

# Thermolabile Metallverbindungen als neuartige Precursoren zur Abscheidung von Metallen und Metalloxiden

Von der Fakultät für Mathematik und Naturwissenschaften der

Carl von Ossietzky Universität Oldenburg

zur Erlangung des Grades und Titels eines

Doktors der Naturwissenschaften (Dr. rer. nat.)

angenommene

# Dissertation

von

Steffen Gagelmann

geboren am 07.12.1981 in Merseburg

Die vorliegende Arbeit wurde in der Zeit von November 2008 bis Juni 2012 am Institut für Reine und Angewandte Chemie der Carl von Ossietzky Universität Oldenburg unter der Anleitung von Herrn Prof. Dr. Mathias S. Wickleder angefertigt.

Erstgutachter: Prof. Dr. Mathias S. Wickleder Zweitgutachter: Prof. Dr. Rüdiger Beckhaus Tag der Disputation: 01.06.2012

Meiner Familie und Freunden gewidmet.

### Kurzzusammenfassung

Im Rahmen dieser Arbeit wurden komplexe Nitratometallate und Methansulfonate dargestellt und charakterisiert. Das erste bisher bekannte Nitratoplatinat,  $(NO)_2[Pt(NO_3)_6]$ , konnte aus der Reaktion von H<sub>2</sub>[Pt(OH)<sub>6</sub>] mit N<sub>2</sub>O<sub>5</sub> bei Raumtemperatur erhalten werden und enthält das von sechs einzähnig angreifenden Nitratgruppen koordinierte Platinatom. Der thermische Abbau des Nitrats führt in einem mehrstufigen Prozeß zu elementarem Platin. Das komplexe Nickelnitrat  $(NO)_6[Ni_4(NO_3)_{12}](NO_3)_2$ ·HNO<sub>3</sub> enthält  $[Ni_2O_{10}]$ -Oktaederdoppel, die von Nitratgruppen in verschiedenen Koordinationsmodi zu Doppelsträngen verknüpft werden.

Die Umsetzungen von Metallen und Metallverbindungen mit wasserfreier Methansulfonsäure führte sowohl zu Methansulfonaten als auch zu Methansulfonat-Methansulfonsäure-Addukten. Die Struktur von Sn(CH<sub>3</sub>SO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> zeichnet sich durch ein stereochemisch aktives freies Elektronenpaar am Zinnatom aus, dessen Natur mit guantenmechanischen Methoden und mößbauerspektroskopisch analysiert wurde. Der komplexe Abbau der Verbindung wurde thermoanalytisch und pulverdiffraktometrisch untersucht und führt letztlich zu SnO<sub>2</sub>. Binäre Methansulfonate  $M(CH_3SO_3)_2$  wurden auch für M = Cd, Hg und Pb dargestellt und detailliert hinsichtlich ihrer Kristallstruktur und ihres thermischen Verhaltens untersucht. Pb(CH<sub>3</sub>SO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> und die isotype Hg-Verbindung bilden Schichten mit einer unregelmäßigen Koordination der Metallzentren. In der Cadmiumverbindung wird das Cd<sup>2+</sup>-Ion oktaedrisch umgeben unter Ausbildung einer dreidimensionalen Struktur. Der thermische Abbau dieser Verbindungen verläuft für M = Cd und Pb über eine sulfidische Zwischenstufe und endet für Blei bei einem Gemisch aus elementarem Pb und PbS. Für Cd und Hg konnte kein Rückstand isoliert werden, da hier der Abbau mit dem kompletten Austrag der Verbindungen endet. Höhere Säurekonzentrationen lieferten in einigen Fällen Säureaddukte, wie  $Cd(CH_3SO_3)_2(CH_3SO_3H)_2$  und  $Co(CH_3SO_3)_2(CH_3SO_3H)_2$ . Sowohl die Sulfonatanionen als auch die Säuremoleküle tragen in diesen Salzen zur oktaedrischen Koordination der Metalle bei. Die Entfernung der Säuremoleküle gelingt durch gezielten thermischen Abbau. Das pulverdiffraktometrisch charakterisierte Intermediat der Zersetzung wird bei weiterem Erhitzen unter Stickstoffatmosphäre zu Co<sub>9</sub>S<sub>8</sub> und unter Sauerstoff zu einem Gemisch aus CoO und Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> abgebaut. Der thermische Abbau von Zn(CH<sub>3</sub>SO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>(CH<sub>3</sub>SO<sub>3</sub>H)<sub>2</sub> (isotyp zur Co-Verbindung) verläuft über Zn<sub>3</sub>O(SO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> zu einem Gemisch aus ZnO und ZnS. Ein weiteres, wenn auch säureärmeres Addukt wurde mit  $Co_3(CH_3SO_3)_6(CH_3SO_3H)_2$  erhalten. Auch hier liegen die Co<sup>2+</sup>-Ionen in oktaedrischer Koordination vor. Eines der Co<sup>2+</sup>-Ionen wird nur von Sulfonationen angegriffen, beim zweiten kommt es zusätzlich zu einem Angriff durch ein Methansulfonsäuremolekül.

#### Abstract

In this thesis complex nitratometallats and methanesulfonates were prepared and characterized. The first known nitratoplatinate,  $(NO)_2[Pt(NO_3)_6]$  could be obtained from the reaction of H<sub>2</sub>[Pt(OH)<sub>6</sub>] with N<sub>2</sub>O<sub>5</sub> at room temperature. It contains the platinum atom in octahedral coordination by six monodentate acting nitrate groups. The thermal decomposition of the nitrate results in a multistage process to elemental platinum. The complex nickel nitrate  $(NO)_6[Ni_4(NO_3)_{12}](NO_3)_2$ ·HNO<sub>3</sub> containing  $[Ni_2O_{10}]$ -octahedral-dimers that are linked by nitrate groups in different coordination modes to form double strands.

Reactions of metals and metal compounds with anhydrous methanesulfonic acid resulted in both methanesulfonates and methanesulfonate-methanesulfonic acid adducts. The structure of  $Sn(CH_3SO_3)_2$  is characterized by a stereochemically active lone pair at the tin atom whose nature was analyzed by Mößbauer spectroscopy and quantum mechanical methods. The complex decomposition of the compound was studied via thermal gravimetric analysis and powder diffraction and leads to  $SnO_2$ . Binary methanesulfonates  $M(CH_3SO_3)_2$  were also synthesized for M = Cd, Hg, and Pb, and analyzed in detail in terms of their crystal structure and their thermal behavior.  $Pb(CH_3SO_3)_2$  and the isotypic Hg compound form layers displaying an irregular coordination of the metal centers. In the cadmium compound, the Cd<sup>2+</sup> ion is surrounded octahedrally with formation of a three-dimensional structure. The decomposition of these compounds proceeds for M = Cd and Pb through a sulfide intermediate and ends for lead in a mixture of elemental Pb and PbS. For M = Cd, Hg, no residue could be isolated, since the decomposition ends with the complete discharge of the compounds. Higher acid concentrations provided in some cases acid adducts, such as  $Cd(CH_3SO_3)_2(CH_3SO_3H)_2$  and  $Co(CH_3SO_3)_2(CH_3SO_3H)_2$ . Both the sulfonate anions and the acid molecules contribute in these salts to the octahedral coordination of the metals. The removal of the acid molecules is achieved by controlled thermal degradation. The intermediate is characterized via powder diffraction and decomposes on further heating under nitrogen atmosphere to  $Co_9S_8$  and to a mixture of CoO and  $Co_3O_4$  under oxygen atmosphere. The thermal decomposition of  $Zn(CH_3SO_3)_2(CH_3SO_3H)_2$  (isotypic to the Co compound) proceeds via Zn<sub>3</sub>O(SO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> to a mixture of ZnO and ZnS. Another, methanesulfonic acid adduct, albeit lower concentration of acid in the compound, was obtained with  $Co_3(CH_3SO_3)_6(CH_3SO_3H)_2$ . Here too, the  $Co^{2+}$  ions are in octahedral coordination. However only one is attacked solely by sulfonate anions, whereas the second Co<sup>2+</sup>-ion is additionally coordinated by a methanesulfonic acid molecule.

# Inhaltsverzeichnis

| 1. Einleitung  | 1  |
|--|----|
| 2. Allgemeiner Teil  | 2  |
| 2.1 Arbeitsmethoden  | 2  |
| 2.1.1 Handschuh-Box  | 2  |
| 2.1.2 Schlenktechnik   | 3  |
| 2.2 Röntgenstrukturanalytische Methoden  | 4  |
| 2.2.1 Röntgenstrukturanalyse am Einkristall  | 4  |
| 2.2.2 Pulverdiffraktometrie  | 5  |
| 2.3 Spektroskopische Methoden  | 6  |
| 2.3.1 Mößbauer Spektroskopie   | 6  |
| 2.4 Thermische Analysemethoden   | 8  |
| 2.5 Verwendete Geräte und Programme  | 9  |
| 3. Spezieller Teil   | 11 |
| 3.1 Synthese der Edukte  | 11 |
| 3.1.1 Synthese von $N_2O_5$  | 11 |
| 3.1.2 Synthese von K <sub>2</sub> [PtCl <sub>6</sub> ]   | 12 |
| 3.1.3 Synthese von H <sub>2</sub> [Pt(OH) <sub>6</sub> ]   | 13 |
| 3.2 Grundlagen zu Nitratometallaten  | 16 |
| 3.3 Das Nitratoplatinat (NO) <sub>2</sub> [Pt(NO <sub>3</sub> ) <sub>6</sub> ]   | 24 |
| 3.3.1 Synthese von (NO) <sub>2</sub> [Pt(NO <sub>3</sub> ) <sub>6</sub> ]  | 24 |
| 3.3.2 Kristallstruktur von (NO) <sub>2</sub> [Pt(NO <sub>3</sub> ) <sub>6</sub> ]  | 24 |
| 3.3.3 Thermischer Abbau von (NO) <sub>2</sub> [Pt(NO <sub>3</sub> ) <sub>6</sub> ]   | 27 |
| 3.3.4 Diskussion   | 29 |
| 3.4 Das komplexe Nickelnitrat (NO) <sub>6</sub> [Ni <sub>4</sub> (NO <sub>3</sub> ) <sub>12</sub> ](NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ·HNO <sub>3</sub> | 30 |
| 3.4.1 Synthese von (NO) <sub>6</sub> [Ni <sub>4</sub> (NO <sub>3</sub> ) <sub>12</sub> ](NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ·HNO <sub>3</sub>            |    |
| 3.4.2 Kristallstruktur von (NO) <sub>6</sub> [Ni <sub>4</sub> (NO <sub>3</sub> ) <sub>12</sub> ](NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ·HNO <sub>3</sub>    |    |
| 3.4.3 Diskussion   |    |

| 3.5 Grundlagen zu Methansulfonaten   |
|--|
| 3.6 Synthese der Methansulfonate und Methansulfonat-Methansulfonsäureaddukte   |
| 3.7 Das Cadmiummethansulfonat Cd(CH <sub>3</sub> SO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>  |
| 3.7.1 Kristallstruktur von Cd(CH <sub>3</sub> SO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>   |
| 3.7.2 Pulverdiffraktometrische Untersuchung von Cd(CH <sub>3</sub> SO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> 40   |
| 3.7.3 Thermischer Abbau von Cd(CH <sub>3</sub> SO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>  |
| 3.8 Die isotypen Methansulfonate $Pb(CH_3SO_3)_2$ und $Hg(CH_3SO_3)_2$   |
| 3.8.1 Kristallstruktur von Pb(CH <sub>3</sub> SO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> und Hg(CH <sub>3</sub> SO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> 43                        |
| 3.8.2 Pulverdiffraktometrische Untersuchung von Pb(CH <sub>3</sub> SO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> und Hg(CH <sub>3</sub> SO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> 49   |
| 3.8.3 Thermischer Abbau von Pb(CH <sub>3</sub> SO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>  |
| 3.8.4 Thermischer Abbau von Hg(CH <sub>3</sub> SO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> 53   |
| 3.9 Das Zinnmethansulfonat Sn(CH $_3$ SO $_3$ ) $_2$   |
| 3.9.1 Kristallstruktur von Sn(CH <sub>3</sub> SO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> 55  |
| 3.9.2 Theoretische Analyse der Struktur von Sn( $CH_3SO_3$ ) <sub>2</sub>  |
| 3.9.3 $^{119}$ Sn Mößbauer-Spektroskopie an Sn(CH $_3$ SO $_3$ ) $_2$ [79]61   |
| 3.9.4 Pulverdiffraktometrische Untersuchung von Sn(CH <sub>3</sub> SO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> 63   |
| 3.9.5 Thermischer Abbau von Sn(CH <sub>3</sub> SO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> 64   |
| 3.9.6 Temperaturabhängige Pulverdiffraktometrie zur Untersuchung des Abbaus von Sn(CH <sub>3</sub> SO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> 66                         |
| 3.10 Das Cadmiummethansulfonat-Methansulfonsäureaddukt Cd(CH <sub>3</sub> SO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> (CH <sub>3</sub> SO <sub>3</sub> H) <sub>2</sub> 69 |
| 3.10.1 Kristallstruktur von Cd(CH <sub>3</sub> SO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> (CH <sub>3</sub> SO <sub>3</sub> H) <sub>2</sub> 69                            |
| 3.10.2 Thermischer Abbau von Cd(CH <sub>3</sub> SO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> (CH <sub>3</sub> SO <sub>3</sub> H) <sub>2</sub> 74                           |
| 3.11 Die isotypen Methansulfonat-Methansulfonsäureaddukte $M(CH_3SO_3)_2(CH_3SO_3H)_2$ M=Zn, Co75  |
| 3.11.1 Kristallstruktur von M(CH <sub>3</sub> SO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> (CH <sub>3</sub> SO <sub>3</sub> H) <sub>2</sub> mit M = Zn, Co                 |
| 3.11.2 Pulverdiffraktometrische Untersuchung von $M(CH_3SO_3)_2$ -( $CH_3SO_3H)_2$ mit M = Zn, Co 81   |
| 3.11.3 Thermischer Abbau von $M(CH_3SO_3)_2(CH_3SO_3H)_2$ (M = Zn, Co)   |
| 3.12 Das Nickelmethansulfonat-Methansulfonsäureaddukt Ni(CH <sub>3</sub> SO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> (CH <sub>3</sub> SO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> 90   |
| 3.12.1 Kristallstruktur von Ni(CH <sub>3</sub> SO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> (CH <sub>3</sub> SO <sub>3</sub> H) <sub>2</sub> 90                            |
| 3.12.2 Pulverdiffraktometrische Untersuchung von Ni(CH $_3$ SO $_3$ ) $_2$ -(CH $_3$ SO $_3$ H) $_2$   |
| 3.13 Das Cobaltmethansulfonat-Methansulfonsäureaddukt $Co_3(CH_3SO_3)_6(CH_3SO_3H)_2$  |
| 3.13.1 Kristallstruktur von $Co_3(CH_3SO_3)_6(CH_3SO_3H)_2$  |

| 4. Zusammenfassung   | 96  |
|--|-----|
| 5. Ausblick  | 104 |
| 6. Literatur   | 105 |
| 7. Abbildungsverzeichnis   | 109 |
| 8. Tabellenverzeichnis   | 113 |
| 9. Danksagung  | 116 |
| 10. Anhang   | 117 |
| 10.1: Kristallographische Daten für (NO) <sub>2</sub> [Pt(NO <sub>3</sub> ) <sub>6</sub> ]   | 117 |
| 10.2: Kristallographische Daten für (NO) <sub>6</sub> [Ni <sub>4</sub> (NO <sub>3</sub> ) <sub>12</sub> ](NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ·HNO <sub>3</sub> | 118 |
| 10.3: Kristallographische Daten für Sn(CH <sub>3</sub> SO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>  | 119 |
| 10.4: Kristallographische Daten für Pb(CH $_3$ SO $_3$ ) $_2$  | 120 |
| 10.5: Kristallographische Daten für Hg(CH <sub>3</sub> SO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>  | 121 |
| 10.6: Kristallographische Daten für Cd(CH <sub>3</sub> SO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>  | 122 |
| 10.7: Kristallographische Daten für Cd(CH $_3$ SO $_3$ ) $_2$ (CH $_3$ SO $_3$ H) $_2$   | 123 |
| 10.8: Kristallographische Daten für Zn(CH <sub>3</sub> SO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> (CH <sub>3</sub> SO <sub>3</sub> H) <sub>2</sub>                     | 124 |
| 10.9: Kristallographische Daten für Co(CH <sub>3</sub> SO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> (CH <sub>3</sub> SO <sub>3</sub> H) <sub>2</sub>                     | 125 |
| 10.10: Kristallographische Daten für $Co_3(CH_3SO_3)_6(CH_3SO_3H)_2$   | 126 |
| 10.11 Röntgenographische Daten   | 127 |
| Erklärung  | 140 |
| Liste der Publikationen, Tagungsbeiträge, Seminare und Workshops   | 141 |
| Darstellung des bisherigen Lebens- und Studienweges  | 143 |
| Persönliche Angaben  | 143 |

