegen.

Humayun.ajaz@student.uni-siegen.de

Recently we synthesized several silver-chalcogeno-halides, e.g. $AgITe_3$ using haloid acids under hydrothermal conditions [1,2]. Starting from Se, Pd, SeO_2 and conc. HBr at 200 °C, now we obtained the air stable rectangular shaped black crystals of $PdBr_2Se_6$. The existence of this compound was first described by Neininger et. al. [3]. They synthesized $PdCl_2Se_6$ and the corresponding bromide by solid state reactions starting from $SeCl_4/SeBr_4$, Pd and Se at 180 C°, however, they could determine only the structure of the chloride (space group $P2_1/c$, Z = 2, a = 4.325(1)Å, b = 8.467(2), c = 12.927(3), β = 99.75(3)°). On the basis of X-ray powder investigations Neininger supposed that both compounds do not crystallize isotypic. In fact our single crystal investigation showed that the title compound crystallizes in a different structure type (space group $P\bar{1}$, Z = 1, a = 4.396(1)Å, b = 7.617(2)Å, c = 8.016(2)Å, α = 66.04(3)°, β = 86.36(3)°, γ = 80.89(3)°) but with comparable structural motifs: Pd shows a planar coordination by two halogen and two selenium atoms. Selenium forms Se_6-rings with chair conformation (Se-Se-distances: 2.34-2.39Å for $PdBr_2Se_6$ and 2.33-2.38Å for $PdCl_2Se_6$). Only two selenium atoms of the Se_6 - ring are coordinated by Pd.



[1] H.J. Deiseroth, M. Wagener, E. Neumann, *Eur. J. Inorg. Chem.*, 4755-4758 (2004).
[2] M. Wagener, PhD thesis, University of Siegen (2005).
[3] K. Neininger, H. Heinz, G. Thiele, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **622**, 1814-1818 (1996).

$Ni_7Pd_4Te_8$ – Ein metallreiches Tellurid

C. Löhnert, D. Bichler und D. Johrendt

Department Chemie und Biochemie
Ludwig-Maximilians-Universität München
Butenandtstr. 5-13 (Haus D), D-81377 München

johrendt@lmu.de

$Ni_7Pd_4Te_8$ entsteht beim Erhitzen der Elemente auf 600°C. Das metallische Tellurid kristallisiert in einem neuen Strukturtyp ($I\bar{4}m2$; a = 7,686(2), c = 12,098(8) Å; Z = 2; R_1 = 0,042; wR_2 = 0,082 für 758 F^2 und 32 Parameter), der in Abb. 1 gezeigt ist. $Ni_7Pd_4Te_8$ bildet eine ternäre Variante der so genannten γ_1-Phase $Ni_{\sim 1,3}Te$ [1,2] bzw. von $Ni_{1,29}Te$ [3]. Diese binären Phasen leiten sich vom tetragonalen anti-PbO Typ ab, in dem zusätzlich ein Teil der Oktaederlücken besetzt wird, was letztlich zum Cu_2Sb Typ führt.

In der metallreichen Verbindung $Ni_7Pd_4Te_8$ mit kurzen Ni–Ni und Ni–Pd-Kontakten bilden die Te-Atome das Motiv einer verzerrten kubisch dichtesten Packung. Darin besetzen die Ni-Atome sieben Sechzehntel der Tetraederlücken geordnet in Schichten senkrecht zu [001] bei z = 0 und z = ½ ($d_{Ni–Te}$ = 2,511(2)-2,645(4) Å; $d_{Ni–Ni}$ = 2,530(3)-2,730(1) Å). Die Pd-Atome zwischen den Tetraederschichten besetzten ebenfalls geordnet die Hälfte der Oktaederlücken, aus deren Zentren sie jedoch sehr stark ausgelenkt sind, so dass Palladium nur fünffach von Tellur koordiniert ist ($d_{Pd–Te}$ = 2,650(3)-2,899(2) Å).

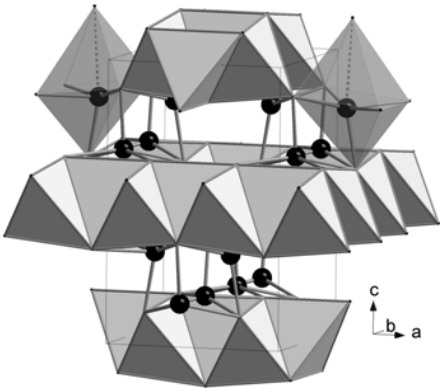


Abb. 1. Kristallstruktur von $Ni_7Pd_4Te_8$

Im Sinne der Beschreibung als aufgefüllte Kugelpackung ergibt sich die Formulierung $Ni^{(\frac{7}{16}t)}_{\frac{7}{8}}Pd^{(\frac{1}{2}o)}_{\frac{1}{2}}Te^{(fcc)}$, womit $Ni_7Pd_4Te_8$ als neue ternäre Variante von Cu_2Sb zu sehen ist, in der die tetraedrisch von Te-Atomen koordinierte Ni-Position geordnet nur zu sieben Achtel besetzt ist.

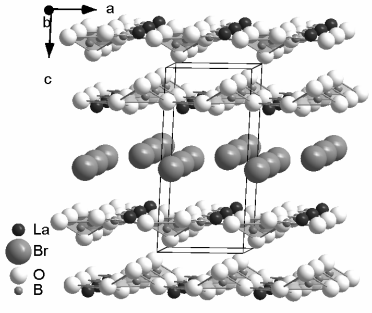
[1] K. O. Klepp, K. L. Komarek, *Monatsh. Chem.* **103**, 934 (1972).
[2] R. B. Kok, G. A. Wiegers, F. Jellinek, *Rec. Trav. Chim.* **84** 1585-1588 (1965).
[3] L. D. Gulay, I. D. Olekseyuk, *J. Alloys Compd.* **376**, 131-183 (2004).

$LaBr(BO_2)_2$: Das erste Selten-Erd-Metall(III)-Bromid-Oxoborat

Marion C. Schäfer, Tanja Nikelski und Thomas Schleid*

Institut für Anorganische Chemie, Universität Stuttgart, Pfaffenwaldring 55, D-70569 Stuttgart

Mit $LaBr(BO_2)_2$ ist es erstmals gelungen, ein Bromid-Oxoborat eines dreiwertigen Selten-Erd-Elements darzustellen. Einkristalle können in Form von farblosen, feuchtigkeitsunbeständigen Nadeln bei der Umsetzung von La_2O_3, $LaBr_3$ und B_2O_3 im molaren Verhältnis von 4:7:12 mit CsBr als Flussmittel in verschlossenen Platinampullen nach vier Wochen bei 900 °C erhalten werden. $LaBr(BO_2)_2$ kristallisiert isotyp zu den Vertretern der Verbindungsklasse $MCl(BO_2)_2$ (M = La − Pr) [1−3] triklin in der Raumgruppe $P\bar{1}$ (Nr. 2) mit a = 423,57(3), b = 664,02(5), c = 847,49(6) pm, α = 81,974(4), β = 89,551(4), γ = 71,856(4)° und Z = 2. Damit fällt im Vergleich zum isotypen, aber hydrolysebeständigen Chlorid-Oxoborat $LaCl(BO_2)_2$ [2] die c-Achse um etwa 28 pm länger aus, während alle anderen Gitterkonstanten nahezu identisch sind. Die charakteristische Baueinheit dieser Schichtstruktur besteht aus unendlichen Ketten eckenverknüpfter $[BO_3]^{3-}$-Dreiecke (d(B−O) = 131 − 146 pm), die gemäß $^1_\infty\{[(B1)O^t_{1/1}O^e_{2/2}(B2)O^t_{1/1}O^e_{2/2}]^{2-}\}$ zu *quasi*-planaren zickzack-förmigen Ketten entlang [100] verknüpft sind. Die La^{3+}-Kationen werden von drei Br^-- und sieben O^{2-}-Anionen (d(La−O) = 245 − 281 pm) in Form von vierfach überkappten trigonalen Prismen koordiniert. Diese Polyeder verknüpfen über Ecken und Kanten zu Schichten parallel (101) und werden wiederum über die Oxoboratketten miteinander verbunden. Die La^{3+}-Kationen bilden mit jeweils zwei Oxoboratketten Doppelschichten aus, die entlang [001] durch Einfachschichten von Br^--Anionen voneinander getrennt werden (siehe Abbildung), wobei diese trigonal aplanar von drei La^{3+}-Kationen (d(Br−La) = 315 – 325 pm, Auslenkung von Br^- aus der La^{3+}-Ebene: 139 pm) umgeben sind. Im Vergleich dazu sind die kleineren Cl^--Anionen in $LaCl(BO_2)_2$ nur um 131 pm aus der La^{3+}-Ebene ausgelenkt (d(Cl−La) = 298 – 314 pm), wodurch die deutlich kürzere c-Achse resultiert.



[1] C. Sieke, T. Nikelski, Th. Schleid, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **628**, 819-823 (2002).
[2] T. Nikelski, Th. Schleid, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **629**, 2028-2033 (2003).
[3] T. Nikelski, Th. Schleid *Z. Anorg. Allg. Chem.* **629**, 2200-2205 (2003).

δ-$RE(BO_2)_3$ (≡ δ-REB_3O_6): Eine neue Hochdruckmodifikation der Selten-Erd *meta*-Oxoborate des Lanthans und Cers

Gunter Heymann, Theresa Soltner, Almut Haberer und Hubert Huppertz

Department Chemie und Biochemie, Ludwig-Maximilians-Universität München,
Butenandtstrasse 5–13 (Haus D), 81377 München

E-mail: huh@cup.uni-muenchen.de

Im Zusammenhang unserer systematischen Untersuchungen von Selten-Erd *meta*-Oxoboraten unter Hochdruck-/Hochtemperaturbedingungen gelang die Synthese eines neuen Polymorphs der Zusammensetzung δ-$RE(BO_2)_3$ (*RE* = La, Ce). Die δ-Modifikation ist neben den bisher bekannten Verbindungen α-$RE(BO_2)_3$ (*RE* = La, Ce, Nd, Sm, Gd, Tb) [1], β-$RE(BO_2)_3$ (*RE* = Tb – Lu) [2] und γ-$RE(BO_2)_3$ (*RE* = La – Nd) [3] das vierte Polymorph in dieser Reihe. Ausgehend von den Oxiden bzw. den Hydroxiden erfolgte die Darstellung in einer Multianvil-Apparatur bei Drücken von 3,5 – 5,5 GPa und 1050 °C [4]. Die Verbindungen kristallisieren monoklin mit den Parametern: $P2_1/c$, $Z = 4$, a = 424,05(8), b = 1171,2(2), c = 731,1(2) pm, β = 91,15(3)°, $R1$ = 0,0248, $wR2$ = 0,0376 (alle Daten) für La und a = 422,52(8), b = 1169,7(2), c = 725,2(2) pm, β = 91,33(3)°, $R1$ = 0,0237, $wR2$ = 0,0445 (alle Daten) für Ce.

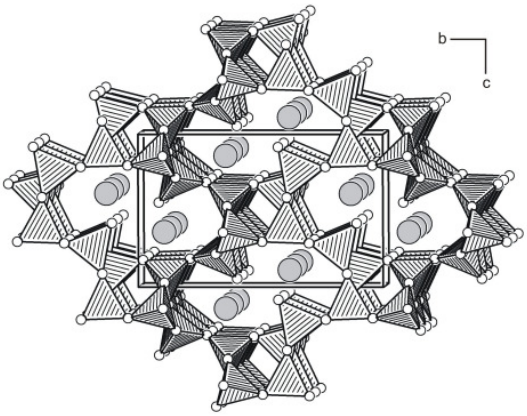


Abb. 1: *Gesamtstruktur von δ-RE(BO₂)₃ (RE = La, Ce)*

Aufgebaut ist die Struktur aus ausschließlich eckenverknüpften BO_4-Tetraedern (Abb.1), die eine Raumnetzstruktur aus Zehnerringen und Viererringen ausbilden. Innerhalb der großen Kanäle befinden sich die Selten-Erd Kationen.

[1] J.-St. Ysker, W. Hoffmann, *Naturwissenschaften* **57,** 129-130 (1970).
[2] H. Emme, T. Nikelski, Th. Schleid, R. Pöttgen, M. H. Möller, H. Huppertz, *Z. Naturforsch*. **59b,** 202-215 (2004).
[3] H. Emme, C. Despotopoulou, H. Huppertz, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **630,** 2450-2457 (2004).
[4] H. Huppertz, *Z. Kristallogr*. **219,** 330-338 (2004).

Sr Substitution in $Bi_2Al_4O_9$

Th. M. Gesing, S. Germerott, C. H. Rüscher

Institut für Mineralogie, Universität Hannover, Welfengarten 1, 30167, Hannover.

gesing@mineralogie.uni-hanover.de

$Bi_2Al_4O_9$ kristallisiert im mullitähnlichen $Bi_2Fe_4O_9$ Strukturtyp [1, 2] in dem systematisch jede zweite Brückensauerstoff entlang der TO_4-Doppelketten fehlt. Es wurde für $Bi_2Al_4O_9$ gezeigt, dass durch einen teilweisen Ersatz des Bi durch Sr eine deutliche Leitfähigkeitserhöhung von 0.01 S/cm auf ca. 0.28 S/cm bei 800°C erzielt werden kann [3]. Dieser Effekt könnte durch die Erzeugung von Sauerstofffehlstellen, mit der Möglichkeit einer erhöhten Sauerstoffionenleitfähigkeit, erklärt werden.

Zu weiteren strukturellen und spektroskopischen Untersuchungen dieser Verbindungen vom Typ $(Bi_{1-x}Sr_x)_2Al_4O_9$ wurde eine Serie mit unterschiedlichem Strontiumgehalt hergestellt. Zur Darstellung der pulverförmigen Produkte wurden die Metallnitrate in stöchiometrischen Verhältnissen in Glycerin gelöst. Diese Lösung wurde zu einem röntgenamorphen Pulver bei 125°C getrocknet und 66 Stunden bei 850°C kristallisiert.

Für die Verbindungen $(Bi_{1-x}Sr_x)_2Al_4O_9$, welche in der Raumgruppe Pbam kristallisiert, werden interessanterweise keine signifikanten Änderungen der Gitterparameter in Abhängigkeit von x beobachtet: a = 772.25 pm, b = 811.58 pm und c = 569.74 pm mit einer maximalen unsystematischen Abweichung von 0.3 pm. Die Pulverdiffraktogramme zeigen röntgenographisch phasenreine Proben bis zu einem Strontiumgehalt von x = 0.3. Für x = 0.5 wurden deutlich zusätzliche Phasen identifiziert, bei höherem Strontiumeinsatz konnte eine Phase vom $Bi_2Fe_4O_9$-Typ nicht mehr sicher identifiziert werden.

Ein ähnliches Bild ergeben IR-spektroskopische Absorptionsuntersuchungen. Hierbei erkennt man sicher eine Veränderung der charakteristischen Phononenbanden ab einem Strontiumgehalt von x = 0.05, die systematisch zunimmt. Eine Abnahme der Intensitäten der Phononenbanden tritt für x > 0.2 auf. Diese wird von der Zunahme von Fremdphasenanteilen begleitet. Damit erhält man aus den IR Ergebnissen zusammen mit den Röntgenpulverdaten einen Nachweis auf die partielle Substitution von Bi durch Sr.