## 1. Einleitung

Die strukturierte Abscheidung von Metallen und Metalloxiden auf Oberflächen spielt eine wichtige Rolle im Herstellungsprozess von elektronischen Bauteilen, wie zum Beispiel Transistoren oder Platinen. Sogenannte Vorläuferverbindungen kommen in Verfahren wie der Chemical-Vapour-Deposition (CVD) zum Einsatz [1, 2]. Diese Vorläuferverbindungen, auch Precursoren genannt, werden auf die Oberfläche aufgebracht, um dann durch eine chemische Reaktion, im einfachsten Fall der Thermolyse des Precursors, in die gewünschte Zielverbindung überführt zu werden. Voraussetzung an diese Precursoren ist also eine geringe Zersetzungstemperatur, verbunden mit einer rückstandsfreien Zersetzung. Die kommerziell genutzten Precursoren sind zumeist Metallorganische Verbindungen [1, 2], deren Zersetzung zur Verunreinigung der abgeschiedenen Struktur mit Kohlenstoff führen kann. Um dies zu umgehen werden im Arbeitskreis Wickleder rein anorganische Anionen, dass heißt möglichst kohlenstofffreie komplexe Anionen zum Aufbau der Precursoren verwendet. Um eine möglichst niedrige Zersetzungstemperatur zu erreichen, hat sich die Verwendung von Distickstoffpentoxid ( $N_2O_5$ ) zur Synthese komplexer Nitrylium- und Nitrosyliumnitratometallate bewährt. Diese konnten für mehrere Edelmetalle [3, 4] und Nebengruppenelemente [5] bereits erfolgreich erzeugt werden. Ein weiterer Weg zur Darstellung von Precursoren sollte durch die solvothermale Umsetzung verschiedener Metalle mit Methansulfonsäure CH<sub>3</sub>SO<sub>3</sub>H, einem Schwefelsäurederivat, durchgeführt werden. Es ist bekannt, dass sich Methansulfonate ebenfalls rückstandsfrei, dass heisst ohne Kontamination durch Kohlenstoff zersetzen lassen [6], und somit potentiell geeignete Vorläuferverbindungen sind. In diesem Bereich wurden verschiedene Metalle der Haupt- und Nebengruppen eingesetzt.

Die vorliegende Arbeit beschreibt die Synthese thermolabiler Precursoren zur Abscheidung von Metallen und Metalloxiden. Die erhaltenen Verbindungen sind eingehend über Röntgenstrukturanalyse und ihr thermisches Verhalten charakterisiert worden. Die erhaltenen Abbauprodukte wurden anschließend mittels pulverdiffraktometrischer Methoden untersucht um ihr Precursorpotential zur Abscheidung von Metallen und Metalloxiden zu eruieren.

# 2. Allgemeiner Teil

# 2.1 Arbeitsmethoden

# 2.1.1 Handschuh-Box [7]

Um die bei den Reaktionen entstehenden Produkte zu isolieren, TG-Messungen und Proben für die Pulverdiffraktometrie vorzubereiten, wird in einer Handschuh-Box des Typs Unilab (M. Braun GmbH) gearbeitet. Es handelt sich dabei um eine gasdichte Metallbox, welche eine Frontscheibe aus Plexiglas besitzt. In die Plexiglasscheibe sind Handschuhe eingelassen, um das Arbeiten im Innenraum zu ermöglichen (Abbildung 1). Die in der Box herrschende Stickstoffatmosphäre verhindert unerwünschte Reaktionen der Produkte wie Hydrolyse oder Oxidation. Glasgeräte und Chemikalien können über zwei Schleusen unterschiedlicher Größe in die Box bzw. aus ihr heraus befördert werden. Zu diesem Zweck können diese evakuiert und mit Stickstoff geflutet werden.



Abbildung 1: Verwendete Handschuh-Box des Typs Unilab

# 2.1.2 Schlenktechnik [7]

Alle Reaktionen mit  $N_2O_5$  wurden in speziell angefertigten Ampullen oder Schlenkkolben durchgeführt. Die Schlenkkolben (vgl. Abbildung 2) besitzen zusätzlich zu normalen Rundkolben einen seitlich angebrachten Hahn um das Evakuieren oder Fluten mit Stickstoff zu ermöglichen. So kann auch außerhalb der Handschuh-Box mit hydrolyseempfindlichen Stoffen gearbeitet werden.

Die Ampullen (vgl. Abbildung 3) sind ca. 20 cm lang und haben einen Durchmesser von 1,6 cm. Sie sind mit einem Hahn ausgestattet, um das Evakuieren und Fluten mit Stickstoff zu ermöglichen.



Abbildung 2: Schlenkkolben



Abbildung 3: Ampulle mit Hahn

# 2.2 Röntgenstrukturanalytische Methoden

# 2.2.1 Röntgenstrukturanalyse am Einkristall [7]

Die Einkristalluntersuchung ist eine sehr präzise Methode um eine neue Verbindung zu charakterisieren. Dazu muss es bei der Synthese gelingen einen genügend großen Einkristall zu züchten. Die bei der Synthese erhaltenen Kristalle müssen zunächst dem Reaktionsgefäß entnommen werden. Dies geschieht bei unbekannten Substanzen meist unter Schutzgas, um Hydrolyse oder Oxidation zu verhindern. Außerdem müssen die Kristalle von der Mutterlauge getrennt werden, um die Handhabbarkeit zu gewährleisten. Im Fall der hier vorgestellten Versuche wird das noch verbliebene N<sub>2</sub>O<sub>5</sub> respektive die noch verbliebene CH<sub>3</sub>SO<sub>3</sub>H in flüssigen Stickstoff eingefroren, da aufgrund der hohen Reaktivität und des Dampfdruckes die Ampullen nicht ohne Gefahr geöffnet werden können. Die isolierten Kristalle werden auf einen Objektträger mit inertem Öl aufgebracht und mit polarisiertem Licht untersucht. Ein geeigneter Kristall wird so im Röntgendiffraktometer (vgl. Abbildung 4) justiert, dass der Röntgenstrahl direkt durch den Kristall läuft. Die entstehenden Reflexe werden je nach Gerätebauart mit einer CCD-Kamera (Charge-coupled-device) oder einer Bildplatte (Imaging plate) aufgenommen.





Abbildung 4: Verwendetes Stoe IPDS I (links) und Bruker κ Apex2 (rechts)

# 2.2.2 Pulverdiffraktometrie [7]

Die Pulverdiffraktometrie dient der Untersuchung von mikrokristallinen Stoffen. Ein Pulverdiffraktogramm ermöglicht eine qualitative Aussage über die Phasenreinheit einer Substanz oder eines Gemisches, sofern theoretische Daten zum Vergleich vorliegen. Präparativ werden zwei Methoden in der Pulverdiffraktometrie unterschieden.

Bei der *Debye-Scherrer-Methode* wird die fein verriebene Probe in eine Kapillare eingebracht und diese anschließend abgeschmolzen. Die Probenvorbereitung kann in einer Stickstoff-Handschuhbox durchgeführt werden und ist bei Produkten zu bevorzugen, von denen nicht bekannt ist, ob sie hydrolyse- oder luftempfindlich sind.

Die *Transmissionspulverdiffraktometrie* hingegen wird eingesetzt um bekannte Stoffe qualitativ auf ihre Phasenreinheit zu überprüfen, so dass eine Hydrolyse oder Oxidation des Stoffes ausgeschlossen werden kann. Nach Verreiben der Probe wird sie auf einen Flächenträger aufgebracht und mit Adhäsivfolie fixiert. Anschließend wird bei beiden präparativen Methoden die Probe in einen Probenträger überführt und monochromatischer Röntgenstrahlung ausgesetzt. Durch die feine Verteilung der Kristallite kommt es zur statistischen Reflektion an allen Netzebenen, die die Braggsche Reflektionsbedingung erfüllen. Die Probe rotiert im Röntgenstrahl, um etwaige Textureffekte auszugleichen. Die Reflexe werden entweder mit einem Photofilm oder durch eine Zählelektronik, wie im verwendeten Pulverdiffraktometer (vgl. Abbildung 5), detektiert.



Abbildung 5: Verwendetes Pulverdiffraktometer Stoe STADI P

## 2.3 Spektroskopische Methoden

## 2.3.1 Mößbauer Spektroskopie [8]

Der Mößbauer-Effekt, der zusammen mit dem Doppler-Effekt dieser spektroskopischen Methode zugrunde liegt, wurde von Rudolf Ludwig Mößbauer während der Arbeiten an seiner Dissertation am Max Planck-Institut für medizinische Forschung in Heidelberg entdeckt. Wenn ein angeregter Kern (Quelle) in den Grundzustand zurückfällt, wird ein *y*-Quant emittiert, der von einem gleichen Kern im Grundzustand (Absorber) absorbiert werden kann. Wenn diese Emission und Absorption rückstoßfrei ablaufen, so wird dieser Effekt Mößbauer-Effekt genannt (vgl. Abbildung 6).



Abbildung 6: Schematische Darstellung des Mößbauer Effekts [8]

Für diese Kernresonanz gilt die Bedingung, dass sowohl Quelle als auch Absorber eine identische chemische Umgebung aufweisen. Da dies nie der Fall ist, wird diese Energiedifferenz zwischen Quelle und Absorber dadurch ausgeglichen, dass die Energie des Quants der Quelle über den Doppler-Effekt verändert wird. Bei der <sup>57</sup>FeMößbauerspektroskopie erhält der v-Quant zusätzliche Energie von 5×10<sup>-8</sup> eV pro mm/s durch die Bewegung der Quelle auf den Absorber zu bzw. von diesem weg. Im Normalfall wird die Quelle in einem Bereich von -10 mm/s bis +10 mm/s bewegt. Wird nun die Kernresonanz in Abhängigkeit von der Geschwindigkeit der Quelle gemessen, so erhält man ein Mößbauerspektrum. Aus diesem lassen sich verschiedene Informationen über die chemische Umgebung des sogenannten Mößbaueratoms ableiten. Als erstes ist hier die Monopol-Wechselwirkung zu nennen, d.h. die Wechselwirkung zwischen Atomkern und s-Elektronen. Diese sind in Quelle und Absorber unterschiedlich, so dass eine Übergangsenergie über den Doppler-Effekt zugeführt werden muss. Auf diesem Weg erhält man die Isomerieverschiebung  $\delta$ , die Information über die s-Elektronendichte liefert. Daraus sind Rückschlüsse auf Oxidationszahl, Koordination und die Elektronegativität der Liganden am Mößbaueratom möglich. Die elektrische Quadrupolwechselwirkung beschreibt das Quadrupolmoment des Kerns mit einem inhomogenen elektrischen Feld. Damit ist zum Beispiel eine nicht kugelsymmetrische Ladungsverteilung am Mößbaueratom gemeint, aus der eine Aufspaltung des angeregten Zustands resultiert. Die Größe und das Vorhandensein der Quadrupolaufspaltung  $\Delta E_{Q}$ , ihre Größe und ihr Vorhandensein beinhaltet Informationen über die Oxidationszustand, Molekülsymmetrie, Platzsymmetrie, Koordination und Ligandenfeldaufspaltung. Als letztes ist die magnetische Dipol Wechselwirkung zu nennen. Diese kommt durch ein vorhandenes Dipolmoment am Kern mit dem magnetischen Feld zustande. Dadurch werden sowohl der Grund- als auch der angeregte Zustand aufgespalten. Diese magnetische Aufspaltung  $\Delta E_M$  liefert Information über den magnetischen Zustand (Ferromagnetismus, Ferrimagnetismus) und die Stärke innerer Magnetfelder. In Abbildung 7 sind diese Wechselwirkungen und daraus resultierende Aufspaltungen der Energieniveaus schematisch anhand des <sup>57</sup>Fe-Kerns dargestellt.

| Wechsel-                             | Elektrische Monopol                | Elektrische Quadrupol                            | Magnetische Dipol   |
|--------------------------------------|------------------------------------|--|---|
| wirkung                              | Wechselwirkung                     | Wechselwirkung                                   | Wechselwirkung  |
| Energie-<br>niveaus und<br>Übergänge | Verschiebung der<br>Energieniveaus | Quadrupolaufspaltung des<br>angeregten Zustandes | Magnetische Aufspaltung von<br>Grundzustand und angeregtem<br>Zustand |
|                                      |                                    |  |   |
|                                      | Singulett                          | Dublett  | Sextett   |
| Spektrum                             |                                    |  |   |
| Parameter                            | δ                                  | $\Delta E_{Q}$                                   | $\Delta E_M$  |

Abbildung 7: Hyperfeinwechselwirkungen des <sup>57</sup>Fe-Kerns [8]

# 2.4 Thermische Analysemethoden [7]

#### 2.2.1 Thermogravimetrie (TG)

Bei thermischen Analysen wird das thermische Verhalten eines Stoffes bei Änderung der Temperatur untersucht. Interessante Punkte sind hierbei Phasenübergänge und die thermische Zersetzung eines Stoffes. Die Thermogravimetrie zeichnet die Masseänderung einer Verbindung bei stetiger Temperaturerhöhung unter Schutzgasatmosphäre auf. Mit diesem Verfahren ist es möglich die thermische Zersetzung einer Verbindung zu registrieren. Präparativ geschieht dies, indem 10-15 mg einer Verbindung in einen speziellen Korund-Tiegel eingebracht werden und dieser auf die geräteinterne Präzisionswaage gestellt wird. Die Probe wird mit konstanter Heizgeschwindigkeit (1-10 °C/min) aufgeheizt. Das Gewicht der Probe vor der Messung und das Gewicht nach der Messung sind spezifisch für jede Substanz. Die Dauer einer Zersetzung ist von der Beschaffenheit der Probe und der Heizrate abhängig.

#### 2.4.2 Differenz-Thermoanalyse (DTA)

Die Differenz-Thermoanalyse ermöglicht es, die Temperaturänderung z. B. bei Phasenübergängen oder anderen thermodynamischen Prozessen zu registrieren, mit denen kein Masseverlust einhergeht. Dazu wird die Temperaturdifferenz zwischen der Probe ( $T_P$ ) und einem inerten Referenzmaterial ( $T_R$ ) gemessen. Bei keinerlei ablaufenden thermodynamischen Prozessen soll  $\Delta T = 0$  sein. Findet ein *exothermer* Vorgang statt, so erwärmt sich die Probe stärker als das Referenzmaterial, so dass  $\Delta T < 0$  wird. Bei *endothermen* Vorgängen erwärmt sich die Probe weniger stark als das Referenzmaterial, so dass  $\Delta T > 0$  wird.

#### 2.4.3 Simultane Thermische Analyse (STA)

Die Kombination aus DTA- und TG-Messungen wird STA genannt. Hierbei wird simultan die Masse der Probe sowie deren Temperatur unter den gleichen Bedingungen registriert. Abbildung 8 zeigt das verwendete Gerät.



Abbildung 8: Verwendetes STA-Gerät

#### 2.4.4 Dynamische Differenzkalorimetrie (DSC)

Bei der dynamischen Differenzkalorimetrie handelt es sich um eine Weiterentwicklung der Differenz-Thermoanalyse DTA. In diesem Verfahren wird nicht direkt die Differenz der Temperatur zwischen Probe ( $T_P$ ) und Referenztiegel ( $T_R$ ) gemessen. In diesem Verfahren wird der Unterschied der Wärmeströme beider Tiegel als Messgröße bestimmt. Hierzu sind beide Tiegel auf Scheiben positioniert, die über eine gute Wärmeleitfähigkeit verfügen. Der Wärmestrom durch die Scheiben hindurch wird von Temperaturfühler unter diesen registriert. Wenn nun bei einer thermischen Zersetzung eine Reaktion abläuft, so wird dies an der Differenz der Wärmeströme festgestellt. Diese sind proportional zur Änderung der Temperatur der beiden Tiegel. Der Vorteil dieser Methode liegt jedoch in der Möglichkeit, die Wärmeströme quantitativ über die Integration der DSC-Kurve zu bestimmen. Damit können also Größen wie zum Beispiel die Reaktionsenthalpie einer Phasenumwandlung experimentell ermittelt werden. Die gleichzeitige Durchführung einer TG ist im selben Gerät möglich.

## 2.5 Verwendete Geräte und Programme

#### Tabelle 1: Verwendete Geräte

| Image-Plate Diffraktometer | IPDS I                | Stoe & Cie, Darmstadt, Deutschland                   |  |
|----------------------------|-----------------------|--|--|
| Bruker Diffraktometer      | Bruker к Apex2        | Bruker AXS GmbH, Karlsruhe, Deutschland              |  |
| STA-Gerät                  | TGA/SDTA <sup>e</sup> | Mettler-Toledo GmbH, Schwerzenbach, Schweiz          |  |
| DSC-Gerät                  | TGA/DSC1              | Mettler-Toledo GmbH, Schwerzenbach, Schweiz          |  |
| Röhrenofen                 | Eigenkonstruktion     | Universität Oldenburg, Deutschland                   |  |
| Stickstoff-Handschuhbox    | Unilab                | M Braun, Garching, Deutschland                       |  |
| Ozonisator                 | OZ 502                | Fischer Labortechnik, Frankfurt a. Main, Deutschland |  |
| Pulverdiffraktometer       | STADI P               | Stoe & Cie, Darmstadt, Deutschland                   |  |

#### Tabelle 2: Verwendete Programme

# 3. Spezieller Teil

## 3.1 Synthese der Edukte

## 3.1.1 Synthese von N<sub>2</sub>O<sub>5</sub>

In einem 500-ml-Dreihalsrundkolben mit Gaseinleitungsrohr, Tropftrichter mit Druckausgleich und Destillationsbrücke werden 50 g  $P_4O_{10}$  vorgelegt und sehr langsam rauchende Salpetersäure hinzugetropft. Über das Gaseinleitungsrohr wird ein steter Strom eines trocknen  $O_2/O_3$ -Gemisches eingeleitet. Die Vorlage, ein an der Destillationsbrücke angeschlossener 250-ml-Schlenkkolben, wird mit einem Stickstoff-Ethanol-Kältebad (-90°C) gekühlt. An den Schlenkkolben ist ein Blasenzähler angeschlossen, um das Eindringen von Feuchtigkeit zu verhindern (Synthesevorschrift siehe [23]). Abbildung 9 zeigt schematisch den Versuchsaufbau und Abbildung 10 das fertige Produkt bei Einkondensation.



Abbildung 9: Aufbau zur Synthese von  $N_2O_5$ 



Abbildung 10: Verwendetes N<sub>2</sub>O<sub>5</sub> beim Einkondensieren

## 3.1.2 Synthese von K<sub>2</sub>[PtCl<sub>6</sub>]

In siedendem Königswasser werden 3 g Platinpulver gelöst. Nach Eindampfen der Lösung wird der Rückstand mit Salzsäure aufgenommen, und abermals eingedampft. Dies wird solange wiederholt, bis keine nitrosen Gase mehr entweichen. Der zurückbleibende Rückstand wird mehrmals mit Wasser aufgenommen und anschließend eingedampft, bis keine HCI-Dämpfe mehr wahrgenommen werden können. Durch Zugabe von KCI im Überschuss fällt gelber Niederschlag aus. Dieser wird abfiltriert, mit kaltem Wasser gewaschen und anschließend im Exsikkator getrocknet (vgl. Abbildung 11) (Vorschrift zur Synthese siehe [24]). Zur Charakterisierung des Produkts wurde ein Pulverdiffraktogramm in Transmissionsgeometrie aufgenommen. Es ergibt sich nach Gitterkonstantenverfeinerung eine kubische Elementarzelle mit a = 976,16(7) pm und V = 930,17(11) Å<sup>3</sup> (Tabelle 54, im Anhang). In Abbildung 12 ist das gemessene Diffraktogramm gegen Literaturdaten mit den verfeinerten Gitterparametern aufgetragen.



Abbildung 11: Reines Kaliumhexachloroplatinat(IV) K<sub>2</sub>[PtCl<sub>6</sub>]



Abbildung 12: Pulverdiffraktogramm von K<sub>2</sub>[PtCl<sub>6</sub>] im Vergleich mit Literaturdaten von K<sub>2</sub>[PtCl<sub>6</sub>] [25] nach Verfeinerung der Gitterkonstanten

## 3.1.3 Synthese von H<sub>2</sub>[Pt(OH)<sub>6</sub>]

In ca. 10 g sehr heiße 30%ige NaOH werden 3 g K<sub>2</sub>[PtCl<sub>6</sub>] eingerührt und solange weiter erhitzt, bis sich alles gelöst hat. Nach Zugabe von 10 ml heißem Wasser wird abgekühlt und mit konz. Essigsäure ein pH-Wert von 5 eingestellt. Die blass-gelbe Fällung wird mit viel Wasser gewaschen (Glasfiltertiegel, Pore 4), bis der positive Nachweis von Cl<sup>-</sup>-Ionen mit AgNO<sub>3</sub>-Lösung ausbleibt (Synthesevorschrift siehe [26]). Das an der Luft getrocknete Pulver muss schnellstmöglich verbraucht werden, da dieses bei erhöhten Temperaturen Wasser abgibt. Abbildung 13 zeigt die frisch hergestellte Verbindung.





Zur Charakterisierung des Produkts wurde ein Pulverdiffraktogramm in Transmissionsgeometrie aufgenommen. Es ergibt sich nach Gitterkonstantenverfeinerung der Reflexe eine monokline Elementarzelle in der Raumgruppe *C*2/*c* mit *a* = 846,9(4) pm, *b* = 719,0(3) pm, *c* = 744,1(5) pm,  $\beta$  = 93,71(4) und einem Zellvolumen von 452,2(6) Å<sup>3</sup> (vgl.Tabelle 55, im Anhang). In Abbildung 14 ist das gemessene Pulverdiffraktogramm gegen die verfeinerten Gitterparameter aufgetragen. Im Vergleich ist zu erkennen, dass neben der erwünschten Phase noch eine fremde, unbekannte Phase zu finden ist, deren Reflexe mit einer Raute gekennzeichnet sind.



Abbildung 14: Pulverdiffraktogramm von H<sub>2</sub>[Pt(OH)<sub>6</sub>] im Vergleich mit Literaturdaten von H<sub>2</sub>[Pt(OH)<sub>6</sub>] [27] nach Verfeinerung der Gitterkonstanten

Zur weiteren Analyse wurde eine Thermoanalyse des Produkts durchgeführt (vgl. Abbildung 15), um anschließend den Rückstand zu untersuchen.



#### Abbildung 15: DTA/TG-Diagramm von H<sub>2</sub>[Pt(OH)<sub>6</sub>]

In Tabelle 3 sind die experimentell ermittelten Daten des thermischen Abbaus aufgelistet.

| Tabelle 3: Daten zum thermischen Abbau von H <sub>2</sub> [Pt(0 | )H) <sub>6</sub> ] |
|---|--------------------|
|---|--------------------|

| Stufe | T <sub>Beginn</sub> /°C | T <sub>Ende</sub> /°C | $\Delta m_{exp.}$ /% | $\Delta m_{calc.}$ /% | Abbauprodukt |
|-------|-------------------------|-----------------------|----------------------|-----------------------|--------------|
| I     | 25                      | 105                   | 1,8                  | -                     | -            |
| II    | 105                     | 270                   | 17,6                 | -                     | -            |
| 111   | 270                     | 678                   | 14,2                 | -                     | Pt           |
| Σ     | 25                      | 678                   | 33,6                 | 34,8                  | Pt           |

In dem DTA/TG-Diagramm von H<sub>2</sub>[Pt(OH)<sub>6</sub>] sind ein exothermer (I), ein endothermer (II) und ein weiterer Schritt mit schleichendem Massenverlust und wechselnder Wärmetönung zu erkennen. Als Abbauprodukt bildet sich elementares Platin (vgl. Abbildung 16). Die einzelnen Produkte der Zersetzungsschritte wurden nicht weiter untersucht. Rechnerisch sind für diesen Abbau viele Zersetzungsprodukte möglich. Das System Pt/O/H<sub>2</sub>O ist jedoch sehr schlecht charakterisiert, so dass keine zuverlässige Aussage über die Zwischenprodukte getroffen werden kann.



Abbildung 16: Pulverdiffraktogramm des DTA/TG Rückstandes der Zersetzung von H<sub>2</sub>[Pt(OH)<sub>6</sub>] im Vergleich mit Literaturdaten von elementarem Platin [28]

Das gemessene Pulverdiffraktogramm des Rückstandes der Zersetzung zeigt, dass bei der thermischen Zersetzung elementares Platin entsteht. Das legt die Vermutung nahe, dass es sich bei der Verunreinigung um eine unbekannte Platinoxid- bzw. Platinhydroxidphase handelt.

#### 3.2 Grundlagen zu Nitratometallaten

Nitrate sind Salze der Salpetersäure. Letztere ist eine starke Säure und ein starkes Oxidationsmittel, die in großem Umfang (ca. 30×10<sup>6</sup> t) hergestellt wird [29]. Sie gehört ebenso wie die Salzsäure HCI und Schwefelsäure H2SO4 zu den Mineralsäuren. Ein Gemisch aus einem Teil Salzsäure und drei Teilen Salpetersäure wird Königswasser genannt und ist in der Lage verschiedenste Edelmetalle, unter anderem Gold, zu lösen. Die Salze der Salpetersäure finden hauptsächlich Anwendung in der Landwirtschaft und als Bestandteil von Explosivstoffen. Bedenkt man die Bedeutung von Salpetersäure, so ist es verwunderlich, dass die Kristallstruktur von wasserfreier Salpetersäure erst 1951 aufgeklärt wurde [30]. Ebenso verwunderlich ist die Tatsache, dass nur wenige Kristallstrukturen von wasserfreien Nitraten bekannt sind. Hierbei handelt es sich meist um Verbindungen mit Alkali- oder Erdalkalimetallen. Dies mag die Motivation für C. C. Addison gewesen sein, sich mit der Chemie und Synthese wasserfreier Nitrate zu beschäftigen. Anfang der 1960er Jahre begann er mit der Nutzung von flüssigem N<sub>2</sub>O<sub>4</sub> in Ethylacetat und im späteren Verlauf N<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, um wasserfreie Nitrate zu erhalten [31]. Die erhaltenen Produkte wurden anfangs als N<sub>2</sub>O<sub>4</sub>-Addukte bezeichnet, da sich eine Charakterisierung der hochempfindlichen Verbindungen als schwierig erwies. In den folgenden Jahren konnte er jedoch über Röntgenstrukturanalyse zeigen, dass es sich um Nitrosylium- bzw. Nitryliumnitratometallate der allgemeinen Formel  $(NO)_n[M^{m+}(NO_3)_{m+n}]$  bzw.  $(NO_2)_n[M^{m+}(NO_3)_{m+n}]$  handelt. Diese können unter Abspaltung von Stickoxiden in die binären wasserfreien Verbindungen überführt werden. Diese elegante Nutzung Synthesemethode, komplexe anorganische Nitratometallate unter des Distickstoffpentoxids N<sub>2</sub>O<sub>5</sub> darzustellen, wurde im Arbeitskreis von M. S. Wickleder aufgegriffen, um neue Nitratometallate zu untersuchen. Anfangs beschränkten sich die Arbeiten auf die komplexen Nitratometallate von Gold des Typs (NO)[Au(NO<sub>3</sub>)<sub>4</sub>] und  $(NO_2)[Au(NO_3)_4]$  (vgl. Abbildung 17 und Abbildung 18) [4, 3].





Abbildung 17: Projektion der Elementarzelle von (NO)[Au(NO<sub>3</sub>)<sub>4</sub>] auf die (010)-Ebene

Abbildung 18: Kristalle von (NO)[Au(NO<sub>3</sub>)<sub>4</sub>]

Es konnte gezeigt werden, dass nicht nur ein thermischer Abbau der Verbindungen zum Metall führt, sondern auch die Reduktion durch einen Elektronenstrahl im Elektronenmikroskop. So konnten verschiedene Strukturen auf Siliciumwafer "geschrieben" werden (vgl. Abbildung 19) [3].



Abbildung 19: Mit einem Elektronenstrahl geschriebene Gold-Strukturen auf einem Si-Wafer [3] Aufgrund dieser Ergebnisse wurden die Untersuchungen ausgedehnt, um weitere komplexe Nitratometallate zu erhalten, die als potentielle Precursormaterialien über den thermischen Abbau Metalle bzw. Metalloxide in hoher Reinheit liefern sollten. Als Edukte wurden analog zur Synthese von (NO)[Au(NO<sub>3</sub>)<sub>4</sub>] die Elemente in Pulverform in Duranglasampullen oder in Schlenkkolben vorgelegt und mit einkondensiertem N<sub>2</sub>O<sub>5</sub> umgesetzt. Bei diesen Reaktionen wurde zum Beispiel (NO)<sub>2</sub>[Zn(NO<sub>3</sub>)<sub>4</sub>] erhalten [5] (vgl. Abbildung 20 und Abbildung 21).





Abbildung 21: Kristalle von (NO)<sub>2</sub>[Zn(NO<sub>3</sub>)<sub>4</sub>]

Abbildung 20: Elementarzelle von (NO)<sub>2</sub>[Zn(NO<sub>3</sub>)<sub>4</sub>], Projektion auf die (001)-Ebene

Bei der Reaktion von Re-Pulver mit  $N_2O_5$  bildete sich dagegen (NO)[ReO<sub>4</sub>] [7]. Hier fungierte  $N_2O_5$  als Oxidationsmittel ohne Einführung von Nitratgruppen (vgl. Abbildung 22).



Abbildung 22: Elementarzelle von (NO)[ReO<sub>4</sub>] entlang [100]

Als hinderlich bei der Züchtung von Einkristallen für die Röntgenstrukturanalyse erwies sich das enge Temperaturfenster (von Raumtemperatur - 100°C) in welchem das N<sub>2</sub>O<sub>5</sub> sowohl als Edukt, als auch als Lösungsmittel dient. Dennoch war die Oxidation weiterer Elemente mit N<sub>2</sub>O<sub>5</sub> zu Nitratometallaten erfolgreich. So lieferte die Reaktion von Kupfer mit N<sub>2</sub>O<sub>5</sub> das Nitrosyliumnitratocuprat (NO)Cu(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub> [5] (vgl. Abbildung 23).



Abbildung 23: Projektion der Kristallstruktur von (NO)Cu(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub> auf die (001)-Ebene

Die Reaktion von elementarem Palladium mit Distickstoffpentoxid in einer abgeschmolzenen Duranglasampulle lieferte das Nitrosyliumtetranitratopalladat  $(NO)_2[Pd(NO_3)_4]$  [4] (vgl. Abbildung 24 und Abbildung 25).



Abbildung 24: Elementarzelle von (NO)<sub>2</sub>[Pd(NO<sub>3</sub>)<sub>4</sub>] entlang [010]

Dieses Synthesekonzept, die Umsetzung der Elemente in Pulverform mit Distickstoffpentoxid konnte jedoch nicht immer angewandt werden. Versuche zur Synthese von Nitrosyliumnitratoplatinat aus Platinpulver mit N<sub>2</sub>O<sub>5</sub> in einer abgeschmolzenen Duranglasampulle führten auch bei erhöhten Temperaturen nicht zum Erfolg. Dementsprechend wurde versucht durch Variation des Edukts eine Reaktion zu erreichen. So wurde Platinschwarz, Platin-Pulver, verschiedene Alkalihexachloroplatinate A<sub>2</sub>[PtCl<sub>6</sub>], Alkalitetrachloroplatinate A<sub>2</sub>[PtCl<sub>4</sub>] und  $Cs_2[Pt(NO_2)_4]$  in geschlossenen Duranglasampullen mit Distickstoffpentoxid umgesetzt, ohne eine Reaktion zu erzielen. Erst die Umsetzung von Hexahydroxoplatinsäure H<sub>2</sub>[Pt(OH)<sub>6</sub>] mit N<sub>2</sub>O<sub>5</sub> in geschlossenen Glasampullen führte zu dem gewünschten Produkt (NO)<sub>2</sub>[Pt(NO<sub>3</sub>)<sub>6</sub>] [4], auf welches im folgenden Teil eingegangen wird. Ein überraschendes Produkt lieferte die Umsetzung von Nickelpulver mit Distickstoffpentoxid in einem Schlenkkolben. Bei dieser Reaktion bildete sich kein einfaches Nitrosyliumnitratoniccolat, z. B. (NO)<sub>2</sub>[Ni(NO<sub>3</sub>)<sub>4</sub>], sondern eine kompliziert aufgebaute Struktur der Formel (NO)<sub>6</sub>[Ni<sub>4</sub>(NO<sub>3</sub>)<sub>12</sub>](NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>·HNO<sub>3</sub> [5], die sich strukturell durch eine Vielzahl von Besonderheiten auszeichnet. Auch diese Struktur wird im folgenden Teil diskutiert. Allen Nitroysliumnitratometallaten ist gemein, dass sie sich durch eine reichhaltige Strukturchemie auszeichnen. In den bisher veröffentlichten Strukturen von Nitrosyliumnitratometallaten werden eine Vielzahl von Verknüpfungsmodi beobachtet, auf welche nun eingegangen werden soll. Der Koordinationsmodus des NO3--Ions kann in den meisten Strukturen bis  $\mu_3$  gehen. Beispiele mit höherer Koordinationszahl (bis 9 [32]), sind

nur in den Nitraten der Elemente Hg, Pb, Bi, Sb und Sn bekannt und werden daher hier nicht graphisch dargestellt und diskutiert. Die Nomenklatur sowie die Beispiele der Koordinationsmodi wurden aus [32] übernommen und sind in Abbildung 26 dargestellt.