[1] N. Niizeki, M. Wachi: The crystal structure of $Bi_2Mn_4O_{10}$, $Bi_2Al_4O_9$ and $Bi_2Fe_4O_9$. Z. Kristallogr. 127 (1968) 173-187.
[2] H. Schneider, S. Kormaneni (eds.): Mullite. VCH Wiley (2005).
[3] S. Zha, J. Cheng, Y. Liu, X. Liu, G. Meng: Solid State Ionics 156 (2003) 197-200.

Sr/Mg-dotiertes Lanthangallat: Zur Korrelation zwischen elektrischer Leitfähigkeit und Kristallstruktur

M. Dogan[a], H.-D. Wiemhöfer[a], M.M. Guenter[b], M. Lerch[b], H. Boysen[c], D. Toebbens[d], E. Suard[e] and C. Baehtz[f]

[a]Institut für Anorganische Chemie, Universität Münster, Corrensstr. 30, D-48149 Münster
[b]Technische Universität Berlin, Institut für Chemie, Straße des 17. Juni 135, D-10623 Berlin
[c]Department für Geo- uund Umweltwisenschaften, Sektion Kristallographie, LMU München,
Am Coulombwall 1, D-85748 Garching
[d]Hahn-Meitner-Institut, Glienickerstr. 100, D-14109 Berlin
[e]Institut Laue-Langevin, BP 156, F-38042 Grenoble
[f]HASYLAB am DESY, Notkestr. 85, D-22603 Hamburg

lerch@chem.tu-berlin.de

Die Kristallstruktur von verschiedenen Sr/Mg-dotierten Lanthangallat-Keramiken wurde temperaturabhängig mittels Neutronen und hochauflösender Synchrotronstrahlung untersucht. Nur durch diese Kombination von Methoden kann die Struktur eindeutig bestimmt werden (Neutronen: große Streulänge für Sauerstoff; Synchrotronstrahlung: hohe Auflösung zur Bestimmung der korrekten Metrik).

In Abhängigkeit von der Dotierung konnten verschiedene Phasenübergänge beobachtet werden, die mit den beobachteten Anomalien im Verhalten der elektrischen Leitfähigkeit korreliert werden.

Die Gesamtleifähigkeit zweier Proben mit verschiedenen Dotierungskonzentrationen wurde an Luft mit Impedanzmessungen im Temperaturbereich 200°C bis 1000°C bestimmt. Korngrenzanteile machten sich vor allem bei tiefen Temperaturen neben den Volumeneigenschaften bemerkbar. Hinweise auf die röntgenographisch beobachteten Phasenumwandlungsbereiche lassen sich auch in den Steigungen der temperaturabhängigen Gesamtleitfähigkeit finden.

Darüber hinaus haben wir die Elektronenleitfähigkeit vorwiegend im p-leitenden Sauerstoffpartiladruckbereich und für den Temperaturbereich 600°C-800°C mit blockierenden Mikrokontakten bestimmt. Die Löcher-Leitfähigkeit in den Gallaten hängt deutlich vom Magnesiumgehalt ab, zeigt aber ansonsten die erwartete Sauerstoffpartialdruckabhängigkeit. Frühere Resultate konnten bestätigt werden, die eine reversible Grenzflächenreaktion an Platinelektroden unter stark reduzierenden Bedingungen zeigten. Diese lassen sich mit einem Galliumverlust an der Elektrode erklären.

Synthesis and characterization of aluminogermanate borontetrahydride enclathrated sodalite $Na_8[AlGeO_4]_6(BH_4)_2$

T. Höfs, T. M. Gesing, C. H. Rüscher, J.-Ch. Buhl

Institut für Mineralogie und ZFM, Universität Hannover, Welfengarten 1, D-30167 Hannover

j.buhl@mineralogie.uni-hannover.de

Zeolites open interesting possibilities for the development of hydrogen storage materials. One way of filling the zeolite structure cavities is a treatment in hydrogen gas under high pressure and dehydrated hydrosodalites were found to have the highest storage capacity [1]. In contrast Barrer suggested an impregnation of pre-formed zeolites with boron hydide salts [2]. Mild hydrothermal synthesis of hydride intercalated aluminosilicate and gallogermanate sodalites was recently described as another way for the incorporation of hydrogen species in sodalites [3, 4]. The aim of the present work is to report on $NaBH_4^-$ enclathrated sodalite with aluminogermanate framework. According to a high degree of framework expansion and the resulting wider cage openings compared with the aluminosilicate and gallosilicate sodalites a modification of thermal reaction behaviour of the guest anions is to be expected.
The $NaBH_4^-$ enclathrated aluminogermanate sodalite was synthesized under hydrothermal conditions using Ge-beryllonite $NaAlGeO_4$, as described by Fleet for halide sodalites [5] together with $NaBH_4$ salt and 4-molar NaOH. The reaction was performed at a temperature of 393K and a duration of 24h. Insertion of 4-molar NaOH solution was a compromise between a somewhat higher stability of BH_4^- in aqueous solution under usually strong alkaline conditions and the required lower molarity for Al-Ge-sodalite crystallization from Ge-beryllonite (usually 1M) [5].
The structure of the novel sodalite was characterized by X-ray powder diffraction and Rietveld refinement. The enclathrated BH_4^- anions could be analysed by IR-spectroscopy compared with the vibrations of the pure salt.
Thermal properties of the novel sodalite were characterized by high temperature IR-spectroscopy. Heated up to temperatures of at least 873K thermal decomposition of the sodalite framework was found to be in progress, whereas total decomposition of the enclathrated BH_4^- already occured. Simultaneous thermal analysis and X-ray heating investigations are in progress now, to clarify the thermal behaviour.

[1] Weitkamp, J., Fritz, M., Ernst, S.: Int. J. Hydrogen Energ. **20** (1995) 967-970.
[2] Barrer, R. M.: Hydrothermal Chemistry of Zeolites. Academic Press, London 1982.
[3] Buhl, J.-C., Gesing, T.M., Rüscher, C.H.: Microporous and Mesoporous Materials 80 (2005) 57-63
[4] Buhl, J.-C., Gesing, T.M., Rüscher, C.H.: Z. Krist Supplement 22 (2005) 143.
[5] Fleet, M. E.: Acta Cryst. 45 (1989) 843

Die *Fluorapatit*-Struktur als Bauprinzip für das Europium(III)-Oxid-Oxosilicat $Eu_{4,667}O[SiO_4]_3$

Ingo Hartenbach und Thomas Schleid*

Institut für Anorganische Chemie, Universität Stuttgart, Pfaffenwaldring 55, D-70569 Stuttgart

Das Mineral *Apatit* $Ca_5(F,OH)[PO_4]_3$ [1, 2] ist sehr flexibel bezüglich des Austauschs sowohl der Kationen als auch der komplexen Anionen. Wird die Phosphat-Einheit durch Silicat-Tetraeder $[SiO_4]^{4-}$ ersetzt und das Ca^{2+}- durch das annähernd gleichgroße Eu^{3+}-Kation ergäbe sich bei einer Formel $Eu_5\square[SiO_4]_3$ ein Überschuß von drei positiven Ladungen. Dieser wird einerseits durch den Einbau von O^{2-}-Anionen in die trigonalen Lücken der Kanäle, die die *Apatit*-Struktur entlang [001] aufweist und mit F^- bzw. OH^--Anionen auffüllt, annähernd kompensiert. Andererseits wird durch eine statistische Unterbesetzung der Eu^{3+}-Kationen (4,667 statt 5), und nicht durch Gemischtvalenz ($Eu^{2+/3+}$) wie beim Europium auch möglich, noch die Zahl der positiven Ladungen um eins reduziert (vgl. dazu das Paar $Sm_{4,667}O[SiO_4]_3$ [3] / $Sm_5O[SiO_4]_3$ [4]). In der Struktur existieren zwei kristallographisch unterschiedliche Lagen für die Eu^{3+}-Kationen, wobei diejenigen der Atomlage Eu1 von neun Oxid-Anionen in Form eines dreifach überkappten trigonalen Antiprismas umgeben sind, während jene der Atomlage Eu2 von sieben O^{2-} pentagonal bipyramidal koordiniert werden. Die statistische Unterbesetzung von Europium findet ausschließlich auf der Eu1-Lage statt, weil sich diese Kationen, ähnlich wie die *nicht* an Silicium gebundenen Oxid-Anionen, in einem Kanal entlang der *c*-Achse befinden und daher durch ihre höhere Beweglichkeit eine größere Variabilität zeigen. Die Synthese der Titelverbindung erfolgt durch Umsetzung von Eu_2O_3 mit SiO_2 im Verhältnis 7:9 unter Verwendung von CsCl als Flußmittel in evakuierten Kieselglasampullen bei 900 °C im Verlaufe von sieben Tagen. $Eu_{4,667}O[SiO_4]_3$ (CSD-Nummer: 416037) kristallisiert hexagonal in der Raumgruppe $P6_3/m$ (a = 946,97(8), c = 691,86(6) pm, Z = 2), betätigt Bindungsabstände in Bereichen von d(Eu–O) = 223 – 281 pm bzw. d(Si–O) = 161 – 162 pm und weist die folgenden Lageparameter auf:

Atom		*x/a*	*y/b*	*z/c*	U_{eq}/pm^2
Eu1*	(4*f*)	⅓	⅔	0,00016(7)	141(2)
Eu2	(6*h*)	0,23186(4)	0,99123(4)	¼	85(2)
Si	(6*h*)	0,3992(2)	0,3713(2)	¼	76(3)
O1	(6*h*)	0,3190(7)	0,4866(7)	¼	224(11)
O2	(6*h*)	0,5966(6)	0,4751(6)	¼	182(10)
O3	(12*i*)	0,3410(5)	0,2504(4)	0,0644(5)	253(8)
O4	(2*a*)	0	0	¼	206(18)

*Besetzungsfaktor der Eu1-Lage: 85,1(8)%

[1] H. Strunz, *Mineralogische Tabellen*, 8. Auflage, Akademische Verlagsgesellschaft Geest & Portig KG, Leipzig (1982).
[2] J. M. Hughes, M. Cameron, K. D. Croxley, *Amer. Mineral.* **74**, 870-876 (1989).
[3] I. Hartenbach, Th. Schleid, *Z. Kristallogr.* **220**, 206-210 (2005).
[4] M. G. Morgan, M. Wang, A. Mar, *Acta Crystallogr.* **E 58**, 70-71 (2002).

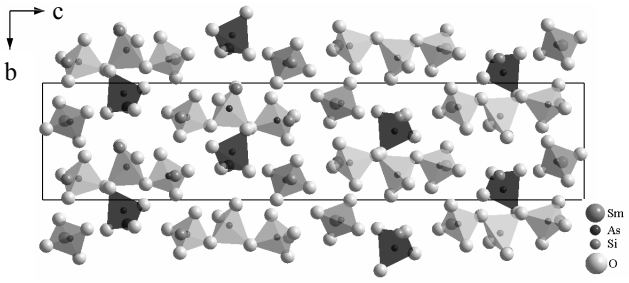
$Sm_5[AsO_4][SiO_4][Si_3O_{10}]$: Ein recht ungewöhnlich aufgebautes Samarium(III)-Oxoarsenat(V)-Oxosilicat(IV)

Dong-Hee Kang und Thomas Schleid*

Institut für Anorganische Chemie, Universität Stuttgart, Pfaffenwaldring 55, D-70569 Stuttgart

Bei Versuchen zur Darstellung von $Sm_3OCl[AsO_3]_2$ in Analogie zu $Gd_3OCl[AsO_3]_2$ [1] aus Samariumsesquioxid (Sm_2O_3), Samariumtrichlorid ($SmCl_3$) und Arsensesquioxid (As_2O_3) mit Caesiumchlorid (CsCl) als Flussmittel konnten als Nebenprodukt an der Ampulleninnenwand blassgelbe, lattenförmige Einkristalle detektiert werden. Die Reaktion wurde in evakuierten Kieselglasbehältern (SiO_2) bei 850 °C innerhalb von sieben Tagen durchgeführt. So verwundert es kaum, dass sich unter Lufteinfluss (O_2) ein Samarium(III)-Oxoarsenat(V)-Oxosilicat(IV) mit der Zusammensetzung $Sm_5[AsO_4][SiO_4][Si_3O_{10}]$ gebildet hat, das monoklin in der Raumgruppe $P2_1/n$ (a = 662,57(5), b = 679,16(5), c = 3109,2(2) pm, β = 93,084(6)°) und vier Formeleinheiten pro Elementarzelle kristallisiert.

In der Kristallstruktur liegen fünf kristallographisch unterschiedliche $(Sm)^{3+}$-Kationen mit Koordinationszahlen von acht und neun vor. So ist $(Sm1)^{3+}$ von neun Sauerstoffatomen in Form eines überkappten quadratischen Antiprismas umgeben. Die anderen vier Sm^{3+}-Kationen werden durch acht Sauerstoffatome koordiniert. Die Koordinationspolyeder von $(Sm2)^{3+}$, $(Sm4)^{3+}$ und $(Sm5)^{3+}$ bestehen aus doppelt überkappten trigonalen Prismen, $(Sm3)^{3+}$ weist dagegen eher ein doppelt überkapptes Oktaeder auf. In allen Fällen liegen die Sm–O-Abstände jedoch zwischen 230 und 273 pm.



In der Gesamtstruktur treten sowohl isolierte Oxoarsenat(V)-Tetraeder $[AsO_4]^{3-}$ (d(As–O) = 165 – 168 pm; vgl. $Sm[AsO_4]$ [2]) und Oxosilicat(IV)-Tetraeder $[SiO_4]^{4-}$ (d(Si–O) = 156 – 169 pm) in Erscheinung als auch *catena*-Oxotrisilicat-Einheiten $[Si_3O_{10}]^{8-}$ (d(Si–O) = 158 – 169 pm) aus drei über gemeinsame Ecken zum Kettenfragment kondensierten $[SiO_4]^{4-}$-Tetraedern (vgl. dazu etwa B-$Tm_2Si_2O_7 \equiv Tm_4[SiO_4][Si_3O_{10}]$ [3]).

[1] D.-H. Kang, Th. Komm, Th. Schleid, *Z. Kristallogr.* **Suppl. 22**, 157-157 (2005).
[2] D.-H. Kang, Th. Schleid, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **631**, 1799-1802 (2005).
[3] I. Hartenbach, F. Lissner, Th. Schleid, *Z. Naturforsch.* **58 b**, 925-927 (2003).

Crystal Structure of a Novel $Ca(PO_3)_2$ Polymorph

M. Weil

Institute for Chemical Technologies and Analytics, Division of Structural Chemistry, Vienna University of Technology, Getreidemarkt 9/164-SC, A-1060 Vienna, Austria

mweil@mail.zserv.tuwien.ac.at

Calcium phosphates are important biomaterials that are used as bone substitutes, e.g. in form as dental and orthopaedic implants, as implant coatings or cements. Therefore considerable effort has been made to get a deeper insight into the synthetic and structural chemistry of various calcium phosphate phases. This also applies for the calcium phosphate with nominal composition $Ca(PO_3)_2$, i.e. calcium polyphosphate but sometimes also referred to as calcium metaphosphate. Although in older handbooks [1] the existence of four polymorphs of this composition is described, only two forms are structurally well-characterized, *viz.* β-$Ca(PO_3)_2$ [2] and γ-$Ca(PO_3)_2$ [3], both of which contain polyphosphate chains. During phase formation experiments in the phosphate-rich region of the $CaO–P_2O_5$ phase diagram, a novel modification, α-$Ca(PO_3)_2$, was obtained by quenching the sample shortly below the melting temperature.