Abbildung 26: Koordinationsmodi von NO<sub>3</sub><sup>-</sup>-Gruppen nach [32]

Im Modus M<sup>1</sup>, M<sup>2</sup> und M<sup>3</sup>: greift das NO<sub>3</sub><sup>-</sup>-Ion einzähnig an ein, zwei bzw. drei Metallatome an. Daraus resultiert eine  $\mu_2$ - bzw.  $\mu_3$ -Verbrückung der Metalle.

Zu mindestens einem zweizähnig chelatisierenden Angriff kommt es in den Modi B<sup>01</sup> und B<sup>11</sup>. Für den B<sup>01</sup>-Modus wird zusätzlich zwischen zweizähnig *asymmetrisch* chelatisierend und zweizähnig *symmetrisch* chelatisierend unterschieden (vgl. Abbildung 26). B<sup>11</sup> bezeichnet den Modus in welchem ein Metallzentrum zweizähnig chelatisierend und eines einzähnig angegriffen wird. Ein Sauerstoff Atom ist gleichzeitig sowohl an einem einzähnigen als auch einem zweizähnigen Angriff beteiligt.

Im Koordinationsmodus  $B^2$  werden zwei Metallzentren koordiniert. Dieser Modus wird nur dahingehend unterschieden, in welcher relativen Position sich die beiden Metallzentren zueinander befinden. In allen Fällen, also *anti-anti*, *syn-anti* und *syn-syn* ist der Verbrückungsmodus  $\mu_2$ .

Im Modus T<sup>11</sup> kommt es sowohl zu einem zweizähnig chelatisierenden als auch zu einem einzähnigen Angriff auf ein Metallatom analog zu Modus B<sup>11</sup>. Der Unterschied ist hier, dass der einzähnige Angriff durch ein Sauerstoffatom geschieht, welches nicht an der zweizähnigen Koordination beteiligt ist. T<sup>02</sup> bezeichnet den Modus in dem ein NO<sub>3</sub><sup>-</sup>-Ion  $\mu_2$ -verbrückend zweifach chelatisierend angreift. T<sup>21</sup> und T<sup>3</sup> sind  $\mu_3$ -verbrückende Modi. Der Unterschied zwischen diesen beiden ist der, dass es in Modus T<sup>21</sup> außer des zweifach einzähnigen Angriffes auf zwei Metallzentren zu einem zweizähnig chelatisierenden Angriff kommt. In T<sup>3</sup> ist jedes Sauerstoffatom des NO<sub>3</sub><sup>-</sup>-Ions einzähnig an ein Metall koordiniert.

Die in der Literatur beschriebenen Kristallstrukturen von Nitrosylium-  $((NO)^{+})$  und Nitryliumnitratometallaten  $((NO_2)^{+})$  sind in den folgenden Tabellen aufgeführt und nach ihrer Dimensionalität geordnet. In Tabelle 4 und Tabelle 5 sind die Verbindungen nach Anzahl der koordinierenden Nitratgruppen sortiert.

|  |      | MEEID | Oxidations- | Anzahl             | davon zweizähnig        |           |
|--|------|-------|-------------|--------------------|-------------------------|-----------|
| Verbindung   | ECoN |       | stufe des   | NO₃ <sup>−</sup> - | chelatisierende         | Literatur |
|  |      | /pm   | Metalls     | lonen              | NO₃ <sup>-</sup> -Ionen |           |
| $(NO)_2[Pt(NO_3)_6]$                                   | 6,0  | 60,2  | +4          | 6                  | 0                       | [4]       |
| $(NO)[Zr(NO_3)_5]$                                     | 9,9  | 86,5  | +4          | 5                  | 5                       | [33]      |
| $(NO_2)[Zr(NO_3)_5]$                                   | 9,9  | 85,3  | +4          | 5                  | 5                       | [34]      |
| $(NO)[Hf(NO_3)_5]$                                     | 9,8  | 84,7  | +4          | 5                  | 5                       | [33]      |
| $(NO)_2[Ho(NO_3)_5]$                                   | 9,9  | 100,5 | +3          | 5                  | 5                       | [35]      |
| $(NO)_2[AI(NO_3)_5]$                                   | 5,8  | 94,9  | +3          | 5                  | 6                       | [33]      |
| $(NO)_2[Ga(NO_3)_5]$                                   | 5,0  | 53,1  | +3          | 5                  | 0                       | [33]      |
|  |      | 68,3  |             |                    |                         |           |
| $(NO_2)[Fe(NO_3)_4]$                                   | 7,9  | -     | +3          | 4                  | 4                       | [34]      |
|  |      | 69,3  |             |                    |                         |           |
| (NO <sub>2</sub> )[Ga(NO <sub>3</sub> ) <sub>4</sub> ] | 4,0  | 48,8  | +3          | 4                  | 0                       | [36]      |
| (NO)[Au(NO <sub>3</sub> ) <sub>4</sub> ]               | 4,0  | 59,2  | +3          | 4                  | 0                       | [4]       |
| (NO <sub>2</sub> )[Au(NO <sub>3</sub> ) <sub>4</sub> ] | 4,0  | 59,3  | +3          | 4                  | 0                       | [3]       |
|  | 5,4  | 66,8  |             |                    |                         |           |
| $(NO)_2[Co(NO_3)_4]$                                   | -    | -     | +2          | 4                  | 2                       | [37]      |
|  | 6,2  | 71,2  |             |                    |                         |           |
| $(NO)_2[Zn(NO_3)_4]$                                   | 4,9  | 62,3  | +2          | 4                  | 2                       | [5]       |
| $(NO)_2[Pd(NO_3)_4]$                                   | 4,0  | 61,0  | +2          | 4                  | 0                       | [4]       |
| $(NO)_2[Be(NO_3)_4]$                                   | 4,0  | 22,8  | +2          | 4                  | 0                       | [38]      |

Tabelle 4: Komplexe Nitrosylium- und Nitryliumnitratometallate

Die Werte für die effektive Koordinationszahl (Effective Coordination Number, ECoN) und für den mittleren fiktiven Ionenradius (Mean Fictive Ionic Radii, MEFIR) wurden mit Hilfe des Programmes MAPLE [19] berechnet. Interessanterweise ordnet sich das Nitrosyliumnitratoplatinat (NO)<sub>2</sub>[Pt(NO<sub>3</sub>)<sub>6</sub>] an der Spitze der Tabelle ein. Das außergewöhnlichste Merkmal dieser Verbindung ist, dass das Maximum an ein Metall gebundener NO<sub>3</sub><sup>-</sup>-Gruppen bei einem verhältnismäßig kleinen Ionenradius realisiert wird. Ebenfalls wird die höchste Oxidationsstufe innerhalb der komplexen Nitratometallate erreicht. Vergleicht man (NO)<sub>2</sub>[Pt(NO<sub>3</sub>)<sub>6</sub>] mit dem gruppenhomologen (NO)<sub>2</sub>[Pd(NO<sub>3</sub>)<sub>4</sub>], so ist auffällig, dass hier das Palladium nur zweiwertig vorliegt. Ein Grund hierfür könnte an der Wahl von Pd-Pulver als Edukt liegen. Im Fall der Synthese von (NO)<sub>2</sub>[Pt(NO<sub>3</sub>)<sub>6</sub>] aus H<sub>2</sub>[Pt(OH)<sub>6</sub>] wurde von einer vierwertigen Pt-Spezies ausgegangen. Eindimensionale Strukturen der Nitrosyliumnitratometallate sind in der Literatur nicht zu finden. Diese Dimensionalität wird erst erreicht, wenn noch weitere nicht an das Metall koordinierende NO<sub>3</sub><sup>-</sup>-Gruppen in der Kristallstruktur vorliegen würden. Somit ist  $(NO)_6[(Ni_4(NO_3)_{12})](NO_3)_2 \cdot HNO_3$  die erste Verbindung eines eindimensional verknüpften Nitratometallates mit  $(NO)^+$  als Gegenionen. Die gesamte Struktur wird im folgenden Teil beschrieben. Zur vollständigen Übersicht sollen hier noch die zweidimensional verknüpften Nitratometallate mit aufgeführt werden (vgl. Tabelle 5).

| Verbindung                            | ECoN            | MEFIR<br>/pm | Oxidationsstufe<br>des<br>Metalls | Anzahl<br>NO₃ <sup>-</sup> -<br>Ionen | davon<br>chelatisierende<br>NO₃ <sup>−</sup> -Ionen | Literatur |
|---------------------------------------|-----------------|--------------|-----------------------------------|---------------------------------------|---|-----------|
| (NO)Mn(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> | 5,5<br>-<br>6,9 | 80,5         | +2                                | 5                                     | 1 (Mn2)<br>2 (Mn1)                                  | [37]      |
| (NO)Cu(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> | 4,1             | 55,4         | +2                                | 5                                     | 0   | [5]       |

| Tabelle 5: Nitrosyliumnitratometallate mit Ver | rknüpfung der Metalle in zwei Dimensionen |
|--|---|
|--|---|

Dreidimensional verknüpfte Strukturen sind in der Literatur nicht beschrieben. Für die Beschreibung des Aufbaus von dreidimensionalen Strukturen der Nitrosyliumnitratometallate soll an dieser Stelle auf die Dissertation von Katja Rieß [33] verwiesen werden.

# 3.3 Das Nitratoplatinat (NO)<sub>2</sub>[Pt(NO<sub>3</sub>)<sub>6</sub>]

# 3.3.1 Synthese von (NO)<sub>2</sub>[Pt(NO<sub>3</sub>)<sub>6</sub>]

In einer Glasampulle (I = 200 mm,  $\emptyset$  = 16 mm) wurden 103 mg frisch hergestellte Hexahydroxoplatin(IV)-säure (H<sub>2</sub>[Pt(OH)<sub>6</sub>]) vorgelegt und anschließend unter Kühlung der Vorlage im Ethanol-Stickstoff-Bad N<sub>2</sub>O<sub>5</sub> einkondensiert. Nach Abschmelzen der Ampulle und Reaktion bei Raumtemperatur bildeten sich im Verlauf von einer Woche gelbe Kristalle (siehe Abbildung 27). Unter inertem Öl konnten die sehr hydrolyseempfindlichen Kristalle präpariert und auf dem Einkristalldiffraktometer Bruker  $\kappa$  Apex 2 gemessen werden.



Abbildung 27: Lichtmikroskopische Aufnahme der Kristalle von (NO)<sub>2</sub>[Pt(NO<sub>3</sub>)<sub>6</sub>]

# 3.3.2 Kristallstruktur von (NO)<sub>2</sub>[Pt(NO<sub>3</sub>)<sub>6</sub>]

 $(NO)_{2}[Pt(NO_{3})_{6}]$  kristallisiert im monoklinen Kristallsystem in der Raumgruppe  $P2_{1}/c$  mit zwei Formeleinheiten pro Elementarzelle. Die wichtigsten kristallographischen Daten von  $(NO)_{2}[Pt(NO_{3})_{6}]$  sind in Tabelle 6 zusammengefasst.

| Kristallsystem  | monoklin                                    | <i>R</i> 1; <i>wR</i> 2 ( <i>I</i> ₀>2 <i>σ</i> ( <i>I</i> ₀)): | 0,0259; 0,0698          |
|-----------------|---|---|-------------------------|
| Raumgruppe      | <i>P</i> 2 <sub>1</sub> / <i>c</i> (Nr. 14) | R1; wR2 (alle Daten):   | 0,0356; 0,0731          |
| Gitterparameter | <i>a</i> = 711,38(2) pm                     | Restelektronendichte:   | -2,284 e⁻/ų             |
|                 | <i>b</i> = 934,96(3) pm                     |   | 3,972 e <sup>-</sup> /ų |
|                 | <i>c</i> = 1156,68(4) pm                    |   |                         |
|                 | β = 107,559(2)°                             |   |                         |
| Z               | 2   | ICSD-Nr.:   | 423405                  |
| Zellvolumen     | 733,48 (4) Å <sup>3</sup>                   |   |                         |

Tabelle 6: Kristallographische Daten von (NO)<sub>2</sub>[Pt(NO<sub>3</sub>)<sub>6</sub>]

In der Kristallstruktur von  $(NO)_2[Pt(NO_3)_6]$  wird das Pt<sup>4+</sup>- Ion verzerrt oktaedrisch von sechs Sauerstoffatomen koordiniert. Die Abstände Pt-O liegen einheitlich bei etwa 200 pm (vgl. Tabelle 7). Diese Sauerstoffatome gehören zu drei kristallographisch unterscheidbaren, einzähnig angreifenden Nitratgruppen N(1)O<sub>3</sub><sup>-</sup>, N(2)O<sub>3</sub><sup>-</sup> und N(3)O<sub>3</sub><sup>-</sup> (Abbildung 28).

|  | Tabelle 7: Interatomare | Abstände Pt | t-O und Winkel | O-Pt-O in | [Pt(NO <sub>3</sub> ) <sub>6</sub> ] <sup>2</sup> |
|--|-------------------------|-------------|----------------|-----------|---|
|--|-------------------------|-------------|----------------|-----------|---|

| Abstand Pt-O |             | Winkel O-Pt-O   |            |  |  |
|--------------|-------------|-----------------|------------|--|--|
| Pt1 – 011    | 200,5(2) pm | O11 – Pt1 – O21 | 100,92(8)° |  |  |
| Pt1 – O21    | 200,1(2) pm | O11 – Pt1 – O31 | 78,48(8)°  |  |  |
| Pt1 – O31    | 200,7(2) pm | O21 – Pt1 – O31 | 101,17(8)° |  |  |

Die Winkel innerhalb des Oktaeders liegen zwischen 78,48(8)° und 101,17(8)° (vgl. Tabelle 7) und weichen somit um 10° vom idealen Oktaederwinkel ab. Das Platinion besetzt die spezielle Wyckofflage 2*b*, während sich alle anderen Atome in der asymmetrischen Einheit auf allgemeinen Lagen befinden. Durch das Inversionszentrum wird das komplexe  $[Pt(NO_3)_6]^{2-}$ -Anion erzeugt (Abbildung 28).



Abbildung 28: Verzerrt oktaedrische Koordination des zentralen Pt-Atoms im komplexen [Pt(NO<sub>3</sub>)<sub>6</sub>]<sup>2-</sup>-Ion Für vierwertiges Platin in einer oktaedrischen Oxidumgebung ist in der Literatur übereinstimmend ein Abstand Pt-O von 195(3) pm bis 202(2) pm mit Winkeln O-Pt-O im Bereich von 90,0(9)° bis 94,3(9)° in Pt(P<sub>2</sub>O<sub>7</sub>) zu finden [39].