α-$Ca(PO_3)_2$ (*Cc*, Z = 16, *a* = 13.6835(14) Å, *b* = 19.981(2) Å, c= 6.7535(7) Å, β = 94.514(2)°, V = 1840.7(3) Å^3, 4929 structure factors, 326 parameters, R[$F^2 > 2\sigma(F^2)$]= 0.0561] adopts a new structure type and contains 4 Ca, 8 P and 24 O atoms in the asymmetric unit. The structure is composed of two different kinds of polyphosphate chains. One helical chain with a chain periodicity ***P*** of 12 extends parallel to [100] whereas the second chain runs in an unidirectional manner with a chain periodicity ***P*** of 2 parallel to [001]. All P–O distances are in the usual range observed for other *catena*-polyphosphates, with averages of 1.473 Å for terminal and 1.578 Å for bridging P–O bonds. The Ca^{2+} atoms are located in the vacancies of the structure. They have coordination numbers (CN) of 7 and 8 and are coordinated only by terminal O atoms of the polyphosphate chains, with Ca–O distances varying from 2.297(5) to 3.075(5) Å.

[1] *Gmelins Handbuch der anorganischen Chemie*: 20, Calcium. 8. Auflage, Teil B3, p. 1186-1189. Verlag Chemie, Weinheim Germany, 1961.
[2] L. E. Jackson, B. M. Kariuki, M. E. Smith, J. E. Barralet, A. J. Wright. *Chem. Mater*. **17**, 4642-4646 (2005).
[3] M. Schneider, K. H. Jost, P. Leibnitz, *Z. Anorg. Allgem. Chem.* **527**, 99-104 (1985).

Die Kristallstruktur der späten Lanthanoid–Polyphosphate $Ln P_3O_9$ (*Ln* = Dy, Ho, Er, Yb)

H. A. Höppe* und S. Sedlmaier
Institut für Anorganische und Analytische Chemie,
Albert-Ludwigs-Universität Freiburg, 79104–Freiburg

E-Mail: henning.hoeppe@ac.uni-freiburg.de

Während die Kristallstrukturen der frühen Lanthanoid-Polyphosphate (*Ln* = La . . . Gd) orthorhombisch beschrieben wurden, war die Struktur der späten *Ln*-Polyphosphate bislang zumindest nicht einheitlich beschrieben [1–3]. Ein Grund dafür könnte darin liegen, dass deren Kristallstrukturen aufgrund unserer Erkenntnisse inkommensurabel moduliert sind und sich erst durch eine entsprechende vierdimensionale Verfeinerung befriedigende thermische Auslenkungsparameter und interatomare Abstände erhalten lassen. In dieser Arbeit werden die für LnP_3O_9 mit *Ln* = Dy, Ho, Er, Yb verfeinerten Strukturen am Beispiel von ErP_3O_9 beschrieben. Die Verfei-

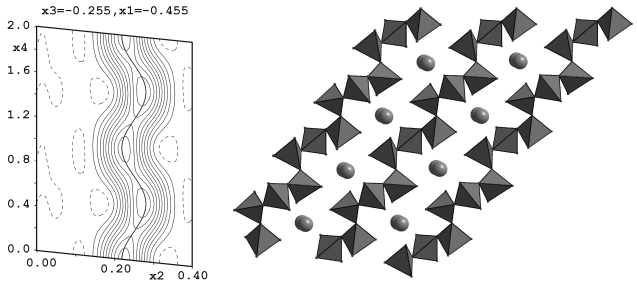


Abbildung 1: F_{obs}-Karte der Lage-Modulation von Er und Strukturbild (Blick entlang **b**).

nerung der Kristallstruktur von ErP_3O_9 gelang in der Superraumgruppe $Cc(0\beta0)0$ mit $\mathbf{q} = 0.362\mathbf{b}^*$, $a = 14.0543(16)$, $b = 6.6585(11)$, $c = 10.0018(12)$ Å und $\beta = 127.529(7)°$. Durch hierarchische Substitution und simultane Symmetrieerniedrigung lässt sich die Kristallstruktur (Abb. 1, rechts) letztlich vom Cu-Typ ableiten, was die während der Strukturverfeinerung auftretende ψ-Flächenzentrierung erklärt. Die *catena*–Polyphosphatanionen folgen der Lage-Modulation der Er-Atome (Abb. 1, links) mit kaum schwankenden P–O–Bindungslängen und –winkeln. Die Er-Atome sind dadurch an jedem Punkt der Modulationsperiode verzerrt oktaedrisch ausschließlich von terminalen O-Atomen koordiniert.

Literatur

[1] H. Y.-P. Hong, *Acta Crystallogr. B* **1974**, *30*, 1857–1861.

[2] G. I. Dorokhova, O. G. Karpov, *Kristallogr.* **1984**, *29*, 677–680.

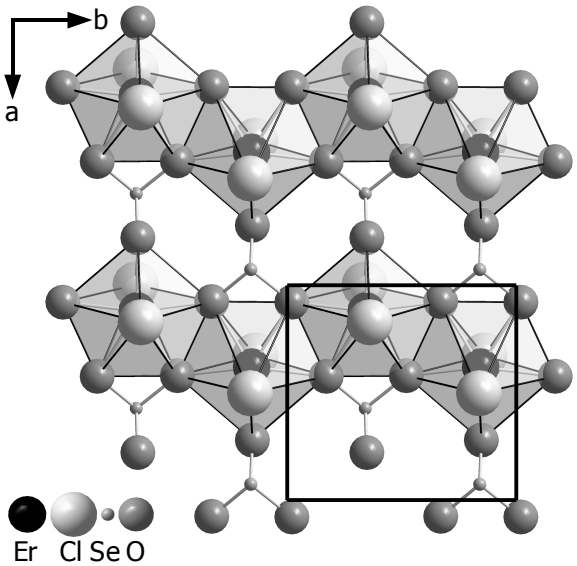
[3] N. Yu. Anisimova, V. K. Trunov, N. B. Karmanovskaya, N.N. Chudinova, *Izv. Akad. Nauk SSSR, Neorg. Mat.* **1992**, *28*, 441–444.

$RbErCl_2[SeO_3]$: The First RbCl Derivative of $ErCl[SeO_3]$

Christian Lipp and Thomas Schleid*

Institut für Anorganische Chemie, Universität Stuttgart,
Pfaffenwaldring 55, D-70569 Stuttgart

With $RbErCl_2[SeO_3]$ the first Rb^+-containing analogue to $CsTmCl_2[SeO_3]$ [1] has been synthesized. Pale pink single crystals were obtained by the reaction of Er_2O_3 and SeO_2 in a molar ratio of 1 : 4 with a LiCl/RbCl low temperature flux in an evacuated silica ampoule at a temperature of 500 °C within one month. Monoclinic $RbErCl_2[SeO_3]$ crystallizes in the space group $P2_1/n$ (no. 14) with a = 655.46(4), b = 692.45(4), c = 1679.08(9) pm, β = 97.181(5)° and Z = 4. The crystal structure is dominated in particular by parallel $^1_\infty\{[ErO^e_{4/2}O^t_{1/1}Cl^t_{2/1}]^{5-}\}$ chains of *trans*-edge sharing pentagonal bipyramids which are connected via ψ^1-tetrahedral $[SeO_3]^{2-}$ anions propagating along [010] (see figure; d(Se–O) = 166 – 170 pm). In contrast to the $ErCl[SeO_3]$ structure [2] the Cl^- anions are strictly occupying the apices of the pentagonal bipyramids $[ErO_5Cl_2]$ (d(Er–O) = 226 – 240 pm, d(Er–Cl) = 261 and 262 pm). In order to illustrate the coordination spheres of the Rb^+ cations it might be helpful to describe the six surrounding Cl^- anions as a distorted trigonal prism capped by *all* three oxygen atoms of a single $[SeO_3]^{2-}$ unit. The Rb^+–Cl^- distances are 328 – 348 and 393 pm, whereas those between Rb^+ and O^{2-} amount to 297 (ECoN = 1.04), 365 (ECoN = 0.10) and 396 pm (ECoN = 0.01; see [3] for the ECoN definition for Effective Coordination Numbers). Thus the latter two O^{2-} anions are of minor to almost negligible influence for the coordination sphere (CN = 7 + *2*) of the Rb^+ cation.



[1] J. Wontcheu, Th. Schleid, *J. Solid State Chem.* **171**, 429-433 (2003).
[2] M. S. Wickleder, *Z. Naturforsch.* **57 b**, 1414-1418 (2002); *Acta Crystallogr.* **E 59**, i31-i32 (2003).
[3] R. Hoppe, *Z. Kristallogr.* **150**, 23-52 (1979).

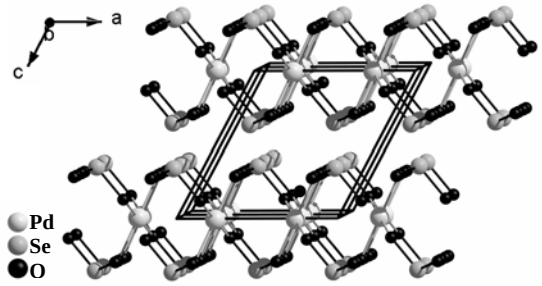
$PdSeO_3$: Das erste Selenit der Platinmetalle

A. Arndt und M. S. Wickleder*

Institut für Reine und Angewandte Chemie, Universität D-26111 Oldenburg.

mathias.wickleder@uni-oldenburg.de

Obwohl Verbindungen der Edelmetalle von erheblicher Bedeutung sind, ist ihre Strukturchemie bisher nur unzureichend untersucht worden. Das gilt vor allem für einfache anorganische Verbindungen mit komplexen Oxo-Anionen. Ein Teil der Aufklärungsarbeit ist uns mit der Synthese einer Reihe von Sulfaten des Platins sowie Selenaten des Goldes gelungen[1]. Die Oxidation von Palladium mit Selensäure lieferte nun darüber hinaus rote Einkristalle von $PdSeO_3$[2]. $PdSeO_3$ ist das erste Selenit aus der Gruppe der Platinmetalle und ausserdem neben $PdSO_4$ die zweite strukturell charakterisierte einfache Platinmetallverbindung mit einem Oxo-Anion.



Stapelung der elekronisch neutralen Schichten $^2_\infty[Pd(SeO_3)_{4/4}]$ entlang [102].

Die Kristallstruktur der monoklinen Verbindung (*C*2/*m*; Z = 4; *a* = 6,788(2) Å; *b* = 7,030(2) Å; *c* = 7,008(2) Å; β = 118,09(3)°) besteht aus Schichten, die aus quadratisch-planar koordinierten Pd^{2+}-Ionen und pyramidalen SeO_3^{2-}-Gruppen aufgebaut sind. Die Schichten werden offenbar nur von schwachen Wechselwirkungen zwischen den freien Elektronenpaaren der Selenatome zusammengehalten.

Die Abstände innerhalb der Selenit-Ionen sind unterschiedlich (1,69 und 1,76 Å) in Übereinstimmung mit den unterschiedlichen Bindungen an das Palladium-Ion. Diese Unterschiede spiegeln sich auch in den beobachteten Energien im IR-Spektrum wieder.

Für die Darstellung von $PdSO_3$ wurden 30 mg Pd und 1 ml H_2SO_4 in einer geschlossenen Glasampulle (Länge 10 cm, Breite 6 mm) für 72 h auf 350 °C erhitzt und anschliessend langsam abgekühlt (3 °C/h).

[1] M. Pley, M. S. Wickleder, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **630**, 1036-1039 (2004); M. Pley. M. S. Wickleder, *Angew. Chem.*, **116**, 4262-4264 (2004); M. Pley, M. S. Wickleder, *Eur. J Inorg. Chem.*, 529-535 (2005); O. Büchner, M. S. Wickleder, Z. Anorg. Allg. Chem. **630**, 1079-1083 (2004); O. Büchner, M. S. Wickleder, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **630**, 1714 (2004); O. Büchner, *Dissertation*, Universität Oldenburg (2005).

[2] A. Arndt, M. S. Wickleder, *unpublished*.

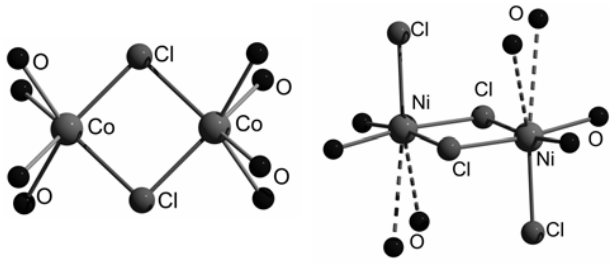
Übergangsmetallarme Chlorid-Oxo-Selenate (IV) der Selten-Erd-Elemente

M. Ben Hamida[a], M. S. Wickleder[a]*

[a]Universität Oldenburg, Institut für Reine und Angewandte Chemie, Postfach 2503, 26111 Oldenburg.

makram.ben.hamida@uni-oldenburg.de

Neben Chlorid-Oxo-Selenate (IV) der Zusammensetzung $ASE(SeO_3)_2Cl$ (SE = La, Nd, Sm, Gd, Tb; A = Mn, Co, Cu) konnten wir einige übergangsmetallärmere Verbindungen darstellen und charakterisieren [1-4]. Die Kristallstrukturen von $CoSE_{10}(SeO_3)_{12}Cl_8$ und $NiSE_{10}(SeO_3)_{12}Cl_8$ (SE = La, Nd) zeigen einen sehr ähnlichen Aufbau. Die M^{3+}-Ionen werden von den SeO_3^{2-}-Gruppen zu Schichten verknüpft, die alternierend mit Cl^--Schichten gestapelt sind. Innerhalb der Chloridschichten befinden sich auch die Übergangsmetallionen. Sie werden von zwei Cl^--Ionen zu Dimeren verknüpft, aber die weitere Koordination mit Sauerstoffatomen ist stark unterschiedlich. In den Kobaltverbindungen ergänzen vier Sauerstoffatome die Koordinationssphäre zu einem trigonalen Prisma, so daß zwei dieser trigonalen Prismen über eine gemeinsame Cl-Cl-Kante das $\{[CoCl_{2/2}O_{4/1}]\}_2$-Dimer bilden. In den Strukturen der Nickelverbindungen erweitern drei Sauerstoffatome die Ni^{2+}-Koordination zu einer quadratischen Pyramide, deren Grundfläche durch zwei weitere Sauerstoffatome in deutlich erweitertem Abstand überkappt wird so daß $[NiCl_{1/1}Cl_{2/2}O_{4/1}]\}_2$-Dimere entstehen. Im Bezug auf die Verknüpfung der SE^{3+}-Ionen ähnelt die Struktur von $Cu_3La_{11}(SeO_3)_{12}Cl_{12}$ jenen von $MSE_{10}(SeO_3)_{12}Cl_8$ (SE = La, Nd, M = Co, Ni). Der Unterschied ist in der Anordnung und Koordination der Cu^+-Ionen zu sehen, die sich zwischen Schichten aus Cl^--Ionen in tetraedrischer Koordination befinden. Die Tetraeder sind innerhalb der Schichten über Ecken und Kanten verknüpft.



Vergleich der$\{[CoCl_{2/2}O_{4/1}]\}_2$- und $\{[NiCl_{1/1}Cl_{2/2}O_{4/1}]\}_2$-Dimere in den Kristallstrukturen von $ANd_{10}(SeO_3)_{12}Cl_8$ (A = Co, Ni)

[1] M. S. Wickleder, *Chem. Rev.* **2002**, *102*, 2011, and references therein.

[2] M. S. Wickleder, M. Ben Hamida, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2003**, *629*, 556.

[3] M. Ben Hamida, *Diplomarbeit*, Universität zu Köln, **2004** unveröffentlicht.

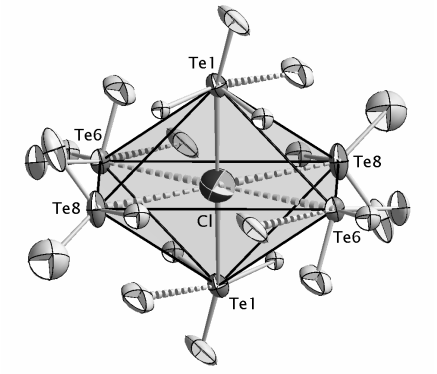
[4] M. S. Wickleder, in *Handbook on the Physics and Chemistry of Rare Earths* (ed. J.-C. Bünzli, K. Gschneidner, V. Pecharsky), Vol. 35, p. *45*, **2005** Elsevier Science Publishers, New York.

$Y_{11}ClTe_{16}O_{48}$: Ein sehr chloridarmes Yttrium-Chlorid-Oxotellurat(IV)

Patrick Höss und Thomas Schleid*

Institut für Anorganische Chemie, Universität Stuttgart, Pfaffenwaldring 55, D-70569 Stuttgart

Bislang traten Selten-Erd-Metall(III)-Chlorid-Oxotellurate(IV) des Formeltyps $M_{11}ClTe_{16}O_{48}$ (M = Dy – Yb) [1–3] nur bei Synthesen der halogenfreien Vertreter $M_2Te_4O_{11}$ [1, 4] als Nebenprodukte durch den Einbau von Chlorid-Anionen aus dem Flussmittel (CsCl) auf. $Y_{11}ClTe_{16}O_{48}$ hingegen wurde gezielt durch den Einsatz von Y_2O_3, YCl_3 und TeO_2 im molaren Verhältnis von 16:1:48 unter Zugabe von CsCl als Flussmittel in evakuierten Kieselglasampullen bei 800 °C (10 d) dargestellt. Das zu den übrigen Vertretern dieses Formeltyps isotype $Y_{11}ClTe_{16}O_{48}$ kristallisiert triklin (a = 551,73(3), b = 1194,18(6), c = 1834,84(9) pm, α = 100,846(3), β = 95,477(3), γ = 100,172(3)°; Z = 1) in der Raumgruppe $P\,\bar{1}$ (Nr. 2). Die Kristallstruktur enthält sechs verschiedene Y^{3+}-Kationen, die ausschließlich von Sauerstoff koordiniert sind (d(Y–O) = 220 – 283 pm; CN = 6 – 8). Die acht kristallographisch unterschiedlichen Te^{4+}-Kationen werden zwar ebenfalls fast nur von Sauerstoff umgeben (d(Te–O) = 184 – 218 pm; CN = 3 – 4), Te1 weist jedoch als einziges Kation überhaupt auch ein Chlorid-Anion in seiner ersten Koordinationssphäre auf (d(Te1–Cl) = 287 pm). Zusätzlich bestehen starke sekundäre Wechselwirkungen zwischen den einzelnen Oxotellurat(IV)-Anionen (d'(Te–O) = 248 – 285 pm). Die Besonderheit in der Struktur bildet die Position des Chlorid-Anions auf spezieller Lage (1*e*) in Kanälen, die durch die *nicht*-bindenden Elektronenpaare ("lone pairs") der Oxotellurat(IV)-Anionen ausgekleidet werden. Das Chlorid-Anion wird in erster Koordinationssphäre linear von zwei Te1-Spezies (d(Te1–Cl) = 287 pm) koordiniert und in zweiter Koordinationssphäre von vier weiteren Te^{4+}-Kationen (d(Te6–Cl) = 353 pm, d(Te8–Cl) = 358 pm) umgeben, so dass sich insgesamt eine 2+4-Koordination in Form eines stark verzerrten Oktaeders (siehe Abbildung) ergibt.



[1] S. F. Meier, Dissertation, Universität Stuttgart (2002).
[2] S. F. Meier, Th. Schleid, *Z. Anorg. Allg. Chem.* (2006), zur Publikation eingereicht.
[3] P. Höss, S. F. Meier, Th. Schleid, *Z. Anorg. Allg. Chem.* (2006), in Vorbereitung.
[4] S. F. Meier, Th. Schleid, *Z. Naturforsch.* **59 b**, 881-888 (2004).

Kristallchemie von $SEScO_3$ Einkristallen (SE = Dy, Gd, Sm)

B. Veličkov[a], F. Emmerling[b], R. Bertram[a], M. Bernhagen[a]

[a]Institut für Kristallzüchtung, D-12489 Berlin.
[b]Bundesanstalt für Materialforschung und -püfung, D-12489 Berlin.

Velickov@ikz-berlin.de

Die Seltenerd-Scandate $SEScO_3$ (SE = La bis Ho) gehören zur Perovskitgruppe mit der allgemeinen Formel AXO_3. Sie sind isostrukturell mit dem orthorhombischen $CaTiO_3$ und werden mit der Raumgruppe Pnma beschrieben [1]. Die Kristallchemie dieser Reihe ist ausgenommen vom $GdScO_3$ [2] mit der Rietveldanalyse an Pulvern untersucht worden [1]. Eine Synthese hinreichend großer Einkristalle ist u.a. durch hohe Schmelztemperaturen (> 2000°C) erschwert.

Erstmals konnten als Einkristalle neben $GdScO_3$ auch $DyScO_3$ und $SmScO_3$ in Größen von 20 x 80 mm mit einer modifizierten Czochralski-Methode (aktiver Nachheizer) gezüchtet werden. Somit war es möglich die Struktur an Einkristallen zu verfeinern und die chemische Zusammensetzung mittels ICP OES zu bestimmen.

Die Strukturverfeinerung an $GdScO_3$ bestätigt die Ergebnisse von [2]. In der Kristallstruktur besetzen die Scandiumionen die über Spitzen verknüpften Oktaeder (X-Position), die Seltenen Erden die größere A-Position. Da die SE-Kationen zu klein sind, um die ideale kubische Perovskitstruktur mit 12-fach koordinierten Plätzen zu bilden, kommt es zu einer Verkippung der Oktaeder in [110]- und [001]-Richtung der pseudokubischen Zelle. Dieses verzerrt die Geometrie der A-Position, so dass die SE-Kationen streng genommen von 8 Sauerstoffatomen koordiniert sind. Der Verkippungswinkel der Oktaeder korreliert negativ mit der Größe des SE-Kations auf der A-Position, im Fall des $DyScO_3$ ist dieser folglich am größten. Die Größe des SE-Kations beeinflusst stark die Varianz in den Bindungslängen und –winkel der A- Position und schwächer die der X-Position.

Die SE-Scandate sind nicht stöchiometrisch zusammengesetzt. Die ICP OES Analysen zeigen gegenüber der idealen Zusammensetzung einen Überschuss an Scandium und einen Unterschuss an der Seltenerdkomponente. Die Verfeinerung der Platzbesetzungen mit der Strukturanalyse ergibt, dass auf der großen A-Position eine Unterbesetzung an Seltenen Erden vorliegt, der Ladungsausgleich erfolgt über Sauerstoffvakanzen auf der O(2)-Position, die Scandiumposition ist vollständig besetzt. Die kristallchemischen Formeln können wie folgt angegeben werden:

$(\square_{0.06}Dy_{0.94})ScO_{2.91}$, $(\square_{0.07}Gd_{0.93})ScO_{2.90}$ und $(\square_{0.06}Sm_{0.94})ScO_{2.91}$.

Sowohl die Ergebnisse der Einkristallstrukturanalyse als auch der ICP OES ergeben für alle Kristalle jeweils das gleiche SE/Sc-Verhältnis.

[1] R.P. Liferovich, R.H. Mitchell, *J. Solid State Chem.* **177**, 2188-2197 (2004).
[2] S.N. Amanyan, E.V. Antipov, V.A. Antonov, P.A. Arsen'ev, *Russ. J. Inorg. Chem.* **32**, 1225-1228 (1987).

Strukturelle Entwicklung des CaV_3O_7 zu tiefen Temperaturen

S. Prinz, G. Roth

Institut für Kristallographie, RWTH Aachen, Jägerstr. 17-19, D-52056 Aachen

prinz@xtal.rwth-aachen.de

Die Entwicklung der Gitterparameter und die strukturellen Änderungen des CaV_3O_7 wurden mittels Einkristall-Röntgenbeugung im Temperaturintervall von 298-100K untersucht. Bei Raumtemperatur wurden folgende Parameter ermittelt: Raumgruppe *Pnma* a= 10.446(2)Å, b= 10.364(2)Å, c= 5.288(1)Å, V= 572.5(2)Å^3, Z= 4.

Die bereits in der Raumgruppe *Pnam* beschriebene Struktur CaV_3O_7 [1, 2] ist ein Vertreter der CaV_nO_{2n+1}-Plakettenverbindungen. Es handelt sich um ein quasi zweidimensionales spin-1/2-System, bei dem ¼ der $V^{4+}O_5$-Plaketten nicht durch Vanadium besetzt sind (siehe Abb.). Die Struktur besteht aus VO_5-Pyramiden, die parallel zur kristallographischen c-Richtung endlose Reihen bilden und die entlang der kristallographischen b-Richtung über Kanten zu V_3O_7-Schichten verknüpft sind. Die Ca^{2+}-Ionen sind oberhalb und unterhalb der unbesetzten Plakettenplätze zwischen den Schichten eingebaut. Die Spin-Austauschwechselwirkungen zwischen den V^{4+}-Ionen innerhalb der Schichten sind über Ecken stärker als über Kanten [3]. Dies führt dazu, dass sich eine alternierende Ordnung von in sich antiferromagnetisch geordneten lückenlosen Reihen und lückenhaften, in sich ferromagnetisch geordneten Reihen ergibt.

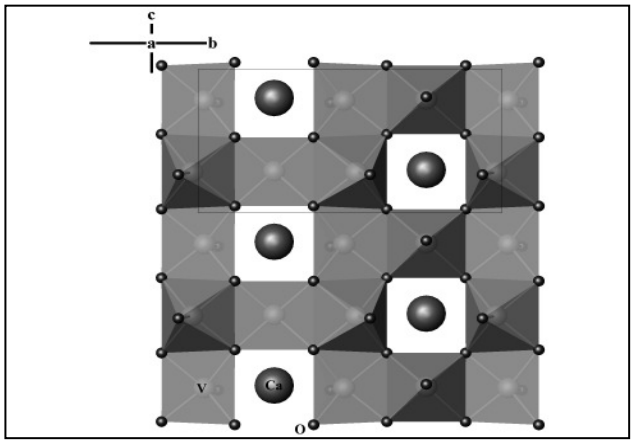


Abb.: Kristallstruktur von CaV_3O_7, Proj. senkrecht a.

In diesem Beitrag werden die temperaturabhängigen Änderungen der Gitterparameter und der Atomkoordinaten diskutiert. Die Verschiebungen der Atome im betrachteten Temperaturbereich von 298-100K werden in einer vereinfachten Darstellung zusammengefasst. Der negative lineare Ausdehnungskoeffizient der Struktur entlang der kristallographischen b-Richtung wird qualitativ erklärt.

[1] J. C. Bouloux et al., *Acta Cryst.* B**29**, 269-275 (1973)
[2] N. Nishiguchi et al., *J.Phys.:Cond.Mat.* **14**, 5731-46 (2002)
[3] M.-H. Wangbo et al., *Sol. State Commun.* **114**, 27 (2000)

Struktur des $Cs_2Cl_2CuV_2O_6$

S. Prinz, G. Roth

Institut für Kristallographie, RWTH Aachen, Jägerstr. 17-19, D-52056 Aachen

prinz@xtal.rwth-aachen.de

Die Oxychlorid-Verbindung $Cs_2Cl_2CuV_2O_6$ konnte erstmals durch Synthese aus einer eutektischen CuCl-CsCl-Salzschmelze und einem V_2O_3-V_2O_5-Gemisch im Argondurchstrom hergestellt werden. Die Einkristall-Röntgenstrukturanalyse liefert folgende Ergebnisse: Raumgruppe $P\,4_12_12$, Gitterparameter: a= 7.9146(2)Å, c= 34.681(1)Å, V= 2172.4(1)Å^3; Z= 8.

Es handelt sich bei dem synthetisierten Material um intensiv grüne, transparente Kristalle, deren Struktur hier erstmals beschrieben wird. Sie besteht aus über Ecken verknüpften, endlosen Ketten von VO_4-Tetraedern, deren Spitzen alternierend in entgegengesetzte Richtungen zeigen. Die Ketten laufen parallel der <110>-Richtungen. Über Sauerstoffe der VO_4-Tetraederecken sind in c-Richtung Cu^{2+}-Ionen gebunden, die zusätzlich von je zwei Chloridionen koordiniert sind. Eine ähnliche Cu^{2+}-Koordination ist für die Verbindung Cu_2OCl_2 bekannt [1, 2], im $Cs_2Cl_2CuV_2O_6$ ist Cu^{2+} jedoch im Unterschied zur letzteren aplanar koordiniert. Eingeschlossen von den über Cu^{2+} verbrückten V^{4+}-Tetraederketten liegen die beiden kristallographischen Cs^+-Positionen. Sie sind von je sieben O^{2-}- und vier Cl^--Ionen koordiniert.

Die Cs1-O- bzw. Cs2-O-Bindungslängen liegen zwischen 3.244(3)-3.495(3)Å und 3.203(3)-3.803(3)Å respektive, die entsprechenden Cs-Cl Abstände zwischen 3.491(1)-3.876(1)Å und 3.415(1)-3.739(1)Å für die Cs1- bzw. Cs2-Lagen. Die Bindungslängen im Cu-Polyeder betragen 1.911(3)Å für die Cu-O-Abstände und 2.284(1)Å für die Cu-Cl-Abstände. Die O-Cu-O-Bindungswinkel liegen bei 166.8(1)°, die Cl-Cu-Cl-Bindungswinkel bei 165.1(5)°. Die VO_4-Tetraeder weisen V-O Bindungslängen von 1.61(2)-1.78(3)Å und 1.61(3)-1.79(3)Å für die V1- bzw. V2-Lagen auf.

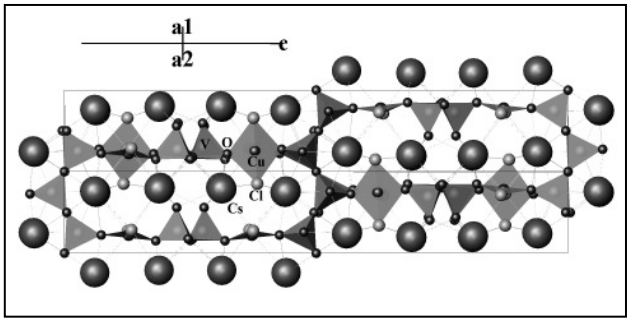


Abb.: Projektion der Kristallstruktur von $Cs_2Cl_2CuV_2O_6$ auf die (110)-Ebene

[1] R. Arpe, H. Mueller-Buschbaum, *Z. Naturforsch., B: Chem. Sci.,***32**, 380-382 (1977).
[2] S.V. Krivovichev, S.K. Filatov, P.C. Burns, *Can. Mineral.,* **40**, 1185-1190 (2000).