Innerhalb der Nitratgruppen liegen die Abstände N-O für die an das Pt-koordinierten Sauerstoffatome zwischen 133,4(3) pm und 134,8(4) pm und sind somit mehr als 10 pm länger als die Abstände N-O zu den terminalen Sauerstoffatomen (119,9(3) pm bis 123,1(4) pm, vgl. Tabelle 8). Diese Bindungssituation wird auch in [32] für den Modus M<sup>1</sup> beobachtet.

| Abstän   | de N-O   | Abstände NO (terminal)  |          |        |          |        |          |
|----------|----------|-------------------------|----------|--------|----------|--------|----------|
| (koordir | nierend) | Abstande N-O (terminal) |          |        |          |        |          |
| N1-O11   | 133,4(3) | N1-O12                  | 121,4(3) | N2-O22 | 121,2(3) | N3-O32 | 119,9(3) |
| N2-O21   | 133,7(3) | N1-O13                  | 122,0(3) | N2-O23 | 122,2(5) | N3-O33 | 123,1(4) |
| N3-O31   | 134,8(4) |                         |          |        |          |        |          |

Tabelle 8: Interatomare Abstände N-O in den Nitratgruppen des [Pt(NO<sub>3</sub>)<sub>6</sub>]<sup>2-</sup>-lons (alle Abstände in pm)

Die negative Ladung des komplexen  $[Pt(NO_3)_6]^{2-}$ -Anions wird durch Nitrosyliumionen,  $(NO)^+$ , ausgeglichen. Innerhalb der asymmetrischen Einheit tritt nur ein NO<sup>+</sup>-Ion auf, welches die allgemeine Wyckofflage Lage 4*e* besetzt. Der Abstand N-O innerhalb des Ions liegt bei 102,9(4) pm und somit im Bereich für bekannte Nitrosyliumverbindungen [40]. Betrachtet man die Koordination der Nitrosylium-Hantel unter Annahme einer positiven Teilladung des Stickstoffatoms, so findet sich eine verzerrt pentagonal-pyramidale Koordination für das NO<sup>+</sup>-Ion mit Abständen N-O von 250,7(3) pm bis 271,9(4) pm (vgl. Tabelle 9 und Abbildung 29).

Tabelle 9: Interatomare Abstände N-O in der Koordinationssphäre des NO<sup>+</sup>-lons in (NO)<sub>2</sub>[Pt(NO<sub>3</sub>)<sub>6</sub>] (alle Abstände in pm)

| Abstar | nd N-O   | Abstand N-O |          | Abstand N-O |          |
|--------|----------|-------------|----------|-------------|----------|
| N4-O12 | 261,9(3) | N4-O22      | 250,7(3) | N4-O33      | 261,9(4) |
| N4-O13 | 271,9(4) | N4-O31      | 268,6(4) |             |          |



Abbildung 29: Verzerrt pentagonal-pyramidale Koordination des N-Atoms im NO<sup>+</sup>-Ion in (NO)<sub>2</sub>[Pt(NO<sub>3</sub>)<sub>6</sub>]

In Abbildung 30 ist eine Projektion der Kristallstruktur von  $(NO)_2[Pt(NO_3)_6]$  auf die (101)-Ebene dargestellt.



Abbildung 30: Projektion der Kristallstruktur von (NO)<sub>2</sub>[Pt(NO<sub>3</sub>)<sub>6</sub>] auf die (101)-Ebene

# 3.3.3 Thermischer Abbau von (NO)<sub>2</sub>[Pt(NO<sub>3</sub>)<sub>6</sub>]

#### 3.3.3.1 DTA/TG-Untersuchungen

In der Stickstoff-Handschuh-Box wurden 9 mg der Substanz in einen Korundtiegel eingewogen und im DTA/TG-Gerät bei einem Stickstoffstrom von 60 ml/min und einer Heizrate von 10 °C/min untersucht. Der thermische Abbau von (NO)<sub>2</sub>[Pt(NO<sub>3</sub>)<sub>6</sub>] stellt sich als ein zweistufiger Prozess dar, dessen Stufen in Abbildung 31 gezeigt und in Tabelle 10 aufgelistet werden.



Abbildung 31: DTA/TG-Diagramm von (NO)<sub>2</sub>[Pt(NO<sub>3</sub>)<sub>6</sub>]

Da es nicht möglich war, die Substanz ohne Zersetzung komplett vor der thermischen Analyse von N<sub>2</sub>O<sub>5</sub> zu befreien, wurde zur Auswertung der DTA/TG Daten die anhaftende Menge von N<sub>2</sub>O<sub>5</sub> herausgerechnet. So wurden 37,5% des Masseverlustes nicht mit in die Kalkulation einbezogen. Wird nun der Teil von 81°C bis 550°C betrachtet, so erkennt man eine sehr gute Übereinstimmung der berechneten mit den beobachteten Messdaten. Der im DTA-Experiment beobachtete Zersetzungspunkt von PtO<sub>2</sub> weicht mit 445°C um ca. 100 °C von dem in der Literatur verzeichneten Wert > 350°C ab [41]. Für diese Verbindung findet man jedoch auch einen Schmelz- und nicht Zersetzungspunkt von 450°C [42]. Einer theoretischen Analyse zufolge sollte der Abbau von PtO<sub>2</sub> zu Pt<sub>3</sub>O<sub>4</sub> ab ungefähr 476°C beginnen [43]. Dieses konnte mit dieser thermischen Analyse nicht bestätigt werden.

| Stufe | T <sub>Beginn</sub> /°C | T <sub>Ende</sub> /°C | Δm <sub>exp.</sub> /% | $\Delta m_{calc.}$ /% | Abbauprodukt                              |
|-------|-------------------------|-----------------------|-----------------------|-----------------------|---|
|       | 25                      | 81                    | 37,5                  |                       | anhaftendes N <sub>2</sub> O <sub>5</sub> |
| I     | 81                      | 379                   | 64,0                  | 63,8                  | PtO <sub>2</sub>                          |
| II    | 445                     | 550                   | 5,1                   | 5,1                   | Pt  |
| Σ     | 81                      | 550                   | 69,1                  | 68,9                  | Pt  |

Tabelle 10: Daten zum thermischen Abbau von  $(NO)_2[Pt(NO_3)_6]$ 

# 3.3.3.2 Pulverdiffraktometrische Untersuchung des Rückstandes der Zersetzung von (NO)<sub>2</sub>[Pt(NO<sub>3</sub>)<sub>6</sub>]

Der Rückstand der DTA/TG-Untersuchung wurde mittels Pulverdiffraktometrie untersucht und als phasenreines, elementares Platin identifiziert. Dazu wurde der Rückstand nach dem Verreiben auf Adhäsivfolie aufgebracht und ein Pulverdiffraktogramm in Transmissionsgeometrie aufgenommen. Es ergaben sich für die Gitterkonstanten nach Verfeinerung der fünf auftretenden Reflexe (vgl. Tabelle 56 im Anhang) a = 392,63(6) pm mit einem Zellvolumen von 60,528(15) Å<sup>3</sup> in der Raumgruppe *Fm*-3*m* im kubischen Kristallsystem. In Abbildung 32 ist das gemessene Pulverdiffraktogramm unter Verwendung der verfeinerten Gitterparameter gegen Literaturdaten aufgetragen. Neben elementarem Platin sind keine weiteren Phasen zu erkennen.


Abbildung 32: Pulverdiffraktogramm des DTA/TG-Rückstandes von (NO)<sub>2</sub>[Pt(NO<sub>3</sub>)<sub>6</sub>] im Vergleich mit der Simulation aus Literaturdaten [28] von elementaren Platin nach Verfeinerung der Gitterkonstanten

#### 3.3.4 Diskussion

Bei (NO)<sub>2</sub>[Pt(NO<sub>3</sub>)<sub>6</sub>] handelt es sich um das erste bekannte Nitrat des vierwertigen Platins. Im Folgenden soll es mit den bisher bekannten nulldimensionalen Nitrosyliumnitratometallen verglichen werden (vgl. Tabelle 4). Unter diesen nimmt (NO)<sub>2</sub>[Pt(NO<sub>3</sub>)<sub>6</sub>] eine Sonderstellung ein, denn es weist unter den bekannten nulldimensionalen Nitratometallaten die höchste Anzahl an einzähnig koordinierenden Nitratliganden pro Metallzentrum auf. Im Vergleich mit dem gruppenhomologen  $(NO)_2[Pd(NO_3)_4]$  zeigt sich außerdem, dass sich für Platin eine weitaus höhere Oxidationszahl und damit verbunden eine höhere Anzahl an einzähnig koordinierten Nitratgruppen erreichen lässt. Hier gilt es zu untersuchen, ob es daran liegt, dass  $(NO)_2[Pt(NO_3)_6]$  ausgehend aus einem Pt(IV)-Edukt synthetisiert wurde, oder ob sich die Oxidationsstufe +IV für Pd unter den gegebenen Bedingungen nicht stabilisieren lässt. Weitere Versuche zur Synthese eines (NO)<sub>2</sub>[Pd(NO<sub>3</sub>)<sub>4</sub>]-analogen Pt-Nitrats wären hier wünschenswert. Wenn die Darstellung gelänge, könnten durch Komproportionierungsreaktionen ungewöhnliche Oxidationsstufen synthetisch zugänglich gemacht werden. (NO)<sub>2</sub>[Pt(NO<sub>3</sub>)<sub>6</sub>] zeigt eine moderate Zersetzungstemperatur von 550°C und könnte als Precursor zur kontaminationsfreien Abscheidung von elementarem Platin dienen. Untersuchungen zur Pt-Abscheidung analog zur Goldabscheidung über einen Elektronenstrahl [3] wären ein weiteres Forschungsprojekt. Wenn dies gelänge, könnte man durch Kombination beider Precursoren definierte Pt/Au Legierungen erzeugen, z. B. für den Erhalt nanoskaliger Pt/Au-Thermoelemente.

## 3.4 Das komplexe Nickelnitrat (NO)<sub>6</sub>[Ni<sub>4</sub>(NO<sub>3</sub>)<sub>12</sub>](NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>·HNO<sub>3</sub>

## 3.4.1 Synthese von (NO)<sub>6</sub>[Ni<sub>4</sub>(NO<sub>3</sub>)<sub>12</sub>](NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>·HNO<sub>3</sub>

In einer Glasampulle (I = 200 mm,  $\emptyset$  = 16 mm) wurden 108 mg Nickelpulver vorgelegt und anschließend unter Kühlung der Vorlage mit einem Ethanol-Stickstoff-Gemisch N<sub>2</sub>O<sub>5</sub> einkondensiert. Die abgeschmolzene Ampulle wurde in einem Röhrenofen 48 Stunden bei 100°C gehalten und anschließend innerhalb von 100 Stunden auf Raumtemperatur abgekühlt. Unter inertem Öl konnten die sehr hydrolyseempfindlichen grünen Kristalle (siehe Abbildung 33) präpariert und auf dem Einkristalldiffraktometer Bruker  $\kappa$  Apex 2 gemessen werden.



Abbildung 33: Lichtmikroskopische Aufnahme der Kristalle von (NO)<sub>6</sub>[Ni<sub>4</sub>(NO<sub>3</sub>)<sub>12</sub>](NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>·HNO<sub>3</sub>

## 3.4.2 Kristallstruktur von (NO)<sub>6</sub>[Ni<sub>4</sub>(NO<sub>3</sub>)<sub>12</sub>](NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>·HNO<sub>3</sub>

 $(NO)_{6}[Ni_{4}(NO_{3})_{12}](NO_{3})_{2}$ ·HNO<sub>3</sub> kristallisiert in der azentrischen chiralen Raumgruppe  $P2_{1}2_{1}2_{1}$ im orthorhombischen Kristallsystem mit vier Formeleinheiten pro Elementarzelle. Die wichtigsten kristallographischen Daten von  $(NO)_{6}[Ni_{4}(NO_{3})_{12}](NO_{3})_{2}$ ·HNO<sub>3</sub> sind in Tabelle 11 zusammengefasst.

| Kristallsystem  | orthorhombisch   | <i>R</i> 1; <i>wR</i> 2 ( <i>I</i> <sub>0</sub> >2 <i>σ</i> ( <i>I</i> <sub>0</sub> )): | 0,0398; 0,0762          |
|-----------------|--|---|-------------------------|
| Raumgruppe      | <i>P</i> 2 <sub>1</sub> 2 <sub>1</sub> 2 <sub>1</sub> (Nr. 19) | R1; wR2 (alle Daten):   | 0,0841; 0,0856          |
| Gitterparameter | <i>a</i> = 1167,68(4) pm                                       | Restelektronendichte:   | -0,323 e⁻/ų             |
|                 | <i>b</i> = 1791,97(6) pm                                       |   | 1,451 e <sup>-</sup> /ų |
|                 | <i>c</i> = 1834,11(6) pm                                       |   |                         |
| Z               | 4  | ICSD-Nr.:   | 422792                  |
| Zellvolumen     | 3837,8(2) Å <sup>3</sup>                                       | Flack-X:  | 0,16(2)                 |

| Tabelle 11: Kristallographische Daten vor | n (NO)6[Ni4(NO3)12](NO3)2-HNO3 |
|---|--------------------------------|
|---|--------------------------------|

In der Kristallstruktur von (NO)<sub>6</sub>[Ni<sub>4</sub>(NO<sub>3</sub>)<sub>12</sub>](NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>·HNO<sub>3</sub> liegen vier kristallographisch unterscheidbare Ni<sup>2+</sup>-Ionen vor, die von jeweils einer chelatisierend und vier einzähnig angreifenden Nitratgruppen koordiniert werden. Dadurch ist jedes Ni<sup>2+</sup>-Ion verzerrt oktaedrisch von sechs Sauerstoffatomen umgeben. Die so aufgebauten [NiO<sub>6</sub>]-Oktaeder bilden ein kantenverknüpftes Dimer (vgl. Abbildung 34), das sich in Richtung [100] über die Verknüpfung durch Nitratgruppen unendlich fortsetzt.



Abbildung 34: [Ni<sub>2</sub>O<sub>10</sub>]-Oktaederdoppel mit NO<sub>3</sub><sup>-</sup>-Umgebung in (NO)<sub>6</sub>[Ni<sub>4</sub>(NO<sub>3</sub>)<sub>12</sub>](NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>·HNO<sub>3</sub>

Die Abstände Ni-O liegen zwischen 200,8(5) pm und 210,0(5) pm (vgl. Tabelle 12). Die Verzerrung der [NiO<sub>6</sub>]-Oktaeder äußert sich am stärksten in den Winkeln O-Ni-O, die von den chelatisierend angreifenden Nitratgruppen erzeugt werden. Diese liegen im Bereich von  $62,2(2)^{\circ}-63,2(2)^{\circ}$ , was eine starke Abweichung von idealen 90° bedeutet. Demgegenüber sind die Winkel Ni-O-Ni mit Beteiligung der verbrückenden Sauerstoffatome aufgeweitet und liegen in der Spanne von 105,8(2)° bis 108,1(2)°. Ähnliche experimentelle Befunde für Abstände Ni-O wurden auch in [44] gemacht.

| Abstand Ni-O |             | Winkel O-Ni-O     |           |
|--------------|-------------|-------------------|-----------|
| Ni1 – O11    | 207,9(5) pm | O11 – Ni1 – O12   | 62,5(2)°  |
| Ni1 – O12    | 205,6(5) pm | O21 – Ni2 – O22   | 63,2(2)°  |
| Ni2 – O21    | 207,3(5) pm | O211 – Ni1 – O121 | 72,9(2)°  |
| Ni2 – O22    | 206,6(5) pm | O211 – Ni2 – O121 | 73,2(2)°  |
| Ni1 – O121   | 206,3(5) pm | 011 – Ni1 – 0121  | 111,5(2)° |
| Ni2 – 0121   | 206,0(5) pm | O21 – Ni2 – O121  | 175,2(2)° |
| Ni1 – O211   | 203,7(5) pm | O11 – Ni1 – O211  | 175,3(2)° |
| Ni2 – O211   | 202,4(4) pm | O21 – Ni2 – O211  | 111,4(2)° |
| Ni2 – 051    | 205,8(5) pm | 052 – Ni1 – 062   | 177,6(2)° |
| Ni1 – 052    | 207,9(5) pm | 051 – Ni2 – 061   | 176,3(2)° |
| Ni1 – O62    | 206,4(5) pm | O21 – Ni2 – O51   | 87,1(2)°  |
| Ni2 – 062    | 207,7(5) pm | 052 – Ni1 – O11   | 85,2(2)°  |

| Tabelle 12: Interatomare  | Abstände Ni-O | und Winkel | O-Ni-O in dem | Donnelstrang  | <sup>1</sup> [Ni(NO <sub>2</sub> ) <sub>1/4</sub> | NO2)4/2]2  |
|---------------------------|---------------|------------|---------------|---------------|---|------------|
| Tabelle 12. Interatornale | Abstanue M-0  |            |               | Dopperstraing |   | 103/4/2/25 |

Das "Doppelstrangmotiv" aus kantenverknüpften [NiO<sub>6</sub>]-Oktaedern kann am besten mit der Niggli-Formel  ${}^{1}_{\infty}{[Ni(NO_3)_{1/1}(NO_3)_{4/2}]_2}^{2-}$  beschrieben werden (vgl. Abbildung 35). Es liegen zwei kristallographisch unterscheidbare Doppelstränge vor, die sich in den Bindungslängen und -winkeln jedoch wenig unterscheiden. Der Übersichtlichkeit halber werden deswegen an dieser Stelle nur die interatomaren Abstände und Winkel eines Dimers aufgeführt.