Phase separation into two cubic perovskites in the system $Na_{0.8}W_{1-y}Nb_yO_3$

T. Debnath[a], C.H. Rüscher, Th. M. Gesing, A. Hussain[b]

[a]Institut für Mineralogie, Universität Hannover, Welfengarten 1, 30167 Hannover
[b]Department of Chemistry, Dhaka University, Bangladesh

c.ruescher@mineralogie.uni-hannover.de

Attempts were made to prepare Niobium doped sodium tungsten bronzes. Therefore a series of mixtures according to the molar ratio x/2 Na_2WO_4 + (1-x-y/2) WO_3 + (x-y)/2 WO_2 + y/2 Nb_2O_5 with x in the range of $0.4 \le x \le 0.8$ for y = 0 (group A) and x = 0.80 for y = 0.0 to 0.4 (group B) were reacted at temperature of 600°C and 700°C in evacuated and sealed SiO_2 glass tubes. The lattice parameters (Guinier method) of the A group polycrystalline products follow the equation a = 378.45 + 8.20x pm reported for the cubic sodium perovskite tungsten bronzes (PTB_C) [1], where x is given by the nominal composition. The optical reflectivity of these samples is explained by the free carrier effect using single crystal data sets given in Ref. [2]. The products of group B (y > 0) show two cubic phases (B1, B2) possessing lattice parameter value $a_{B1} \approx 385.55$ pm and $a_{B2} \approx 383.95$ pm for $y \ge 0.15$ slightly depending on nominal composition (Fig. 1). Slices of these samples show in the optical microscope measurements (reflection mode) mixtures of the red and light-blue crystals. The red crystals show in EDX analysis only Na and W in the same way as the y = 0 sample. The slight decrease in lattice parameter with increasing y is explained by a decrease in Na content for phase B2 (x = 0.8 to 0.7). This explanation is supported by optical spectroscopy data concerning a decrease in the free carrier concentration. Light-blue crystals (B1 phase) show Na, W and Nb in the EDX spectra and no evidence of free carrier effects in the optical spectra.

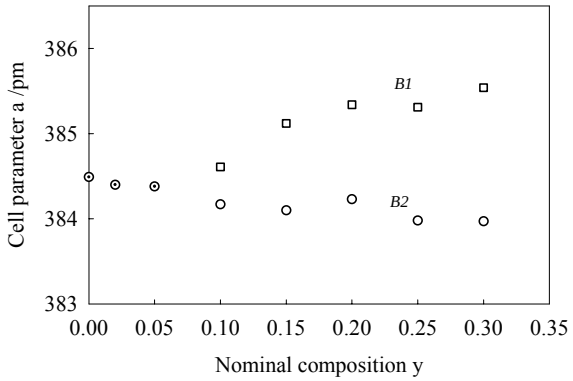


Fig.1 Variation of cell parameter of $Na_{0.80}Nb_yW_{1-y}O_3$ with nominal composition y.

[1] B.W. Brown, E. Banks, J. Am. Chem. Soc. **76**, 963 (1954).
[2] J.F. Owen, K. J. Teegarden and H. R. Shanks. Physical Review B. **18**, 3827 (1978).

Neue Dimetallate der Alkalimetalle: $Cs_6[Cr_2O_7]$ und $Cs_6[Ge_2O_7]$

Gero Frisch und Caroline Röhr

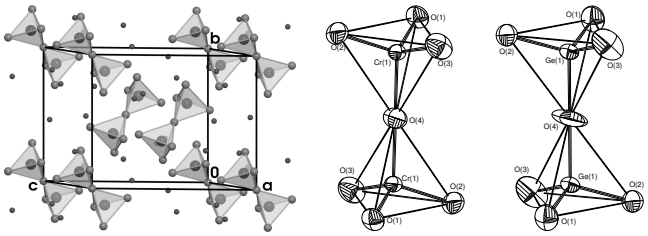
Institut für Anorganische und Analytische Chemie
Albertstr. 21, D-79110 Freiburg

gero@limonite.chemie.uni-freiburg.de

Die Dimetallate(III,IV) der Alkalimetalle enthalten bei großen Alkalimetallionen inversionssymmetrische $[M_2O_7]^{n-}$-Anionen mit $\measuredangle_{M-O-M}=180°$, während bei entsprechenden Verbindungen der leichteren Alkalimetalle deutlich kleinere Winkel auftreten [1,2].

Aus dieser Strukturfamilie konnten nun $Cs_6[Cr_2O_7]$ und $Cs_6[Ge_2O_7]$ erstmals einkristallin dargestellt und charakterisiert werden.

$Cs_6[Cr_2O_7]$ ($P\,2_1/c$, a=723.1(1), b=983.2(2), c=1215.8(2) pm, β=125.57(1)°, Z=2, R1=0.031) wurde aus Cs, CsO_2 und Cr_2O_3 bei 500°C dargestellt. Die Verbindung enthält inversionssymmetrische $[Cr_2O_7]^{6-}$-Anionen, und kristallisiert wie alle $A_6[M_2O_7]$-Verbindungen mit $\measuredangle_{M-O-M}=180°$ im $K_6[Co_2O_7]$-Typ [3].



$Cs_6[Ge_2O_7]$ ($P\,2_1/c$, a=719.6(2), b=978.4(2), c=1208.2(2) pm, β=125.500(4)°, Z=2, R1=0.037) entstand bei 700°C als Nebenprodukt in einem Reaktionsansatz, der Cs, Pb und GeO_2 enthielt. Die von Schartau und Hoppe [4] anhand von Guinier-Simon-Aufnahmen vermutete Zugehörigkeit dieser Verbindung zum $K_6[Co_2O_7]$-Typ konnte durch Einkristalldaten bestätigt werden. Versuche zur phasenreinen Synthese werden zur Zeit unternommen.

Bei Verbindungen des $K_6[Co_2O_7]$-Typs ist die Inversionssymmetrie des Anions durch die Lagesymmetrie des zentralen O-Atoms vorgegeben. Mögliche Abweichungen davon durch statische Fehlordnung können bei $Cs_6[Ge_2O_7]$ nicht ausgeschlossen werden. Eine TLS-Analyse der Einzeltetraeder legt allerdings nahe, dass eine Knickschwingung vorliegt.

[1] Hoch, Röhr *Z. Naturforsch.* **56b**, 423 (2001).
[2] Halwax, Völlenkle *Monatsh. Chem.* **117**, 969 (1986).
[3] Jansen, Hoppe *Z. Anorg. Allg. Chem.* **409**, 152 (1974).
[4] Schartau, Hoppe *Naturwissenschaften* **60**, 105 (1973).

$Rb_5Fe(MoO_4)_4$ – a novel stucture type with isolated $Fe_2Mo_8O_{32}$ clusters

Maria Wierzbicka, Uwe Kolitsch, Ekkehart Tillmanns

Institut für Mineralogie und Kristallographie, Geozentrum, Universität Wien, Wien, Austria.

maria.wierzbicka@univie.ac.at

In the course of an ongoing research project on new micro- and nanoporous silicates in the system M^{1+}-(M^{2+}-)M^{3+}-Si-O-H (M^{1+} = Na, K, Rb, Cs; M^{2+} = Sr, Ba; M^{3+} = Sc^{3+}, V^{3+}, Cr^{3+}, Fe^{3+}, In^{3+}, Y^{3+}, Yb^{3+}), we have obtained, as a byproduct, small reddish prisms of the new molybdate $Rb_5Fe(MoO_4)_4$ (**I**), representing an unusual novel structure type. The compound has formed during a flux-growth run (RbF-MoO_3 flux in Pt crucible in air, T_{max} = 1150°C, cooling rate 2 K/h, T_{min} = 900°C).

The crystal structure of **I** has been determined from single-crystal X-ray intensity data (Mo $K\alpha$ X-radiation, CCD area detector, 293 K) and refined in space group *Cmca* (no. 64) to $R(F)$ = 0.0346 (a = 18.355(4), b = 10.487(2), c = 39.303(8) Å, V =7566(3) Å^3, Z = 16).

The unique crystal structure is based on isolated $Fe_2Mo_8O_{32}$ clusters (Fig. 1) linked by Rb atoms into a 3D framework.

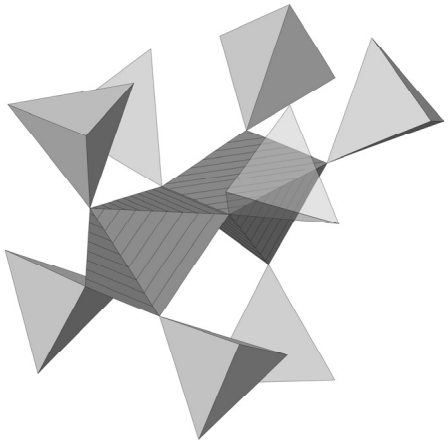


Fig. 1. The $Fe_2Mo_8O_{32}$ cluster in $Rb_5Fe(MoO_4)_4$.

The cluster is composed of a central Fe_2O_8 dimer (built of two edge-sharing tetragonal-pyramidal FeO_5 polyhedra in an up-down arrangement) that is linked via corners to eight MoO_4 tetrahedra. The Fe-O bond distances range from 1.857(5) to 2.029(4) Å (average 1.951 Å). Compound **I** is not related to any other $M^{1+}{}_5M^{3+}(MoO_4)_4$ (M^{1+} = K, Rb; M^{3+} = Sc, Y, Cr, Ga, V, In, REE) molybdates or isoelectronic tungstates, which are all characterised by sheet or chain structures [1,2].

Financial support by the Austrian Science Foundation (FWF) (Grant P17623-N10) is gratefully acknowledged.

[1] R. F. Klevtsova, L. A. Glinskaya, *Dokl. Akad. Nauk SSSR*, **230**, 1337 (1976).
[2] E. Tillmanns, M. Wierzbicka, U. Kolitsch (2005): XX Congress of the IUCr, August 23-31, 2005, Florence, Italy, Book of Abstracts, C370.

Spektroskopische und Röntgen-Einkristalluntersuchungen an $Bi_2Fe_4O_9$

Th. M. Gesing, C. H. Rüscher

Institut für Mineralogie, Universität Hannover, Welfengarten 1, 30167, Hannover.

gesing@mineralogie.uni-hanover.de

$Bi_2Fe_4O_9$ unterscheidet sich in der Verknüpfung der strukturaufbauenden Polyeder vom Mullittyp durch das systematische Fehlen jedes zweiten Brückensauerstoffes in den TO_4-Doppelketten wie Strukturberechnungen an Pulverdaten zeigen [1, 2]. Jetzt gelang es Einkristalle von hinreichender Größe für Einkristallstrukturuntersuchungen und die Bestimmung von optischen Einkristalldaten zu synthetisieren.

Zur Darstellung von pulverförmiges $Bi_2Fe_4O_9$ wurden die Metallnitrate in stöchiometrischen Verhältnissen in Glycerin gelöst. Diese Lösung wurde zu einem röntgenamorphen Pulver bei 125°C getrocknet und anschließend für 66 Stunden bei 850°C kristallisiert. Das gesamte Pulver wurde daraufhin in einer Bi_2O_3-Schmelze erneut thermisch behandelt und die überschüssige Schmelze anschließend in konzentrierter Salpetersäure gelöst. Der Rückstand enthielt unter anderem einen $Bi_2Fe_4O_9$ Kristall von 0.350 x 0.300 x 0.015 mm, der für spektroskopische Untersuchungen und Röntgenstrukturbestimmungen herangezogen wurde.

Polarisierte Reflexionsmessungen im mittleren Infrarot (MIR) an der (001)-Ebene zeigen Anisotropieeffekte in den Phonenenbanden (<800 cm^{-1}). Eine Auswertung der Fabry-Perot Interferenzen ergab einen Brechungsindex von n = 2.635(82) mit einer Anisotropie von Δn = 0.097(6). Für Wellenzahlen größer 8000 cm^{-1} wurden breite Absorptionsbanden mit Peakmaxima bei 9700 cm^{-1} und 14400 cm^{-1} bzw. 9900 cm^{-1} und 15000 cm^{-1} polarisiert entlang der Hauptachsen gemessen. Ein weiteres Absorptionsmaximum bei 22500 cm^{-1} konnte unter unpolarisierten Messbedingungen bestimmt werden.

Die Röntgenmessungen zur Strukturuntersuchung wurde an einem Kristall der Größe 0.1 x 0.15 x 0.015 mm an einem Stoe IPDS durchgeführt. $Bi_2Fe_4O_9$ kristallisiert in der Raumgruppe Pbam (55) mit den Gitterparametern a = 797.55(4) pm, b = 844.26(4) pm, C = 600.44(3) pm, V = 404.30 $10^{-6}pm^3$, μ = 50.38 mm^{-1}. Die Struktur wurde mit anisotropen Auslenkungsparametern für alle Atome zu einem R_1 = 0.042 und wR_2= 0.103 mit absorptionskorrigierten Daten optimiert. Die aus Pulverdaten bestimmten Positionsparameter [1] werden durch die Einkristalldaten verifiziert.

[1] N. Niizeki, M. Wachi: The crystal structure of $Bi_2Mn_4O_{10}$, $Bi_2Al_4O_9$ and $Bi_2Fe_4O_9$. Z. Kristallogr. 127 (1968) 173-187.
[2] H. Schneider, S. Kormaneni (eds.): Mullite. VCH Wiley (2005).

Zur Realstruktur der Perowskitphasen $SrFeO_{3-\delta}$ ($\delta \leq 0.05$)

[1]L. Kienle, [1]P. Adler, [1]J. Strempfer, [1]B. Keimer, [1]V. Duppel, [2]F. Phillip

[1]Max-Planck-Institut für Festkörperforschung Stuttgart
Heisenbergstr. 1, 70569 Stuttgart, Germany
[2]Max-Planck-Institut für Metallforschung Stuttgart
Heisenbergstr. 3, 70569 Stuttgart, Germany

L.Kienle@fkf.mgp.de

$SrFeO_3$ kristallisiert im kubischen Perowskittyp, während die sauerstoffdefizitäre Phase $SrFeO_{2.95}$ durch eine tetragonale Überstruktur mit Leerstellenordnung in der Sauerstoffteilstruktur charakterisiert ist [1].

Unsere Untersuchungen fokussieren auf die Realstruktur von sauerstoffdefizitären Kristallen $SrFeO_{3-\delta}$ ($\delta \leq 0.05$), die einen ausgeprägten Domänencharakter besitzen. Die Realkristalle bestehen mehrheitlich aus kubischen Domänen, die kohärent mit polysynthetisch verzwillingten tetragonalen Domänen verwachsen sind. Diese Realstruktureigenschaft kann ausschließlich durch Tieftemperaturelektronenbeugung nachgewiesen werden. Entsprechende Untersuchungen – an denselben Kristallen – bei Raumtemperatur lassen nur noch einen marginalen Anteil der kubischen Domänen erkennen. Zur Erklärung dieses Sachverhaltes müssen in-situ Transformationen in Betracht gezogen werden. Bei diesen führt Elektronenbestrahlung im Ultrahochvakuum und bei Raumtemperatur zur Reduktion der hochoxidierten Verbindungen $SrFeO_{3-\delta}$ und damit zu erhöhtem Sauerstoffdefizit, was zwanglos das Verschwinden der kubischen Domänen erklärt.

Neben dieser ersten diskontinuierlichen Transformation gelang der Nachweis einer zweiten, langsam ablaufenden kontinuierlichen Transformation, welche zur Vergrößerung der tetragonalen Domänen führt. Eine methodische Kombination von Elektronenbeugung, Mössbauer Spektroskopie und Röntgenbeugung unterstreicht die Existenz der in-situ Transformationen. Da beide Vorgänge bei tiefer Temperatur unterdrückt werden können, ergeben sich zwei wichtige Schlussfolgerung für die Realstrukturanalyse hochoxidierter Perowskitphasen: 1) Elektronenmikroskopische Untersuchungen sollten stets mit Niedrigenergiemethoden kombiniert werden, 2) Tieftemperaturuntersuchungen sind für die elektronenmikroskopische Charakterisierung essentiell.

[1] J. P. Hodges, S. Short, J. D. Jorgensen, X. Xiong, B. Dabrowski, S. M. Mini, C. W. Kimball, J. Solid Sate Chem. 151 (2000) 190.

Synthesis and structure determination of copper perrhenate, $CuReO_4$

D. Mikhailova, H. Ehrenberg and H. Fuess

Institute for Materials Science, Petersenstr. 23, Darmstadt University for Technology, Germany

mikhailova@st.tu-darmstadt.de

The study of the chemistry of inorganic copper (I) salts has been concentrated mainly on halides or cyanides [1]. In our work a single phase sample $CuReO_4$ has been synthesized and a number of methods has been used to its characterization: EDX analysis, single crystal and powder X-ray diffraction at room and low temperature, magnetic and IR measurements, and thermal analysis.

The synthesis was carried out in a sealed silica tube from Cu_2O and Re_2O_7 as starting materials. Our investigations imply that this compound contains Cu(I) and Re(VII). The structure of $CuReO_4$ has been determined for the first time: it crystallizes in the space group $I4_1cd$ (a=13.6965(5), c=7.7729(5) Å, Z=8) and its structure is derived from the diamond–structure. All atoms occupy the same site symmetry (16b); copper and rhenium are tetrahedrally coordinated by oxygen atoms. These tetrahedra are corner-shared, forming rings of some MeO_4–tetrahedra like Si_xO_y–rings in silica dioxide modifications or alumosilicates [2], in which large polyhedral hollow spaces are included. Oxygen atoms are non-linear coordinated by rhenium and copper (Table 1).

Table 1. Selected geometric parameters for $CuReO_4$ (Å, °)

Re1 - O1	1.715(7)	Re1 - O1 – Cu1	163.89(44)
Re1 - O2	1.715(7)	Re1 - O2 – Cu1	147.94(40)
Re1 – O3	1.727(7)	Re1 – O3 – Cu1	145.40(42)
Re1 – O4	1.737(7)	Re1 – O4 – Cu1	148.50(40)
Cu1 - O1	1.903(7)		
Cu1 - O2	2.117(8)		
Cu1 – O3	1.945(7)		
Cu1 – O4	2.179(7)		

It was shown by low temperature powder X-ray diffraction that the compound shows no phase transition down to 80 K.

This work is supported by the Deutsche Forschungsgemeinschaft.

[1] F.A. Cotton and G. Wilkinson, Advanced inorganic chemistry, 5-th. Edition, John Wiley and Sons, New York, 1988, 1455 p.

[2] F. Liebau, Structural chemistry of silicates, Springer-Verlag 1985, 347 p.

Aufklärung der Kristallstruktur von $Na_3[W_3Cl_{13}]$

M. Weisser, S. Tragl, H.-J. Meyer

Institut für Anorganische Chemie, Eberhard-Karls-Universität Tübingen, Auf der Morgenstelle 18, 72076 Tübingen

Die Reaktion von WCl_4 mit NaCl bei 500 °C ergab schwarze, im Durchlicht weinrot erscheinende plättchenförmige Kristalle von $Na_3[W_3Cl_{13}]$. Messerle et al. berichteten im Jahr 1998 von der Synthese eines kristallinen Pulvers dieser Verbindung, nicht aber über ihre Struktur [1].
Die Struktur wurde anhand eines rautenförmigen Einkristalls zunächst in der Raumgruppe $P\,2_1/n$ gelöst und verfeinert (a = 9,088(1) Å, b = 23,851(4) Å, c = 9,093(1) Å, β = 119,53(1) °). Es zeigte sich, daß der Kristall meroedrisch verzwillingt war mit einem Zwillingsverhältnis von 0,463(2) und folgender Zwillingsmatrix: $\begin{pmatrix} 0 & 0 & 1 \\ 0 & -1 & 0 \\ 1 & 0 & 0 \end{pmatrix}$.
Die Transformation der Raumgruppe von $P\,2_1/n$ nach $P\,2_1/c$ ergab folgende Gitterkonstanten: a = 9,093(1) Å, b = 23,851(4) Å, c = 9,155(1) Å, β = 120,26(1) ° und V = 1715,5 Å^3.



Abb. 1 $W_3(\mu_3\text{-}Cl)(\mu_2\text{-}Cl)_3Cl_9$ Clustereinheit. Die thermischen Ellipsoide sind mit 50 % Wahrscheinlichkeit dargestellt.

Die Kristallstruktur ist aus trigonalen $W_3(\mu_3\text{-}Cl)(\mu_2\text{-}Cl)_3Cl_9$ Clustern aufgebaut (s. Abb. 1), die in Schichten parallel zur ac-Ebene angeordnet sind. Die Natriumionen sind zum Teil in den Schichten und zum Teil zwischen den Schichten lokalisiert (Abb.2).

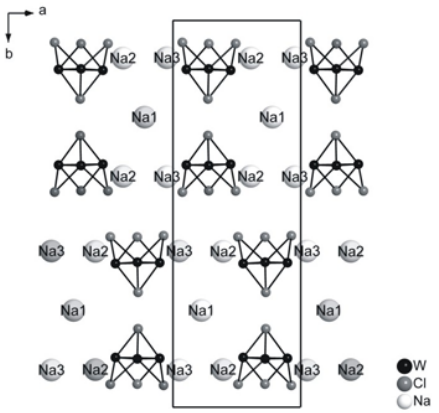


Abb. 2 Stapelung der Schichten entlang der b-Achse. Die terminalen Chloratome wurden nicht mit eingezeichnet.

[1] Kolesnichenko, V., Luci, J. J., Swenson, D. C., Messerle, L.: J. Am. Chem. Soc. **120** (1998) 13260-13261.

Ternäre Halogenide des dreiwertigen Titans: Verbindungen vom Typ A_3TiX_6 (A = Cs-Na; X = Br-Cl)

Jan Beekhuizen, Gerd Meyer

Institut für Anorganische Chemie, Universität zu Köln, Greinstraße 6, 50939 Köln

Verbindungen vom Typ A_3TiX_6 (A = Na-Cs, X = Cl-Br) sind neben jenen vom Typ $A_3Ti_2X_9$, in denen $[Ti_2X_9]$-Einheiten (flächenverknüpfte Oktaeder) vorliegen, die bestimmende Klasse ternärer Titan(III)-halogenide (d^1) im System A/Ti/X.
In A_3TiX_6 liegen isolierte $[TiX_6]^{3-}$-Oktaeder vor. Im kubischen Elpasolith [1] (K_2NaAlF_6, Fm3m) bilden die K^+- und F^--Ionen dichtest gepackte Schichten der Zusammensetzung $[KF_3]$ aus. Na und Al liegen dabei in den Oktaederlücken. In den Verbindungen vom Typ A_3TiCl_6 (A = Cs-Na) müssten die A^+-Ionen somit zwei verschiedene Lagen mit den Koordinationszahlen (KZ) 6 und 12 einnehmen. Dies führt im Falle von Na_3TiCl_6 ($P2_1/n$) [2] zu einer Verzerrung des Gitters, man gelangt zur Kryolith-Struktur. K_3TiCl_6 ($P2_1/c$) [2] kristallisiert hingegen im K_3MoCl_6-Typ [3], in dem K^+ die KZ 8 und 10 besitzt. Die $[TiCl_6]^{3-}$-Oktaeder sind dabei zueinander um 45° verdreht. Cs_3TiCl_6 und Rb_3TiCl_6 kristallisieren in Form gelber Kristalle im Cs_3BiCl_6-Typ (C2/c) [4], welcher im Prinzip eine Variante des K_3MoCl_6-Typs mit verdoppelter a-Achse darstellt.
Die Darstellung von Cs_3TiCl_6 (Rb_3TiCl_6) erfolgt durch Umsetzung von CsCl (RbCl) mit $TiCl_3$ in einer Tantalampulle bei 760°C (780°C).
(Cs_3TiCl_6: monoklin C2/c; a = 2635, 9(5) pm, b = 793, 4(1) pm, c = 1278, 8(2) pm, ß = 100, 48(1)°; R_1 = 0,0886, wR_2 = 0,1121; Rb_3TiCl_6: monoklin C2/c; = 2523, 8(4) pm, b = 770,2(2) pm, c = 1246,7(2) pm, ß = 100,11(2)°; R_1 = 0,1308, wR_2 = 0,1398).

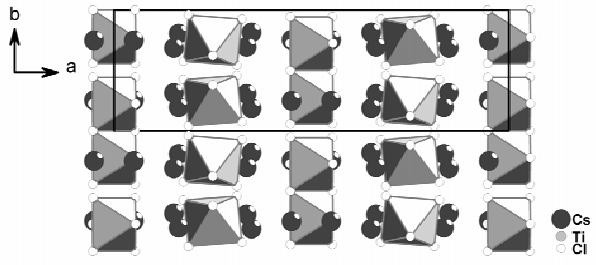


***Abb.1**: Kristallstruktur von Cs_3TiCl_6. Blick entlang [001].*

[1] Morss, L. R., *J. Inorg. Nucl. Chem.* **36** (1974) 3876.
[2] Hinz, D., Gloger, T.,Meyer, G., *Z. Anorg. Allg. Chem.* **626** (2000) 822-824.
[3] Amilius, Z.;van Laar, B.;Rietveld, H.M., *Acta Cryst. B* **25** (1969) 400-402.
[4] Benachenhou, F.; Mairesse, G.; Nowogrocki, G.; Thomas, D., *J. Solid State Chem.* **65** (1986), 13-26.

Anmerkungen zum Wang-Liebau' schen Asphärizitäts-Vektor Φ

E. Keller und V. Krämer

Kristallographisches Institut der Universität D-54321 Freiburg.

egbert.keller@krist.uni-freiburg.de

Ein stereochemisch aktives freies Elektronenpaar (FEP) beansprucht Platz in der Koordinationssphäre seines Atoms und führt dementsprechend zur Herabsetzung der Symmetrie von dessen Koordinationspolyeder. 1996 führten Wang und Liebau [1] einen „Asphärizitäts-Vektor" **Φ** ein, der zwei Aufgaben erfüllen soll: 1. Sein Betrag soll ein Maß für die Verzerrung des Koordinationspolyeders (d.h. die Abweichung des Polyeders vom denkbar höchstsymmetrischen Fall) sein. 2. a) Seine Richtung soll die Hauptachsenrichtung des FEP anzeigen, b) der Betrag ein Maß für die Entfernung des FEP-Zentrums vom Atomzentrum sein [1,2].

Eine Analyse der angegebenen Konstruktionsvorschrift für den Vektor **Φ** zeigt, dass |**Φ**| nicht nur von der Asphärizität sondern auch in erheblichem Maße von den Größen der beteiligen Atome abhängt. **Φ** kann daher die ihm unter 1. und 2.b) (oben) zugedachte Rolle nur jeweils innerhalb einer begrenzten Gruppe von Koordinationspolyedern spielen, die sich weder im Zentralatom noch in der Art der Ligandenatome unterscheiden.

Wir schlagen mögliche Modifikationen der Konstruktionsvorschrift vor, die den Einfluss der Atomgrößen eliminieren sollen. Hierbei werden die in der originalen Vorschrift zur Konstruktion von **Φ** verwendeten Funktionen der Kation-Anion-Abstände durch Funktionen von dimensionslosen Verhältniszahlen ersetzt, die sich durch Vergleich der experimentell ermittelten Abstände mit idealen, nach dem Bindungsvalenzkonzept errechneten Abständen ergeben.

[1] X. Wang, F. Liebau, Z. Krist. **211**, 437 (1996).
[2] F. Liebau, X. Wang, Z. Krist. **220**, 589 (2005).

Starke Abweichungen von der Vegard'schen Regel

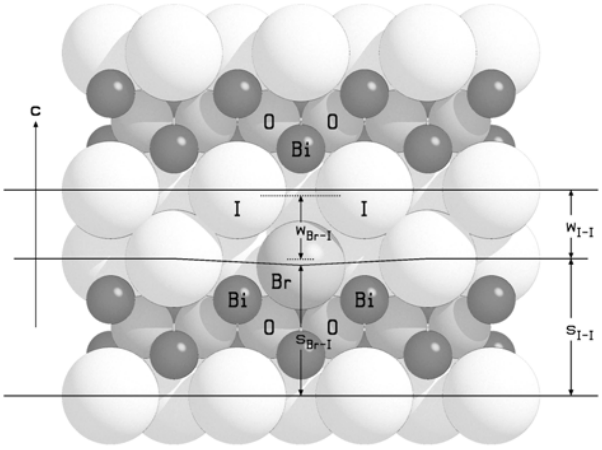
E. Keller und V. Krämer

Kristallographisches Institut der Universität D-79104 Freiburg.

egbert.keller@krist.uni-freiburg.de

Für viele Mischsysteme mit unbegrenzter Mischbarkeit lässt sich die Abhängigkeit einer Gitterkonstanten *t* vom Konzentrationsparameter *x* durch Kurven zweiter Ordnung beschreiben. Die Abweichung von der Vegard'schen Regel wird dann oft entweder durch den so genannten „Bowing-Parameter" θ oder durch die Maximalabweichung $\Delta t_{0.5}$ (bei $x = 0.5$) quantifiziert. Eine simple Rechnung zeigt, dass zwischen den beiden Parametern ein einfacher Zusammenhang besteht.

Die drei quasibinären Systeme $BiOX_{1-x}Y_x$ (X,Y = Cl, Br, I) zeigen mit Ausnahme von $BiOCl_{1-x}I_x$ unbegrenzte Mischbarkeit. Im System $BiOBr_{1-x}I_x$ ist eine ungewöhnlich starke Maximal-Abweichung $\Delta t_{0.5}$ von 0.17 Å [1] für die Gitterkonstante *c* zu beobachten. Solch deutliche Abweichungen findet man hauptsächlich in Mischsystemen mit Schichtstruktur, in denen sich zwei Anionenschichten direkt gegenüberstehen. Wir führen die Stärke der Abweichungen entsprechend auf die Heterogenität der Bindungskräfte in diesen Systemen zurück.