Abbildung 35: Doppelstrang aus kantenverknüpften [NiO<sub>6</sub>]-Oktaedern in der Struktur von (NO)<sub>6</sub>[Ni<sub>4</sub>(NO<sub>3</sub>)<sub>12</sub>](NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>·HNO<sub>3</sub>

Die koordinierenden Nitratgruppen in dieser Struktur können in drei Gruppen unterteilt werden. Zur Einordnung der Nitratgruppen soll an dieser Stelle die Terminologie von Morozov verwendet werden [32]. Zum einen wird jedes Ni<sup>2+</sup>-Ion durch eine zweizähnig chelatisierend angreifende Nitratgruppe koordiniert (B<sup>01</sup>). Hier liegt der Abstand Ni-O im Bereich von 205,6(5) pm bis 210,0(5) pm. Die zweite Gruppe besteht aus zwei einzähnig angreifenden Nitratgruppen, welche die Ni<sup>2+</sup>-Ionen Ni1 und Ni2 bzw. Ni3 und Ni4 untereinander verknüpfen. Diese Nitratgruppen lassen sich am besten mit dem Modus M<sup>2</sup> beschreiben. Der Abstand Ni-O liegt hier im Bereich von 202,4(4) pm bis 206,3(5) pm. Die dritte Gruppe bilden die Nitratgruppen, die die Dimere verknüpfen. Sie zeigen Abstände Ni-O von 202,3(5) pm bis 207,9(5) pm. Ihr Verknüpfungsmodus ist B<sup>2</sup> in der *anti-anti* Position. Die zwei kristallographisch unterscheidbaren Doppelstränge bilden in der *ab*-Ebene eine "Zick-Zack"-Schicht. Die Stapelung der Schichten erfolgt entlang der kristallographischen *c*-Achse (vgl. Abbildung 36).



Abbildung 36: Projektion der Kristallstruktur von (NO)<sub>6</sub>[Ni<sub>4</sub>(NO<sub>3</sub>)<sub>12</sub>](NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>·HNO<sub>3</sub> auf die (100)-Ebene

Zwischen diesen Schichten befinden sich nicht koordinierende NO<sub>3</sub><sup>--</sup> und NO<sup>+</sup>-Ionen, welche für den Ladungsausgleich sorgen. Der Abstand N-O für die zwei kristallographisch unterscheidbaren, zwischen den Doppelsträngen liegenden NO<sub>3</sub><sup>--</sup>-Ionen liegen im Bereich von 123,8(8) pm bis 130,2(8) pm und so in Übereinstimmung mit der Literatur [4, 32]. Die Winkel O-N-O für die NO<sub>3</sub><sup>--</sup>-Gruppen liegen zwischen 117,1(6)° und 122,1(7)°. Für die sechs NO<sup>+</sup>-Ionen finden sich N-O-Abstände von 96,3(9) pm bis 111,4(9) pm, die im literaturbekannten Bereich liegen [40]. Darüber hinaus lässt sich zwischen den Doppelsträngen ein HNO<sub>3</sub>-Molekül anhand der beobachteten Bindungslängen N-O identifizieren (vgl. Abbildung 37 bzw. Tabelle 13).



Abbildung 37: HNO<sub>3</sub>-Molekül in der Struktur von (NO)<sub>6</sub>[Ni<sub>4</sub>(NO<sub>3</sub>)<sub>12</sub>](NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>·HNO<sub>3</sub>

| Tabelle   | 13:             | Interatomare   | Abstände                             | N-O   | und             | 0-Н | im | HNO <sub>3</sub> -Molekül | in | der | Struktur | von |
|-----------|-----------------|--|--------------------------------------|-------|-----------------|-----|----|---------------------------|----|-----|----------|-----|
| (NO)₀[Ni⊿ | ₄ <b>(NO</b> 3) | 12](NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> -HNO <sub>3</sub> | , XeF <sub>2</sub> ·HNO <sub>3</sub> | und H | NO <sub>3</sub> |     |    |                           |    |     |          |     |

| $(NO)_6[Ni_4(NO_3)_{12}](NO_3)_2 \cdot HNO_3$ |             | XeF <sub>2</sub> ·HNO <sub>3</sub> [45] |             | HNO <sub>3</sub> [46] |           |
|---|-------------|---|-------------|-----------------------|-----------|
| N11 – O111                                    | 139,8(8) pm | N11 – O111                              | 136,8(2) pm | N11 – O111            | 133,77 pm |
| N11 – O112                                    | 125,7(8) pm | N11 – O112                              | 121,6(2) pm | N11 – O112            | 123,59 pm |
| N11 – O113                                    | 120,7(9) pm | N11 – O113                              | 120,6(2) pm | N11 – O113            | 119,94 pm |
| O111 – H111                                   | 84,0 pm     | O111 – H111                             | 83,27 pm    | O111 – H111           | 85,46 pm  |

Im HNO<sub>3</sub>-Molekül sind zwei kurze Abstände N-O mit 120,7(9) pm (N11-O111) und 125,7(8) pm (N11-O112) zu finden. Mit 139,8(8) pm (N11-O113) liegt eine stark elongierte N-O Bindung vor, was formal für eine Einfachbindung zwischen N11 und O113 spricht. Diese Bindungssituation ist ein Hinweis auf eine –OH-Gruppe an N11, was sich im Vergleich mit in der Literatur beschriebenen Salpetersäureaddukten und wasserfreier Salpetersäure bestätigt (vgl. Tabelle 13) [45, 46].

#### 3.4.3 Diskussion

Die Synthese von (NO)<sub>6</sub>[Ni<sub>4</sub>(NO<sub>3</sub>)<sub>12</sub>](NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>·HNO<sub>3</sub> wurde unter Einsatz von elementarem Nickelpulver durchgeführt. Hier ist nun zu klären, wie das zur Entstehung des Salpetersäuremoleküls nötige Wasser in die Reaktionsmischung eingebracht wurde. Das Einkondensieren von N<sub>2</sub>O<sub>5</sub> in die Glasampulle ist eine Möglichkeit zur H<sub>2</sub>O-Kontamination Spuren von Feuchtigkeit in der Ampulle eine andere. Deswegen muss versucht werden, (NO)<sub>6</sub>[Ni<sub>4</sub>(NO<sub>3</sub>)<sub>12</sub>](NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>·HNO<sub>3</sub> in einer definierten Reaktion, zum Beispiel ausgehend von Ni(NO<sub>3</sub>)·6H<sub>2</sub>O im großen Maßstab zu reproduzieren. Nichtsdestoweniger handelt es sich bei (NO)<sub>6</sub>[Ni<sub>4</sub>(NO<sub>3</sub>)<sub>12</sub>](NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>·HNO<sub>3</sub> um eine bemerkenswerte Verbindung, die neben einer Vielzahl realisierter Koordinationsmodi der Nitratgruppen auch in der Kristallstruktur vorliegende Salpetersäuremoleküle aufweist. In der Reihe der Nitrosyliumnitratometallate handelt es sich bei dieser Verbindung um das erste eindimensionale Nitrosyliumnitratometallat. Die in der Literatur beschriebenen Nitrosylium- bzw. Nitryliumnitratometallate liegen entweder in Form isolierter Komplexe (vgl. 3.3), als zweidimensionale Schichtstruktur ((NO)Cu(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub> [5] bzw. (NO)Mn(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub> [37]) oder wie im Falle der Nitrosyliumnitratometallate der Lanthanoide als hochvernetzte dreidimensionale Struktur ((NO)<sub>3</sub>SE(NO<sub>3</sub>)<sub>9</sub> [33]) vor. In diesem Zusammenhang sollte in weiteren Untersuchungen die Frage geklärt werden, welche Faktoren die Ausbildung von null-, ein-, zwei- bzw. dreidimensionalen Strukturen beeinflusst. Der Vollständigkeit halber wäre auch für diese Verbindung der thermische Abbau zu untersuchen. Dieser konnte aufgrund mangelnder kristalliner Ausbeute dieser Reaktion nicht durchgeführt werden.

#### 3.5 Grundlagen zu Methansulfonaten

Die Methansulfonsäure CH<sub>3</sub>SO<sub>3</sub>H ist eine farb- und geruchlose starke einprotonige Säure (pKs= -1,9 [47]). Sie ist ein Derivat der Schwefelsäure H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, in der formal eine Hydroxygruppe durch eine Methylgruppe ersetzt wurde. Die resultierende Säure ist in jedem Verhältnis mit Wasser mischbar. Verbindungen mit dem CH<sub>3</sub>SO<sub>3</sub>-Anion werden Methansulfonate genannt. Erste Methansulfonate wurden von F. Charbonnier et al. Mitte der 1970er dargestellt und strukturell untersucht. Dennoch bietet sich auch heute noch ein sehr lückenhaftes Bild wasser- und säurefreier Methansulfonate. Diese findet man mit ( $NH_4^+$ ) [48], Na<sup>+</sup> [49], Cs<sup>+</sup> [50], Ag<sup>+</sup> [51], Hg<sup>+</sup> [52], Ca<sup>2+</sup> [53], Ba<sup>2+</sup> [54] und Yb<sup>3+</sup> [55] als Gegenion. Im Bereich der Methansulfonate mit Refraktärmetallen und in Kombination mit Uran sind noch folgende Strukturen zu nennen: (MoO<sub>2</sub>)(CH<sub>3</sub>SO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>, (UO<sub>2</sub>)(CH<sub>3</sub>SO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>, (ReO<sub>3</sub>)(CH<sub>3</sub>SO<sub>3</sub>), (VO)(CH<sub>3</sub>SO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> [6]. Erweitert man die Suche auf wasser- und säurehaltige Methansulfonate, so lassen sich in der Literatur (UO<sub>2</sub>)(CH<sub>3</sub>SO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>·H<sub>2</sub>O [56], ScOH(CH<sub>3</sub>SO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> [57],  $[Sc(H_2O)_6][Sc(CH_3SO_3)_6]$  [58], Mg(CH\_3SO\_3)\_2·12H\_2O [59], M(CH\_3SO\_3)\_3·2H\_2O (mit M = La, Nd, M)) Er) [60], Cd(CH<sub>3</sub>SO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>·2H<sub>2</sub>O [61] und M(CH<sub>3</sub>SO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>·4H<sub>2</sub>O (mit M=Cu, Zn) [62] finden. Dies verwundert, in Anbetracht des massiven Einsatzes von reiner Methansulfonsäure als Elektrolyt und ihrer Verbindungen in der Galvanik zur Abscheidung von Metallen auf Oberflächen. Hier zeichnet sich die Methansulfonsäure durch verschiedene, für elektrochemische Anwendungen positive Eigenschaften aus, die andere Elektrolyte, wie z.B. Schwefelsäure nicht aufweisen. Zum einen sei hier die gute Löslichkeit von Methansulfonaten in Wasser bzw. in wässrigen Methansulfonsäurelösungen (vgl. Tabelle 14) und die nicht oxidativen Eigenschaften der konzentrierten Säure zu nennen. Sie sind der Grund für die breite Anwendung von CH<sub>3</sub>SO<sub>3</sub>H im Bereich der Elektrochemie.

| Metallkation     | -methansulfonat | -sulfat | –chlorid |
|------------------|-----------------|---------|----------|
| $NH_4^+$         | 6,83            | 8,17    | 5,06     |
| Li <sup>+</sup>  | 7,06            | 4,90    | 9,37     |
| Na⁺              | 5,65            | 2,78    | 5,57     |
| K <sup>+</sup>   | 4,48            | 1,25    | 3,86     |
| Mg <sup>2+</sup> | 1,40            | 2,63    | 5,02     |
| Ca <sup>2+</sup> | 2,92            | 0,03    | 5,51     |
| Sr <sup>2+</sup> | 2,55            | 0       | 3,04     |
| Ba <sup>2+</sup> | 1,59            | 0       | 1,71     |
| Mn <sup>2+</sup> | 2,90            | 3,52    | 4,12     |
| Co <sup>2+</sup> | 2,53            | 2,16    | 3,87     |
| Ni <sup>2+</sup> | 2,13            | 2,44    | 4,38     |
| Cu <sup>2+</sup> | 2,00            | 1,35    | 4,87     |

Tabelle 14: Löslichkeit verschiedener Metallkationen als –methansulfonat, –sulfat und –chlorid in wässriger Lösung bei 22°C in mol/l [63]

| +                |      |      |      |
|------------------|------|------|------|
| Agʻ              | 3,72 | 0,06 | 0    |
| Zn <sup>2+</sup> | 2,16 | 3,32 | 13,0 |
| Cd <sup>2+</sup> | 3,20 | 3,10 | 5,71 |
| Sn <sup>2+</sup> | 3,73 | 1,42 | 4,91 |
| Hg <sup>2+</sup> | 1,81 | 0    | 0,24 |
| Pb <sup>2+</sup> | 2,60 | 0    | 0,03 |

In Anbetracht der intensiven Nutzung von Methansulfonaten in der Galvanik ist es wünschenswert dieses lückenhafte Wissen um die Struktur von Methansulfonaten zu verbessern. Hierbei interessieren vor allem die in der Galvanik relevanten Metalle Sn, Pb, Co, Ni, Zn, Cd und Hg, deren Struktur und thermisches Verhalten im folgenden Teil beschrieben wird.

## 3.6 Synthese der Methansulfonate und Methansulfonat-Methansulfonsäureaddukte

In einer Glasampulle (I = 300 mm, Ø = 16 mm) wurde das Metall in elementarer Form oder als Verbindung vorgelegt und wasserfreie CH<sub>3</sub>SO<sub>3</sub>H hinzugegeben. Nach Abschmelzen der Ampulle wurde diese in einem Röhrenofen einem definiertem Temperaturprogramm unterzogen. Einwaagen der Metalle und eingesetzte Methansulfonsäure sowie die Eckdaten des Temperaturprogrammes sind in Tabelle 15 zu finden.

| Verbindung  | Metall<br>(-Verbindung) | CH₃SO₃H | Temperaturprogramm                 | Kapitel |
|---|-------------------------|---------|------------------------------------|---------|
| Cd(CH <sub>3</sub> SO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> | 50 mg Cd                | 2 ml    | 140°C (72h)<br>140°C → 25°C (120h) | 3.7     |
| Pb(CH <sub>3</sub> SO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> | $282 \text{ mg PbO}_2$  | 2 ml    | 140°C (48h)<br>140°C → 25°C (80h)  | 3.8     |
| $Hg(CH_3SO_3)_2$                                  | 231 mg HgO              | 3 ml    | 140°C (48h)<br>140°C → 25°C (125h) | 3.8     |
| Sn(CH <sub>3</sub> SO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> | 160 mg Sn               | 1 ml    | 125°C (48h)<br>125°C → 25°C (125h) | 3.9     |
| $Cd(CH_3SO_3)_2(CH_3SO_3H)_2$                     | 110 mg Cd               | 2 ml    | 140°C (48h)<br>140°C → 25°C (80h)  | 3.10    |
| $Zn(CH_3SO_3)_2(CH_3SO_3H)_2$                     | 97 mg Zn                | 2 ml    | 140°C (48h)<br>140°C → 25°C (80h)  | 3.11    |
| $Co(CH_3SO_3)_2(CH_3SO_3H)_2$                     | 100 mg Co               | 2 ml    | 140°C (48h)<br>140°C → 25°C (80h)  | 3.11    |
| $Ni(CH_3SO_3)_2(CH_3SO_3H)_2$                     | 63 mg Ni                | 3 ml    | 140°C (48h)<br>140°C → 25°C (80h)  | 3.12    |
| $Co_3(CH_3SO_3)_6(CH_3SO_3H)_2$                   | 204 mg                  | 2 ml    | 125°C (48h)<br>125°C → 25°C (125h) | 3.13    |

Tabelle 15: Parameter der Synthesen der vorgestellten Verbindungen

## 3.7 Das Cadmiummethansulfonat Cd(CH<sub>3</sub>SO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>

### 3.7.1 Kristallstruktur von Cd(CH<sub>3</sub>SO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>

 $Cd(CH_3SO_3)_2$  kristallisiert in der zentrosymmetrischen Raumgruppe I2/a im monoklinen Kristallsystem mit vier Formeleinheiten pro Elementarzelle. Die wichtigsten kristallographischen Daten von  $Cd(CH_3SO_3)_2$  sind in Tabelle 16 zusammengefasst. Abbildung 38 zeigt Kristalle der Verbindung.

| Kristallsystem  | monoklin                      | <i>R</i> 1; <i>wR</i> 2 ( <i>I</i> ₀>2 <i>σ</i> ( <i>I</i> ₀)): | 0,0170; 0,0424           |
|-----------------|-------------------------------|---|--------------------------|
| Raumgruppe      | <i>l</i> 2/ <i>a</i> (Nr. 15) | R1; wR2 (alle Daten):   | 0,0174; 0,0425           |
| Gitterparameter | <i>a</i> = 976,34(6) pm       | Restelektronendichte:   | -0,894 e <sup>-</sup> /ų |
|                 | <i>b</i> = 899,84(4) pm       |   | 0,894 e <sup>-</sup> /ų  |
|                 | <i>c</i> = 993,59(4) pm       |   |                          |
|                 | $\beta = 117,634(1)^{\circ}$  |   |                          |
| Z               | 4                             | CCDC-Nr.:   | 863591                   |
| Zellvolumen     | 773,34(7) Å <sup>3</sup>      |   |                          |

Tabelle 16: Kristallographische Daten von Cd(CH<sub>3</sub>SO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>



Abbildung 38: Aufnahmen der Kristalle von Cd(CH<sub>3</sub>SO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>

In der Struktur von  $Cd(CH_3SO_3)_2$  liegt kristallographisch gesehen ein  $Cd^{2+}$ -Ion auf der speziellen Wyckoff-Lage 4e der Raumgruppe *I*2/*a*. Dieses wird von sechs einzähnig angreifenden  $CH_3SO_3^-$ -Ionen oktaedrisch umgeben (vgl. Abbildung 39). Dabei liegen die Abstände Cd-O im Bereich von 224,93(8) pm bis 227,72(9) pm, was gut mit den Literaturwerten übereinstimmt [64]. Eine komplette Auflistung der Winkel O-Cd-O und Abstände Cd-O ist in Tabelle 17 zu finden.