Darstellung der Struktur von BiOI nach Ersatz eines I-Atoms durch ein Br-Atom

Die für die drei $BiOX_{1-x}Y_x$-Systeme ermittelten $\Delta t_{0.5}$–Werte, ebenso wie diejenigen zweier weiterer Serien von Mischsystemen mit Schichtstruktur [2] lassen sich auf einfache Weise zu den Anionen-Größendifferenzen $\Delta\rho_{X,Y}$ in Beziehung setzen.

[1] E. Keller, V. Krämer, *Z. Naturforsch. B*, im Druck.
[2] D. T. Hodul, J. M. Sienko, *Inorg. Chem.* **20**, 3655 (1981).

Autorenverzeichnis

Adam, A. ... 154, 155, 165
Adams, T. M. ... 29
Ade, M. ... 150, 151
Adler, P. ... 177
Ahmadian, M. R. ... 80
Ahsbahs, H. ... 83
Aicher, B. ... 52
Ajaz, H. ... 166
Aktories, K. ... 27
Alderwick, L. J. ... 78
Aldushin, K. ... 40, 40
Alig, E. ... 100
Allio, C. ... 142
Amboage, M. ... 83
Amthauer, G. ... 26, 120, 121
Angelkort, J. ... 115
Angermund, K. ... 41
Armbrüster, M. ... 24
Arndt, A. ... 172
Aroyo, M. I. ... 106
Artyukh, R. ... 65
Assmus, W. ... 22
Aufrecht, J. ... 124

Baehtz, C. ... 168
Baier, M. ... 42, 123
Balić-Žunić, T. ... 48, 86
Balke, N. ... 127
Barbier, B. ... 111
Barilo, S. N. ... 26, 141
Barth, H. ... 27
Bartunik, H. D. ... 28, 46, 65–67
Baruchel, J. ... 5
Barz, R. U. ... 19
Bats, J. W. ... 56
Bauer, C. B. ... 45
Baumann, U. ... 69, 80
Baumbach, T. ... 5, 117
Bayarjargal, L. ... 93
Beck, H. P. ... 23
Becker, P. ... 56, 92, 93, 114
Becker, R. ... 101
Beeby, M. ... 4
Beekhuizen, J. ... 178
Behr, G. ... 33, 91
Bekker, T. B. ... 19
Ben Hamida, M. ... 172
Beneke, G. ... 97
Bente, K. ... 59
Bergk, B. ... 91
Bernhagen, M. ... 173
Bertram, R. ... 90, 173
Besra, G. S. ... 78
Beuchle, G. ... 25
Bhattacharya, S. ... 81
Bhattacharyya, D. ... 98
Bichler, D. ... 166
Bieniok, A. ... 121
Bieniossek, C. ... 69
Biesiadka, J. ... 54
Bilgram, J. H. ... 3
Birkenstock, J. ... 23
Bismayer, U. ... 20, 43, 90, 94, 95, 146
Black, L. ... 25
Blankenfeldt, W. ... 27
Bode, W. ... 46
Bodenthin, Y. ... 18
Boese, R. ... 39
Bohatý, L. ... 3, 56, 93, 114
Boisguerin, P. ... 36
Bolte, M. ... 56
Bongardt, T. ... 154
Bourenkov, G. P. ... 28, 46, 66, 67
Boysen, H. ... 18, 47, 126, 140, 140, 143, 168
Braden, M. ... 34, 93, 112, 114
Bräu, M. F. ... 99
Bredow, T. ... 38, 130, 140
Brinkmann, C. ... 73
Brokmeier, H.-G. ... 110, 127
Brown, D. W. ... 34, 82
Brühne, S. ... 22
Brüning, J. ... 100
Brunauer, G. ... 146
Bruning, M. ... 28
Bublitz, M. ... 68
Bubnova, R. S. ... 135
Buchsbaum, C. ... 100, 100
Büchner, O. ... 154
Büssow, K. ... 81
Büttner, C. R. ... 65
Büttner, K. ... 52
Buffet, A. ... 17
Buhl, J.-C. ... 169
Bumann, M. ... 69
Burghammer, M. ... 49
Burianek, M. ... 96
Burns, R. ... 51
Busse, G. ... 32

Capillas, C. ... 106

Carbone, G. ... 51
Carius, Y. ... 67
Carlier, M.-F. ... 80
Castorph, S. ... 42
Cerny, R. ... 96
Cesur, N. ... 156
Chaillet, M. ... 35
Chan, C. ... 63
Chapon, L. C. ... 110
Cho, M. K. ... 52
Chumakov, A. ... 51
Cinato, D. ... 87
Cirkel, S. A. ... 39
Coetzee, A. ... 73
Connell, S. H. ... 51
Cousson, A. ... 114
Crichton, W. A. ... 85
Curth, U. ... 73
Cwik, M. ... 34

D'Arcy, A. ... 35
Dahmann, G. ... 36
Danilewsky, A. ... 49, 145
Davaasambuu, J. ... 32
Debnath, T. ... 175
Deiseroth, H.-J. ... 163, 166
Delbrück, H. ... 81
Demchyna, R. ... 14
DenBaars, S. P. ... 5
Depmeier, W. ... 41
Diehl, A. ... 36
Dinnebier, R. E. ... 21, 132
Dittrich, B. ... 104
Dix, I. ... 76
Doert, T. ... 47
Dogan, M. ... 168
Dove, M. ... 129
Doyle, S. ... 49
Dronskowski, R. ... 130, 152
Dube, D. ... 51
Dubenskyy, V. ... 143
Dubiel, M. ... 10
Dubs, C. ... 148
Duke, E. ... 116
Duppel, V. ... 177
Dvorsky, R. ... 80

Eberhardt, W. ... 74
Egert, E. ... 103
Ehrenberg, H. ... 33, 83, 95, 177
Elbe, A. ... 165
Elf, F. ... 18
Emerich, H. ... 48
Emmerling, F. ... 101, 105, 173
Enderle, R. ... 98, 124
Engel, J. M. ... 83
Englert, U. ... 39, 102, 131
Eppers, D. ... 142
Erbel, P. ... 35
Etzel, K. ... 41
Evans, G. ... 116

Falconi, S. ... 13
Fechtelkord, M. ... 24
Fedorov, R. ... 73
Fernandez, E. ... 69
Feuerbacher, M. ... 22
Fieber-Erdmann, M. ... 74
Fiegen, D. ... 80
Fielder, S. ... 46
Filatov, S. K. ... 135
Finger, L. W. ... 129
Fink, L. ... 100
Fischer, K. ... 69
Fischer, K. F. ... 107
Fischer, R. X. ... 23
Flaig, R. ... 116
Fleck, M. ... 56
Förster, R. ... 74
Frank, W. ... 55, 105
Fraser, H. L. ... 98
Frey, F. ... 49
Friedrich, A. ... 83, 86
Friese, K. ... 48, 58, 85, 86
Frisch, G. ... 175
Frontzek, M. ... 33
Fuchs, M. ... 74
Füglein, E. ... 82
Fuess, H. ... 10, 18, 33, 95, 101, 125, 127, 177
Fütterer, K. ... 78

Gale, J. D. ... 130
Ganesan, R. ... 64
Ganschow, S. ... 90
Garbe, U. ... 109, 110
Garbev, K. ... 25, 25
Gasharova, B. ... 25, 25, 43
Gautel, M. ... 27
Geerlof, A. ... 46
Geiger, C. A. ... 26
Geisler, T. ... 43
Georgievskaya, M. I. ... 135
Gerlach, F. ... 154
Germerott, S. ... 168
Gernoth, K. A. ... 106
Gesing, T. M. ... 121, 168, 169, 175, 176
Gesland, J.-Y. ... 48, 86
Geudtner, G. ... 38, 140
Gierz, I. ... 51
Gies, H. ... 41, 112, 122, 147
Giester, G. ... 138
Giffhorn, F. ... 67
Gilles, R. ... 18, 111
Gjikaj, M. ... 164, 165
Gmeiner, P. ... 68
Göbbels, M. ... 113
Görlach, E. ... 104
Görler, P. ... 96
Göttlicher, J. ... 49, 120
Götz, F. ... 81
Golbik, R. ... 29
Gomez Torres, S. ... 155

Gomm, M. ... 138
Goody, R. S. ... 81
Gorfman, S. ... 32, 91
Gospodinov, M. ... 90
Graf, C. ... 47
Grant, A. ... 116
Griesshaber, E. ... 43
Grimmer, H. ... 92
Grin, Y. ... 24, 142
Grodzicki, M. ... 26
Gromes, R. ... 28
Groves, M. ... 46
Grütter, M. G. ... 64
Grzechnik, A. ... 48, 85, 86
Gu, Q. ... 60
Güdel, H. U. ... 111
Guenter, M. M. ... 168
Güttler, B. ... 43, 90, 146
Gukasov, A. ... 112
Gutmann, E. ... 50
Gutmann, M. J. ... 110
Guttsche, K. ... 162

Haarmann, F. ... 24
Haberer, A. ... 167
Haberkorn, R. ... 23
Hähnert, I. ... 9
Härtwig, J. ... 51
Häusler, I. ... 9, 11
Hagel, C. ... 71
Hagelstein, M. ... 117
Hagelueken, G. ... 29
Hagen, V. ... 36
Hallmann, J. ... 32
Hanfland, M. ... 83
Hansen, J. O. ... 51
Hansen, N. ... 32
Harbrecht, B. ... 142
Harms, W. ... 160
Hartenbach, I. ... 169
Hartmann, M. D. ... 28
Hassdenteufel, K. H. ... 60
Hasse, B. ... 128
Hauber, S. O. ... 115
Haussühl, E. ... 30, 86, 94
Haussühl, S. ... 30, 93
Heckel, A. ... 36
Heger, G. ... 97, 109, 141
Heider, J. ... 71
Heine, N. ... 36
Heinemann, U. ... 53, 81
Heinz, D. W. ... 29, 53, 65, 68
Hejny, C. ... 13
Held, P. ... 56
Helfen, L. ... 5
Hemsath, L. ... 80
Hennig, M. ... 35
Henrich, S. ... 46
Heppenstall-Butler, M. ... 133
Herbst-Irmer, R. ... 77
Hergert, F. ... 98, 124, 132
Hermes, C. ... 46
Herres, N. ... 147
Herrmann, M. ... 135
Heymann, G. ... 160, 167
Hildmann, B. O. ... 96
Hillebrecht, H. ... 15, 149–151
Hillen, W. ... 68
Hiller, R. G. ... 71
Hinrichsen, B. ... 132, 132
Hinze, E. ... 29
Hoch, C. ... 141
Hock, R. ... 42, 98, 123, 124, 132
Höfs, T. ... 169
Hoelzel, M. ... 111
Hölzel, M. ... 18, 126
Höppe, H. A. ... 171
Hösch, A. ... 134, 139
Höss, P. ... 173
Hoffmann, J.-U. ... 33
Hoffmann, R.-D. ... 151, 159, 160
Hofmann, A. ... 19
Hofmann, E. ... 71
Hofmann, M. ... 109, 110
Hofmeister, H. ... 10
Hommel, U. ... 35
Honnappa, S. ... 79
Hopfner, K.-P. ... 52, 78
Hoppe, D. ... 99
Hornfeck, W. ... 142
Hoszowska, J. ... 51
Hothorn, M. ... 28
Hradil, K. ... 114
Hu, C. ... 22, 39, 56
Huber, H. ... 41
Hübner, G. ... 64, 72
Hübschle, C. B. ... 104
Hummel, M. ... 57
Hummel, W. ... 66
Huppertz, H. ... 12, 160, 167
Hussain, A. ... 175
Hutanu, V. ... 109

Idzerda, Y. U. ... 26
Ignatchik, O. ... 91
Irran, E. ... 157
Itzen, A. ... 81
Ivaniková, R. ... 101

Jäckle, H. ... 52
Jäger, C. M. ... 45
Jäkel, S. ... 52
Jahnke, W. ... 79
Jansen, M. ... 50, 132
Jauch, R. ... 52
Jelakovic, S. ... 64
Jenal, U. ... 63
Jess, I. ... 55
Johänntgen, S. ... 87
Johnas, S. K. J. ... 117
Johrendt, D. ... 166

Jonušaite, A. ... 155
Jordan, G. ... 40, 40
Joschko, B. ... 96
Joshi, M. ... 36
Jost, S. ... 98, 124
Joswig, M. ... 132
Juarez-Arellano, E. A. ... 83, 130
Juran, S. ... 105

Kachalova, G. S. ... 28, 65
Kaden, R. ... 59
Kahlenberg, V. ... 48, 57, 58, 84, 156
Kaindl, R. ... 57
Kaiser-Bischoff, I. ... 140, 140, 146
Kaltschmidt, O. ... 42
Kang, D. H. ... 170
Karpinski, J. ... 30
Katrych, S. ... 60
Kauffmann, B. ... 75
Kauschke, S. G. ... 36
Kazakov, S. M. ... 30
Kefala, G. ... 70
Keimer, B. ... 177
Keller, E. ... 131, 179
Keller, S. ... 5
Kelm, K. ... 43
Kempa, P. B. ... 135
Kerfeld, C. ... 4
Kern, J. ... 54
Kiefer, R. ... 147
Kienle, L. ... 177
Kiesling, F. M. ... 9
Kimura, T. ... 96
Kirchner, M. T. ... 39
Kirfel, A. ... 50, 107, 107, 110
Kirmse, H. ... 9, 11
Kirste, L. ... 147
Klein, H. ... 42, 116
Klieber, M. A. ... 68
Klimm, D. ... 90, 96
Klocke, A. ... 43, 146
Kloer, D. P. ... 71
Knapp, M. ... 10, 125, 127
Knorr, K. ... 83
Knyrim, J. S. ... 12
Kocak, M. ... 127
Kockelmann, W. ... 110
Köhler, K. ... 147
König, S. ... 64, 72
Köppen, R. ... 101
Koetter, J. W. A. ... 70
Kohlmann, H. ... 113, 114
Kohring, G.-W. ... 67
Kolitsch, U. ... 119, 137, 138, 176
Kolmar, H. ... 29
Komm, T. ... 164
Kong, S. T. ... 163
Konias, K. ... 98
Konzett, J. ... 84
Korrell, G. ... 55
Korté, C. ... 134
Kotre, C. ... 139
Kotzott, D. ... 150, 151
Kovalev, O. ... 112
Krämer, K. W. ... 111
Krämer, V. ... 131, 179
Kräußlich, J. ... 148
Kraus, W. ... 105
Krause, G. ... 36
Krauss, G. ... 60
Kraße, J. ... 72
Kremenovic, A. ... 156
Kremer, L. ... 78
Krempaszky, C. ... 109
Kreyssig, A. ... 33
Kroeker, M. ... 129
Krüger, H. ... 48, 58
Krumeich, F. ... 9
Kümmel, D. ... 53
Küppers, H. ... 16
Kulda, J. ... 112
Kungl, H. ... 10, 127
Kurtz, R. ... 94
Kutter, S. ... 64, 72
Kuyitila, V. W. ... 103
Kuzu, M. ... 66

Lammens, A. ... 78
Lamzin, V. S. ... 46, 75, 77
Landesberger, C. ... 5
Lang, M. ... 56, 94
Lange, S. ... 14, 159
Lathe, C. ... 88
Lauterjung, J. ... 88
Lazic, B. ... 84
Leineweber, A. ... 21, 124
Leisegang, T. ... 50, 91
Leitenberger, W. ... 18
Lenser, S. ... 127
Leoni, M. ... 127
Lerch, M. ... 38, 130, 140, 152, 168
Levin, A. A. ... 50, 135
Lichtenberger, A. ... 120
Lieb, A. ... 83
Liebau, F. ... 13, 16
Liebertz, J. ... 30, 93
Lim, S. ... 35
Lin, C. ... 50
Link, P. ... 34
Lipp, C. ... 171
Lissner, F. ... 153
Llamas, A. ... 69
Löhnert, C. ... 166
Loewenhaupt, M. ... 33
Loll, B. ... 54
Lorenz, A. ... 148
Lottermoser, W. ... 26, 120, 121
Lowitzer, S. ... 12
Ludwig, T. ... 150
Lübbert, D. ... 5

Luger, P. ... 4, 19, 104
Lumey, M.-W. ... 130
Lundegaard, L. F. ... 13
Lundqvist, T. ... 37

Mašlejová, A. ... 101
Mader, W. ... 43
Maeno, Y. ... 112
Magdans, U. ... 41, 147
Magerl, A. ... 113, 123, 138
Makovicky, E. ... 86
Malcherek, T. ... 90, 95, 118
Mamatha, M. ... 16
Mandelkow, E. ... 79
Mandelkow, E.-M. ... 79
Mangold, S. ... 120
Manstein, D. J. ... 73
Marler, B. ... 122
Marshall, W. G. ... 85
Martinez, M. ... 125
Marx, A. ... 79
Mashkina, E. ... 113
Matvienko, N. ... 65
McAuley, K. ... 116
McMahon, M. I. ... 13
McNally, P. ... 49
McSheep, H. ... 134, 139
Meents, A. ... 74
Meier, R. ... 69
Meister, M. ... 69
Mendel, R. R. ... 69
Merkel, C. ... 43
Merz, M. ... 26, 96, 97, 141
Messner, T. ... 23
Meven, M. ... 109
Meyer, D. ... 29
Meyer, D. C. ... 50, 91, 135
Meyer, G. ... 155, 156, 178
Meyer, H.-J. ... 153, 178
Meyer, S. ... 126
Meyer-Klaucke, W. ... 46
Mietrach, A. ... 157
Mihailova, B. ... 43, 90, 146
Mikhailova, D. ... 177
Mikulik, P. ... 5
Miletich, R. ... 84, 87, 95
Milman, V. ... 34, 129
Mittemeijer, E. J. ... 124
Mittl, P. R. E. ... 64
Mkhonza, L. ... 51
Moelling, K. ... 36
Mokaddem, Y. ... 57, 158
Molle, V. ... 78
Monteagudo, J. ... 56
Morgenroth, W. ... 32, 50, 91, 118
Mühlberg, M. ... 96
Müller, B. ... 89, 108
Müller, H. J. ... 88
Müller, J. J. ... 53, 81
Müller, R. ... 97
Müller, R. H. ... 72
Müller, S. ... 147
Mueller, U. ... 74
Müller-Buschbaum, K. ... 57, 158
Müller-Dieckmann, C. ... 44
Müller-Dieckmann, J. ... 46, 76
Mukherji, D. ... 111
Muller, Y. A. ... 45, 68
Murray-Rust, P. ... 129, 133
Murshed, M. M. ... 121

Näther, C. ... 55
Nakatsuji, S. ... 112
Nesper, R. ... 9
Netter, C. ... 52
Netzel, J. ... 115
Neukirch, M. ... 153
Neumann, A. ... 31, 97
Neumann, W. ... 9, 11
Neuser, R. ... 43
Niefind, K. ... 66
Niemann, H. H. ... 65
Niemeyer, M. ... 115
Nikelski, T. ... 167
Nilges, T. ... 14, 159
Nuss, J. ... 50

Oberschall, A. ... 28, 67
Oeckler, O. ... 152
Oganov, A. R. ... 60
Ormeci, A. ... 91
Orobengoa, D. ... 106
Oschkinat, H. ... 36

Pätzke, N. ... 135
Paithankar, K. ... 63
Palatinus, L. ... 58
Paneerselvam, R. ... 132
Panjikar, S. ... 46, 77
Panneerselvam, S. ... 79
Panzner, T. ... 18
Papánková, B. ... 101
Parchmann, I. ... 157
Pareek, A. ... 147
Parise, J. P. ... 47
Park, S.-H. ... 47, 126, 143
Parthasarathy, V. ... 77
Pashchenko, V. ... 56, 94
Paufler, P. ... 50, 91, 135
Paul, R. ... 63
Paulmann, C. ... 20, 47, 90, 94, 95, 118, 140, 143
Pautsch, A. ... 36
Pedersen, B. ... 49
Pentinghaus, H. J. ... 17
Perevyazova, T. ... 65
Perez-Mato, J. M. ... 106
Pernot, P. ... 5
Petermann, K. ... 20
Peters, R. ... 20
Petri, D. ... 163
Pfitzner, A. ... 99

Phillip, F. ... 177
Pickardt, J. ... 130
Pietsch, U. ... 18, 32, 91
Pöllmann, H. ... 134, 136
Pöttgen, R. ... 151, 159–161
Pohl, E. ... 74
Pompe, W. ... 50
Ponahlo, J. ... 121
Popov, A. ... 46
Pradervand, C. ... 74
Precht, U. ... 17
Preusser, A. ... 42, 116
Prinz, S. ... 174
Proffen, T. ... 22
Prots, Y. ... 14
Pucher, A. ... 18, 91
Purwins, M. ... 98, 124
Pylypenko, O. ... 81

Quay, R. ... 147
Quedenau, C. ... 81
Quitmann, C. C. ... 158
Qureshi, N. ... 33

Raabe, G. ... 103
Rachel, R. ... 41
Radaelli, P. G. ... 110
Rak, A. ... 81
Raue, L. ... 42
Rausch, T. ... 28
Rayaprol, S. ... 159, 160
Rebak, M. ... 51
Redhammer, G. ... 120
Reibold, M. ... 50
Reichmann, H. J. ... 88
Reimers, W. ... 128
Reiner, C. ... 163, 166
Reiß, G. J. ... 55
Relle, S. ... 64, 72
Removic-Langer, K. ... 94
Rempel, A. A. ... 138
Repper, J. ... 109
Revcolevschi, A. ... 34
Rhode, M. ... 162
Riecken, J. F. ... 160
Rius, J. ... 41, 147
Robertson, M. ... 150, 151
Rodewald, U. C. ... 160, 161
Rödel, C. ... 140
Rödel, E. ... 19
Röhr, C. ... 119, 160–163, 175
Rössle, M. ... 46
Rogacki, K. ... 30
Rogulin, E. ... 65
Rohrmoser, B. ... 151
Rommeveaux, A. ... 51
Roske, Y. ... 53, 81
Rosner, H. ... 91
Roth, G. ... 96, 174
Rubin-Preminer, J. M. ... 102
Ruck, M. ... 143
Rudolph, P. ... 9
Rüscher, C. H. ... 168, 169, 175, 176
Ruf, M. ... 45
Russo, S. ... 80

Saenger, W. ... 54
Sant, T. ... 18
Sapozhnikov, A. N. ... 120
Sawaya, M. ... 4
Scardi, P. ... 127
Schade, M. ... 36
Schäfer, M. C. ... 167
Schalch, T. ... 69
Schaniel, D. ... 111
Schaper, A. K. ... 120
Schappacher, F. M. ... 159
Schaub, P. ... 144
Schefer, J. ... 111
Scheffzek, K. ... 28
Scheich, C. ... 81
Scheidig, A. J. ... 67
Schele, A. ... 78
Scherer, W. ... 151
Schicke, K.-D. ... 10
Schierbeek, B. ... 73
Schiering, N. ... 35
Schilling, F. ... 88
Schilling, H. ... 130, 152
Schirmer, T. ... 63
Schleberger, C. ... 27
Schleid, T. ... 149, 153, 164, 165, 167, 169–171, 173
Schlenz, H. ... 50, 59
Schlichting, I. ... 27
Schmahl, W. W. ... 40, 43, 146
Schmalz, G. ... 41
Schmidt, A. ... 46, 75
Schmidt, H. ... 97
Schmidt, M. U. ... 22, 38, 56, 100
Schmidt, O. ... 91
Schmidt, W. ... 137
Schmieder, P. ... 36
Schmitt, L. A. ... 10, 127
Schmolke, C. ... 152
Schnabel, S. ... 119
Schneider, J. ... 146
Schneider, R. ... 74
Schneidewind, A. ... 33, 34
Schnick, W. ... 83, 152
Schnorr, J. M. ... 100
Schoenau, K. A. ... 10, 127
Schönleber, A. ... 58
Scholz, O. ... 68
Schomburg, D. ... 66
Schorr, S. ... 123
Schottenberger, H. ... 57, 156
Schreiber, J. ... 5
Schreiter, K. ... 52
Schreuer, J. ... 86, 94
Schubert, W.-D. ... 29, 53, 68
Schuck, G. ... 30

Schüth, F. . . . 16
Schulte, T. . . . 71
Schultz-Heienbrok, R. . . . 63
Schulz, G. E. . . . 5, 27, 70, 71
Schulze-Briese, C. . . . 74
Schumann, O. . . . 34, 112
Schuppler, S. . . . 26
Schwabe, H. . . . 11
Schwärzler, A. . . . 156
Schwarz, B. . . . 95
Schwarz, G. . . . 69
Schwarz, U. . . . 14
Schweda, E. . . . 125, 126
Schwendtner, K. . . . 119
Sedlmaier, S. . . . 171
Seelig, J. . . . 79
Seifert, F. . . . 113
Senff, D. . . . 34
Senyshyn, A. . . . 18
Setshedi, R. . . . 51
Shakhverdova, I. P. . . . 135
Sharples, S. P. . . . 71
Sheldrick, G. M. . . . 44, 76
Sheptyakov, D. . . . 123
Shiryaev, S. V. . . . 26, 141
Shkolnaya, L. . . . 66
Sidis, Y. . . . 34, 112, 114
Sievert, V. . . . 81
Simon, A. . . . 141
Simons, J. M. . . . 141
Sisneros, T. A. . . . 34
Skomorokhov, A. . . . 125
Söntgen, O. . . . 103
Soldatov, A. G. . . . 141
Soltner, T. . . . 167
Song, Y.-H. . . . 46
Sorensen, T. . . . 116
Souptel, D. . . . 91
Sowa, H. . . . 31
Sparta, K. . . . 96
Spinka, M. . . . 64
Stadler, N. . . . 36
Steffens, P. . . . 112
Stein, W.-D. . . . 93, 114
Steininger, R. . . . 49
Steinmetz, A. . . . 29
Steinmetz, M. O. . . . 79
Stephan, H. . . . 105
Stern, R. . . . 96
Steurer, W. . . . 60, 144
Stiebritz, M. T. . . . 45
Stockmeier, M. . . . 138
Stöber, S. . . . 134, 136
Stosch, R. . . . 43, 90, 146
Sträter, N. . . . 63, 72
Strempfer, J. . . . 177
Strizhov, N. . . . 28, 66, 67
Strunz, P. . . . 111
Stuwe, T. . . . 28
Suard, E. . . . 168
Sugimoto, K. . . . 21
Suitchmezian, V. . . . 55
Svergun, D. . . . 46
Svoboda, I. . . . 101

Tanaka, S. . . . 4
Tauson, V. . . . 120
Taxer, K. . . . 48, 87
Techert, S. . . . 32
Tejada Jimenez, M. . . . 69
Than, M. E. . . . 46
Theissmann, R. . . . 10, 127
Thomae, N. H. . . . 27
Thomas, H. G. . . . 103
Thome, V. . . . 133
Thomm, M. . . . 41
Tillmanns, E. . . . 119, 137, 176
Tippelt, G. . . . 26
Tittmann, K. . . . 29
Toby, B. H. . . . 129
Toebbens, D. . . . 168
Többens, D. M. . . . 57, 111
Ton, C. Q. . . . 103
Toporski, J. . . . 41
Torrelles, X. . . . 41, 147
Tovar, M. . . . 123
Tragl, S. . . . 153, 178
Treutmann, W. . . . 120
Trömel, M. . . . 48, 87
Trots, D. . . . 125
Tsai, Y. . . . 4
Tsirelson, V. . . . 32
Tucker, M. . . . 12
Tucker, P. A. . . . 46, 77
Tümmler, B. . . . 29
Tünnermann, H. . . . 148
Turnbull, A. . . . 81

Uhrig, E. . . . 22
Ullrich, A. . . . 84
Ustinovich, S. N. . . . 26

van Meurs, F. . . . 73
van Smaalen, S. . . . 19, 58, 115
Van, N.-D. . . . 149
VanWaerenbergh, P. . . . 51
Vargas, C. . . . 36
Vartaniants, I. . . . 75
Vasudevan, S. . . . 35
Veličkov, B. . . . 173
Ventzke, V. . . . 127
Vinograd, V. L. . . . 130
Viswanathan, G. B. . . . 98
Vogel, S. C. . . . 34, 82, 98
Vojteer, N. . . . 15, 149, 150
Volz, H. M. . . . 82

Wachter, A. . . . 28
Wagener, M. . . . 166
Wagner, A. . . . 74
Wagner, F. R. . . . 142

Wagner, G. ... 59, 103
Wagner, T. ... 104
Wahl, B. ... 143
Wahl, M. C. ... 52
Wallus, S. ... 105
Walter, D. ... 31, 82, 97
Wang, R. ... 39, 131
Wang, X. ... 13, 146
Wang, Y. ... 82, 102
Weber, F. A. ... 165
Weber, S.-U. ... 26, 121
Weber, T. ... 144
Weckert, E. ... 73, 75, 117
Wedig, U. ... 50
Weidenthaler, C. ... 16, 137
Weidner, E. ... 49
Weil, M. ... 170
Weiss, M. S. ... 44, 46, 64, 70, 72, 73, 75, 77
Weisser, M. ... 178
Weitzel, H. ... 95
Wendorff, M. ... 161, 162
Wengrzik, S. ... 45
Wenig, K. ... 52
Werner, F. ... 113
Wertl, W. ... 156
Westendorf, A. ... 72
Weyand, S. ... 70
Wickleder, M. S. ... 154, 157, 172
Widow, U. ... 29
Wiehl, L. ... 86, 94
Wiehlmann, L. ... 29
Wiemhöfer, H.-D. ... 168
Wierzbicka, M. ... 137, 176
Wille, G. ... 29, 64, 72
Williams, D. J. ... 98
Wilmanns, M. ... 46
Wilson, D. J. ... 34, 129
Winkler, B. ... 12, 34, 83, 86, 129, 130
Witte, G. ... 73
Wittge, J. ... 145
Wittmer, F.-G. ... 55
Woike, T. ... 111
Wolf, B. ... 94
Wolff, H. ... 152
Wollert, T. ... 53
Wosnitza, J. ... 91
Wozniak, A. ... 122
Wray, J. S. ... 27
Wrench, P. M. ... 71
Wroblewski, T. ... 17

Yeates, T. ... 4
Yvon, K. ... 113

Zaremba, R. ... 161
Zehnder, M. ... 75
Zhang, J. ... 82
Zhang, S. ... 43
Zheleznaya, L. ... 65
Zhigadlo, N. D. ... 30
Zimmermann, H. ... 107, 107
Zötzl, M. ... 136, 136
Zouni, A. ... 54
Zuev, A. ... 22
Zweckstetter, M. ... 52