Abbildung 39: Koordination des Cd<sup>2+</sup>-lons in der Kristallstruktur von Cd(CH<sub>3</sub>SO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>

Tabelle 17: Interatomare Abstände Cd-O und Winkel O-Cd-O in der Struktur von Cd(CH<sub>3</sub>SO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>

| Abstände S-O |              | Winkel O-Cd-    | 0         |
|--------------|--------------|-----------------|-----------|
| Cd1 – O11    | 224,93(8) pm | O11 – Cd1 – O11 | 87,99(5)° |
| Cd1 – O12    | 225,58(8) pm | O11 – Cd1 – O12 | 93,88(4)° |
| Cd1 – O13    | 227,72(9) pm | O11 – Cd1 – O13 | 95,36(3)° |
|              |              | O12 – Cd1 – O13 | 87,96(3)° |

Ebenso liegt in der Kristallstruktur ein kristallographisch unterscheidbares CH<sub>3</sub>SO<sub>3</sub><sup>-</sup>-Ion vor. Dieses greift dreizähnig-verknüpfend an drei Cd1-Atome an (vgl. Abbildung 40). Die Abstände S-O und S-C sind in Tabelle 18 verzeichnet und liegen im Literaturbekannten Bereich [6]

| Abstände S-O /pm |           | Abst  | and S-C /pm |
|------------------|-----------|-------|-------------|
| S1-O11           | 146,30(8) | S1-C1 | 175,36(11)  |
| S1-O12           | 145,70(8) |       |             |
| S1-O13           | 145,83(9) |       |             |



Abbildung 40: Umgebung des CH<sub>3</sub>SO<sub>3</sub><sup>-</sup>-Ions in Cd(CH<sub>3</sub>SO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>

Durch diese dreizähnige Verknüpfung kommt es zur Ausbildung einer dreidimensionalen Struktur, die mit der Niggli-Formel  ${}^{3}_{\infty}$ {Cd(CH<sub>3</sub>SO<sub>3</sub>)<sub>6/3</sub>} beschrieben werden kann. Eine Projektion von Cd(CH<sub>3</sub>SO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> auf die (010)-Ebene ist in Abbildung 41 dargestellt.



Abbildung 41: Projektion der Kristallstruktur von Cd(CH<sub>3</sub>SO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> auf die (010)-Ebene

#### 3.7.2 Pulverdiffraktometrische Untersuchung von Cd(CH<sub>3</sub>SO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>

Ein Pulverdiffraktogramm von Cd(CH<sub>3</sub>SO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> wurde in Debye-Scherrer Geometrie aufgenommen. Mit 18 Reflexen aus dem experimentellen Diffraktogramm wurde eine Gitterkonstantenverfeinerung durchgeführt, deren Ergebnisse in Tabelle 57 aufgelistet sind. Aus der Verfeinerung ergab sich eine innenzentrierte monokline Elementarzelle mit folgenden Gitterparametern: a = 981,2(4) pm, b = 903,2(5) pm, c = 1004,8(4) pm,  $\beta = 118,24(2)^{\circ}$  und einem Volumen von 784,5(9) Å<sup>3</sup>. Mit den verfeinerten Parametern wurde das Pulverdiffraktogramm erneut simuliert. Abbildung 42 zeigt das gemessene und das simulierte Diffraktogramm der Verbindung. Neben den Reflexen, die zu Cd(CH<sub>3</sub>SO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> gehören, tauchen weitere schwache Reflexe auf, die mit einer blauen Raute # gekennzeichnet wurden. Diese zuzüglichen Reflexe konnten keiner bekannten Cd-Phase zugeordnet werden.



Abbildung 42: Pulverdiffraktogramm von Cd(CH<sub>3</sub>SO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> im Vergleich mit der Simulation aus Einkristallstrukturdaten nach Verfeinerung der Gitterkonstanten

## 3.7.3 Thermischer Abbau von Cd(CH<sub>3</sub>SO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>

#### 3.7.3.1 DSC/TG-Untersuchungen

Cd(CH<sub>3</sub>SO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> wurde in der Stickstoff-Handschuh-Box mit Ethylacetat gewaschen. 3,4 mg dieser Probe wurde in einen Korundtiegel eingewogen und im DSC/TG-Gerät bei einem Stickstoffstrom von 60 ml/min und einer Heizrate von 10 °C/min untersucht. Abbildung 43 zeigt den thermischen Abbau dessen Auswertung in Tabelle 19 aufgeführt ist.



#### Abbildung 43: DSC/TG-Diagramm von Cd(CH<sub>3</sub>SO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>

Cd(CH<sub>3</sub>SO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> zersetzt sich zwischen 416 °C und 475 °C in zwei endothermen Schritten, die jedoch nicht aufgelöst werden konnten. Als Intermediat liegt ab 475 °C CdS in der Modifikation Greenokit vor, was über Pulverdiffraktometrie (vgl. Kap. 3.7.3.2) nachgewiesen wurde. Die Abbauprodukte der thermischen Zersetzung wurden über den Stickstoffstrom komplett aus dem Tiegel ausgetrieben, so dass kein Rückstand zur Untersuchung zur Verfügung stand. Leider liegen keinerlei verlässliche Quellen für die Schmelzpunkte bzw. Sublimationspunkte von CdS vor.

Tabelle 19: Daten zum thermischen Abbau von  $Cd(CH_3SO_3)_2$ 

| Stufe | T <sub>Beginn</sub> /⁰C | T <sub>Ende</sub> /°C | Δm <sub>exp.</sub> /% | $\Delta m_{calc.}$ /% | Abbauprodukt |
|-------|-------------------------|-----------------------|-----------------------|-----------------------|--------------|
|       | 416                     | 475                   | 51,4                  | 52,3                  | CdS          |
| П     | 720                     | 1050                  | 48,6                  |                       | -            |
| Σ     |                         |                       | 100                   |                       | -            |

## 3.7.3.2 Pulverdiffraktometrische Untersuchung des Intermediats (T = 500 °C) des thermischen Abbaus von Cd(CH<sub>3</sub>SO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>

Intermediat der DSC/TG-Untersuchung Das von  $Cd(CH_3SO_3)_2$ wurde mittels Pulverdiffraktometrie untersucht und als phasenreines CdS in der Modifikation des Greenokits (Wurtzit-Typ) identifiziert. Dazu wurde der Rückstand nach Verreiben auf eine Adhäsivfolie aufgebracht und ein Pulverdiffraktogramm in Transmissionsgeometrie aufgenommen. Es ergaben sich nach Verfeinerung der indizierten Reflexe (vgl. Tabelle 58 im Anhang) eine primitiv hexagonale Zelle mit a = 414,33(6) pm und c = 672,46(8) pm und einem Zellvolumen von 99,98(3) Å<sup>3</sup> (Raumgruppe  $P6_3mc$ ). In Abbildung 44 ist das gemessene Diffraktogramm gegen die verfeinerten Gitterparameter aus den Literaturdaten aufgetragen.



Abbildung 44: Pulverdiffraktogramm des Intermediats (T = 500 °C) beim Abbau von Cd(CH<sub>3</sub>SO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> im Vergleich mit der Simulation aus Literaturdaten [65] von CdS (Greenokit) mit verfeinerten Gitterkonstanten

## 3.8 Die isotypen Methansulfonate Pb(CH<sub>3</sub>SO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> und Hg(CH<sub>3</sub>SO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>

## 3.8.1 Kristallstruktur von Pb(CH<sub>3</sub>SO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> und Hg(CH<sub>3</sub>SO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>

 $Pb(CH_3SO_3)_2$  und  $Hg(CH_3SO_3)_2$  kristallisieren in der azentrischen polaren Raumgruppe *Pca*2<sub>1</sub> im orthorhombischen Kristallsystem mit vier Formeleinheiten pro Elementarzelle. Die wichtigsten kristallographischen Daten von  $Pb(CH_3SO_3)_2$  sind in Tabelle 20, jene von  $Hg(CH_3SO_3)_2$  in Tabelle 21 zusammengefasst. Abbildung 45 und Abbildung 46 zeigen Kristalle der Verbindungen.

| Kristallsystem  | orthorhombisch                     | <i>R</i> 1; <i>wR</i> 2 ( <i>I</i> <sub>0</sub> >2 <i>σ</i> ( <i>I</i> <sub>0</sub> )): | 0,0284; 0,0676 |
|-----------------|------------------------------------|---|----------------|
| Raumgruppe      | <i>Pca</i> 2 <sub>1</sub> (Nr. 29) | R1; wR2 (alle Daten):   | 0,0313; 0,0685 |
| Gitterparameter | <i>a</i> = 1424,4 (1) pm           | Restelektronendichte:   | -1,563 e⁻/ų    |
|                 | <i>b</i> = 531,49(5) pm            |   | 1,868 e⁻/ų     |
|                 | <i>c</i> = 2012,2(2) pm            |   |                |
| Z               | 4                                  | CCDC-Nr.  | 837835         |
| Zellvolumen     | 1523,4(2) Å <sup>3</sup>           | Flack-X:  | 0,127(8)       |

Tabelle 20: Kristallographische Daten von Pb(CH<sub>3</sub>SO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>

Tabelle 21: Kristallographische Daten von Hg(CH<sub>3</sub>SO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>

| Kristallsystem  | orthorhombisch                     | <i>R</i> 1; <i>wR</i> 2 ( <i>I</i> ₀>2 <i>σ</i> ( <i>I</i> ₀)): | 0,0342; 0,0867 |
|-----------------|------------------------------------|---|----------------|
| Raumgruppe      | <i>Pca</i> 2 <sub>1</sub> (Nr. 29) | R1; wR2 (alle Daten):   | 0,0388, 0,0875 |
| Gitterparameter | <i>a</i> = 1457,35(9) pm           | Restelektronendichte:   | -1,677 e⁻/ų    |
|                 | <i>b</i> = 503,96(2) pm            |   | 2,709 e⁻/ų     |
|                 | <i>c</i> = 1990,8(1) pm            |   |                |
| Z               | 4                                  | CCDC-Nr.  | 837836         |
| Zellvolumen     | 1462,1(1) Å <sup>3</sup>           | Flack-X:  | 0,50(2)        |





Abbildung 45: Aufnahmen der Kristalle von Pb(CH<sub>3</sub>SO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>





Abbildung 46: Aufnahmen der Kristalle von Hg(CH<sub>3</sub>SO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>

In den Strukturen liegen zwei kristallographisch unterscheidbare M<sup>2+</sup>-Ionen (Pb1 und Pb2 respektive Hg1 und Hg2) vor. Die interatomaren Abstände M-O liegen im Bereich von 246,4(5) pm bis 303,6(6) pm für das Pb<sup>2+</sup>-Methansulfonat und für das Hg<sup>2+</sup>-Methansulfonat im Bereich von 213,8(11) pm bis 286,1(10) pm (vgl. Tabelle 22). In der Literatur werden für die Abstände Pb-O in Pb(SO<sub>4</sub>) [66] 255,03 - 303,45 pm und für die Abstände Hg-O in Hg(SO<sub>4</sub>) [67] von 209,23(2) pm - 288,84(2) pm beobachtet. Beide Strukturen lassen sich trotz der unterschiedlichen Ionenradien ihrer Metalle mit der gleichen Niggli-Formel  ${}^2_{\infty}$ {M(CH<sub>3</sub>SO<sub>3</sub>)<sub>2/2</sub>(CH<sub>3</sub>SO<sub>3</sub>)<sub>4/4</sub>} beschreiben.

| Ab        | stand M-O    | Abstand M-O |              |                  |
|-----------|--------------|-------------|--------------|------------------|
| Pb1 – 011 | 248,2(6) pm  | Pb2 – O21   | 246,3(6) pm  |                  |
| Pb1 – O12 | 248,6(5) pm  | Pb2 – O23   | 253,2(6) pm  |                  |
| Pb1 – O31 | 258,2(5) pm  | Pb2 – O31   | 287,0(5) pm  | 3)2              |
| Pb1 – O32 | 303,6(6) pm  | Pb2 – O32   | 255,9(6) pm  | So               |
| Pb1 – O33 | 271,8(6) pm  | Pb2 – O33   | 285,7(5) pm  | (CH              |
| Pb1 – O41 | 263,4(5) pm  | Pb2 – O41   | 272,8(5) pm  | Pb(              |
| Pb1 – O42 | 247,6(5) pm  | Pb2 – O42   | 293,3(6)pm   |                  |
|           |              | Pb2 – O43   | 259,1(5)pm   |                  |
| Hg1 – O11 | 219,5(11) pm | Hg2 – O12   | 252,3(9) pm  |                  |
| Hg1 – O12 | 286,1(10) pm | Hg2 – O13   | 253,7(8) pm  |                  |
| Hg1 – O13 | 258,3(13) pm | Hg2 – O31   | 274,6(12) pm | 03)2             |
| Hg1 – O21 | 228,1(10) pm | Hg2 – O32   | 213,8(11) pm | H <sub>3</sub> S |
| Hg1 – O22 | 222,6(12) pm | Hg2 – O33   | 279,5(10) pm | lg(C             |
| Hg1 – O31 | 254,3(9) pm  | Hg2 – O41   | 214,6(10) pm | I                |
| Hg1 – O33 | 249,9(8) pm  | Hg2 – O43   | 255,2(11)pm  |                  |

Tabelle 22: Interatomare Abstände M-O in der Struktur von Pb(CH<sub>3</sub>SO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> und Hg(CH<sub>3</sub>SO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>

Im Weiteren sollen die Kristallstrukturen am Beispiel des Hg<sup>2+</sup>-Methansulfonats beschrieben werden. Hg1 wird von fünf CH<sub>3</sub>SO<sub>3</sub><sup>-</sup>-Ionen einzähnig und von einem CH<sub>3</sub>SO<sub>3</sub><sup>-</sup>-Ion zweizähnig chelatisierend koordiniert. Für Hg2 findet man ebenso fünf einzähnig und ein zweizähnig chelatisierend angreifendes CH<sub>3</sub>SO<sub>3</sub><sup>-</sup>-Ion.



Abbildung 47: Koordination der Hg<sup>2+</sup>-Ionen (Hg1 links, Hg2 rechts) in der Kristallstruktur von Hg(CH<sub>3</sub>SO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> Die resultierende Koordinationssphäre kann man als verzerrte pentagonale Bipyramide beschreiben. In der Struktur liegen vier kristallographisch unterscheidbare CH<sub>3</sub>SO<sub>3</sub><sup>-</sup>-Ionen vor, gekennzeichnet durch die Schwefelatome S1 bis S4. Die CH<sub>3</sub>SO<sub>3</sub><sup>-</sup>-Ionen S2 und S4 verknüpfen jeweils zwei Hg1-Atome (S2) bzw. zwei Hg2-Atome (S4) zweizähnig-verbrückend miteinander (vgl. Abbildung 48).



Abbildung 48: Umgebung der CH<sub>3</sub>SO<sub>3</sub><sup>-</sup>-Ionen S2 (links) und S4 (rechts) in Hg(CH<sub>3</sub>SO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>

Die beiden CH<sub>3</sub>SO<sub>3</sub><sup>-</sup>-Ionen S1 und S3 verknüpfen jeweils vier Hg<sup>2+</sup>-Ionen miteinander (vgl. Abbildung 49). Das CH<sub>3</sub>SO<sub>3</sub><sup>-</sup>-Ion S1 greift hierbei einmal zweizähnig-chelatisierend an ein Hg1-Atom an. Zwei Hg2- und ein Hg1-Atom werden noch dreizähnig-verbrückend

angegriffen. Das CH<sub>3</sub>SO<sub>3</sub><sup>-</sup>-Ion S3 koordiniert ebenfalls zweizähnig chelatisierend an ein Hg2-Atom. Weiterhin werden zwei Hg1- und ein Hg2-Atome dreizähnig verbrückt.



Abbildung 49: Umgebung der CH<sub>3</sub>SO<sub>3</sub><sup>-</sup>-Ionen S1 (links) und S3 (rechts) in Hg(CH<sub>3</sub>SO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>

Die Abstände S-O und S-C in den CH<sub>3</sub>SO<sub>3</sub><sup>-</sup>-Ionen S1 bis S4 der isotypen Verbindungen sind in Tabelle 23 aufgelistet.

| Abstände S-O /pm | Abstände S-C /pm | Abstände S-O /pm | Abstände S-O /pm |     |
|------------------|------------------|------------------|------------------|-----|
| S1-O11 146,6(12) | S1-C1 180(2)     | S3-O31 147,2(12) | S3-C3 174(2)     |     |
| S1-O12 146,8(9)  |                  | S3-O32 147,3(12) |                  | 3)2 |
| S1-O13 147,3(11) |                  | S3-O33 146,9(10) |                  | Sos |
| S2-O21 148,2(12) | S2-C2 172,2(16)  | S4-O41 148,3(11) | S4-C4 177,4(14)  | CH) |
| S2-O22 151,9(12) |                  | S4-O42 142,7(13) |                  | Hg  |
| S2-O23 145,7(12) |                  | S4-O43 144,8(11) |                  |     |
| S1-O11 148,5(6)  | S1-C1 175,6(8)   | S3-O31 146,7(5)  | S3-C3 176,8(9)   |     |
| S1-O12 147,7(6)  |                  | S3-O32 147,8(6)  |                  | 3)2 |
| S1-O13 145,4(6)  |                  | S3-O33 146,5(5)  |                  | SOS |
| S2-O21 148,0(6)  | S2-C2 173,6(9)   | S4-O41 147,6(5)  | S4-C4 175,6(10)  | CH  |
| S2-O22 145,3(6)  |                  | S4-O42 146,8(5)  |                  | Pb( |
| S2-O23 147,5(6)  |                  | S4-O43 146,3(6)  |                  |     |

Wie an der Niggli-Formel  ${}^{2}_{\infty}$ {M(CH<sub>3</sub>SO<sub>3</sub>)<sub>2/2</sub>(CH<sub>3</sub>SO<sub>3</sub>)<sub>4/4</sub>} zu erkennen ist, ergibt sich eine Schichtstruktur. Die Schichten bilden sich in der *ab*-Ebene und werden entlang der kristallographischen c-Achse gestapelt. Die daraus resultierende Stapelung lässt sich am besten mit einer AB-Abfolge der Schichten beschreiben. In Abbildung 50 ist eine Projektion der Struktur von Hg(CH<sub>3</sub>SO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> auf die (010)-Ebene gezeigt. Mit rot sind die Polyeder von Hg1 und mit orange die Polyeder von Hg2 als Zentralteilchen hervorgehoben.



Abbildung 50: Projektion der Kristallstruktur von Hg(CH<sub>3</sub>SO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> auf die (010)-Ebene

Um beide Strukturen vergleichen zu können, wurden Berechnungen mit MAPLE 4 durchgeführt. Die Ergebnisse der Rechnungen sind in Tabelle 24 aufgeführt. Sie zeigen, dass trotz Isotypie der Verbindungen Unterschiede bestehen. Diese sind zum einen in der Koordinationszahl und zum anderen in der effektiven Koordinationszahl deutlich zu erkennen. Beide Werte sind für die Pb<sup>2+</sup>-Verbindung eindeutig höher berechnet. Der Ionenradius des Hg<sup>2+</sup>-Ions ist hingegen kleiner als in der Literatur angegeben [68].

| Tabelle 24: Ergebnisse der MAPLE | 4-Rechnungen für die Strukturen vo | on Pb(CH <sub>3</sub> SO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> und Hg(CH <sub>3</sub> SO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> |
|----------------------------------|------------------------------------|--|
|----------------------------------|------------------------------------|--|

| Atom | Koordinationszahl | ECoN   | MEFIR /pm |
|------|-------------------|--------|-----------|
| Pb1  | 7                 | 6,0540 | 111,04    |
| Pb2  | 8                 | 6,6500 | 112,31    |
| Hg1  | 7                 | 4,9020 | 83,27     |
| Hg2  | 7                 | 3,5817 | 79,30     |

Die höhere Koordinationszahl für Pb1 und Pb2 äußert sich in der Umgebung eines CH<sub>3</sub>SO<sub>3</sub><sup>-</sup>-Ions S3, welches zweimal zweizähnig-chelatisierend und zweimal zweizähnig-verbrückend an jeweils ein Pb1 und ein Pb2-Atom koordiniert (vgl. Abbildung 51).



Abbildung 51: Umgebung des CH<sub>3</sub>SO<sub>3</sub><sup>-</sup>-lons S3 in Pb(CH<sub>3</sub>SO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>

Weitere strukturelle Unterschiede sind in den Verbindungen anhand der Koordinationspolyeder zu sehen, die alle eine starke Verzerrung aufweisen. In der Struktur des Pb(CH<sub>3</sub>SO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> wirkt sich das freie Elektronenpaar nicht als strukturell dirigierender, wenn auch als strukturverzerrender, Ligand aus. Dieser Effekt tritt ebenso in anderen Pb<sup>2+</sup>-Verbindungen mit komplexen Oxoanionen wie PbSO<sub>4</sub> oder dem kürzlich vorgestellten Pb[S<sub>3</sub>O<sub>10</sub>] auf [66, 69].

# 3.8.2 Pulverdiffraktometrische Untersuchung von Pb(CH<sub>3</sub>SO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> und Hg(CH<sub>3</sub>SO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>

Ein Pulverdiffraktogramm von Pb(CH<sub>3</sub>SO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> wurde in Debye-Scherrer Geometrie aufgenommen um die Phasenreinheit der Probe zu überprüfen. Aus dem gemessenen Pulverdiffraktogramm wurden 38 Reflexe ausgewählt und anhand dieser eine Gitterkonstantenverfeinerung für Pb(CH<sub>3</sub>SO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> durchgeführt, deren Ergebnisse in Tabelle 59 im Anhang aufgelistet sind. Es ergab sich eine primitiv orthorhombische Elementarzelle mit a = 1430,62(11) pm, b = 533,40(13) pm, c = 2020,80(16) pm und einem Volumen von 1542,1(5) Å<sup>3</sup> in der Raumgruppe *Pca*2<sub>1</sub>. Mit den verfeinerten Gitterkonstanten wurde das Pulverdiffraktogramm aus Einkristallstrukturdaten erneut simuliert. Abbildung 52 zeigt das gemessene Pulverdiffraktogramm, aufgetragen gegen das simulierte.



Abbildung 52: Pulverdiffraktogramm von Pb(CH<sub>3</sub>SO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> im Vergleich mit der Simulation aus Einkristallstrukturdaten nach Verfeinerung der Gitterkonstanten

Ebenso wurde ein Pulverdiffraktogramm von Hg(CH<sub>3</sub>SO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> in Debye-Scherrer Geometrie aufgenommen. Aus dem gemessenen Pulverdiffraktogramm wurden 62 Reflexe ausgewählt und anhand dieser eine Gitterkonstantenverfeinerung durchgeführt, deren Ergebnisse in Tabelle 60 im Anhang aufgelistet sind. Es ergab sich eine primitiv orthorhombische Elementarzelle mit *a* = 1459,4(8) pm, *b* = 504,2(2) pm, *c* = 1991,4(5) pm und einem Volumen von 1465,4(12) Å<sup>3</sup> in der Raumgruppe *Pca*2<sub>1</sub>. Mit den verfeinerten Gitterkonstanten wurde das Pulverdiffraktogramm aus Einkristallstrukturdaten erneut simuliert. Abbildung 53 zeigt das gemessene Pulverdiffraktogramm aufgetragen gegen das simulierte. Bei diesem Diffraktogramm ist auffällig, dass es einen starken Unterschied zwischen der simulierten und der experimentellen Intensitätsverteilung besteht. Trotzdem zeigt sich anhand des Pulverdiffraktogramms, dass die Verbindung phasenrein dargestellt wurde. Der Grund für die unterschiedliche Intensitätsverteilung konnte nicht vollständig geklärt werden. Vermutlich wurde der Basisreflex durch eine Vorzugsorientierung der Kristallite zu häufig gemessen.



Abbildung 53: Pulverdiffraktogramm von Hg(CH<sub>3</sub>SO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> im Vergleich mit der Simulation aus Einkristallstrukturdaten nach Verfeinerung der Gitterkonstanten

#### 3.8.3 Thermischer Abbau von Pb(CH<sub>3</sub>SO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>

#### 3.8.3.1 DSC/TG-Untersuchungen

Zur Präparation der Probe wurde ein Ansatz von Pb(CH<sub>3</sub>SO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> in der Stickstoff-Handschuh-Box mit Ethylacetat gewaschen um noch anhaftende Säure vom Reaktionsprodukt zu trennen. Nach Trocknung der Probe wurden 12 mg Probensubstanz in einen Korundtiegel eingewogen und im DSC/TG-Gerät bei einem Stickstoffstrom von 60 ml/min und einer Heizrate von 10 °C/min untersucht. Abbildung 54 zeigt den Abbau, Tabelle 25 die Auswertung der DSC/TG-Daten.

Der thermische Abbau von Pb(CH<sub>3</sub>SO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> verläuft über ein Intermediat. Dieses wurde in sehr guter Übereinstimmung mit den berechneten Masseverlusten, pulverdiffraktometrisch als PbS identifiziert (vgl. 3.8.3.2). Der Rückstand der Zersetzung stellte sich als ein Gemisch aus Pb und PbS heraus, wie pulverdiffraktometrische Untersuchungen zeigen (vgl. 3.8.3.3). Es ist zu erkennen, dass die thermische Zersetzung bei 1050°C noch nicht abgeschlossen ist, da die TG-Kurve noch kein Plateau erreicht hat. Dies würde erklären, warum ein Produktgemisch als Rückstand der thermischen Zersetzung erhalten wird. Warum sich das gebildete PbS zersetzt ist ungeklärt. In [70] ist nur der Schmelzpunkt der Verbindung von 1114°C verzeichnet. Hier muss geklärt werden, ob die Zersetzung aus der spezifischen

Zusammensetzung der Probe resultiert, oder ob in [70] dieser Zersetzungspunkt nicht mit aufgeführt wurde.

Bei 310°C ist ein endothermer Schritt in der DSC-Kurve zu erkennen, dem kein gleichzeitiger Masseverlust zuzuordnen ist. Entweder wird es sich hier um den Schmelzpunkt der Verbindung oder einer Phasenumwandlung handeln. Hierzu wurden jedoch keine weiteren Untersuchungen durchgeführt.



Abbildung 54: DSC/TG-Diagramm von Pb(CH<sub>3</sub>SO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>

| Tabelle 25: Daten zum therm | ischen Abbau von | Pb(CH <sub>3</sub> SO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> |
|-----------------------------|------------------|---|
|-----------------------------|------------------|---|

| Stufe | T <sub>Beginn</sub> /⁰C | T <sub>Ende</sub> /°C | $\Delta m_{exp.}$ /% | $\Delta m_{calc.}$ /% | Abbauprodukt |  |
|-------|-------------------------|-----------------------|----------------------|-----------------------|--------------|--|
| I     | 380                     | 460                   | 40,1                 | 39,8                  | PbS          |  |
| П     | 609                     | 719                   | 1,5                  |                       |              |  |
| III   | 750                     | 1050                  | 43,3                 |                       |              |  |
| Σ     |                         |                       | 84,9                 |                       | PbS + Pb     |  |

## 3.8.3.2 Pulverdiffraktometrische Untersuchung des Intermediates der thermischen Analyse von Pb(CH<sub>3</sub>SO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> bei 500°C

Das Intermediat der thermischen Zersetzung bei 500°C wurde mit Hilfe eines Pulverdiffraktogrammes identifiziert und stellte sich als PbS heraus. Die Gitterkonstantenverfeinerung von zehn Reflexen ergab für PbS unter Annahme einer flächenzentrierten kubische Elementarzelle eine Gitterkonstante von a = 594,43(5) pm und ein Volumen von 210,04(3) Å<sup>3</sup>. Das Diffraktogramm wurde erneut aus Einkristallstrukturdaten simuliert und mit den experimentellen Befunden in Abbildung 55 dargestellt. Tabelle 61 im Anhang zeigt die Ergebnisse der Verfeinerung.



Abbildung 55: Pulverdiffraktogramm des Intermediats des thermischen Abbaus von Pb(CH<sub>3</sub>SO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> bei 500°C im Vergleich mit der Simulation aus Literaturdaten [71] nach Verfeinerung der Gitterkonstanten

## 3.8.3.3 Pulverdiffraktometrische Untersuchung des Zersetzungsrückstandes von Pb(CH<sub>3</sub>SO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>

Das Abbauprodukt der thermischen Zersetzung wurde mit Hilfe eines Pulverdiffraktogrammes identifiziert. Der Rückstand stellte sich als eine Mischung von Pb (ca. 5%) und PbS (ca. 95%) heraus. Das Mischungsverhältnis wurde mit [21] aus den experimentellen Pulverdaten bestimmt. Die Gitterkonstantenverfeinerung von sechs Reflexen ergab für Pb eine flächenzentrierte kubische Elementarzelle mit a = 495,41(6) pm und einem Volumen von 121,59(3) Å<sup>3</sup>. Mit den verfeinerten Gitterkonstanten wurde das Pulverdiffraktogramm aus Einkristallstrukturdaten simuliert. Tabelle 62 zeigt die Ergebnisse der Verfeinerung und in Abbildung 56 werden das experimentelle Diffraktogramm und die Simulation gezeigt. Die Abbildung stellt auch die Simulation nach Verfeinerung der Gitterkonstanten für PbS dar. Die Verfeinerung der zehn Reflexe für PbS ergibt als Ergebnis eine flächenzentrierte kubische Elementarzelle mit a = 593,66(7) pm und einem Volumen von 209,23(4) Å<sup>3</sup>. In Tabelle 63 im Anhang sind die Parameter der Verfeinerung aufgelistet.



Abbildung 56: Pulverdiffraktogramm des Zersetzungsrückstandes von Pb(CH<sub>3</sub>SO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> im Vergleich mit der Simulation aus Literaturdaten [71, 72] nach Verfeinerung der Gitterkonstanten

#### 3.8.4 Thermischer Abbau von Hg(CH<sub>3</sub>SO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>

#### 3.8.4.1 DSC/TG-Untersuchungen

Hg(CH<sub>3</sub>SO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> wurde in der Stickstoff-Handschuh-Box mit Ethylacetat gewaschen um noch anhaftende Säure vom Reaktionsprodukt zu trennen was nicht vollständig gelang. Nach Trocknung der Probe wurden 3 mg Probensubstanz in einem Korundtiegel eingewogen und im DSC/TG-Gerät bei einem Stickstoffstrom von 60 ml/min und einer Heizrate von 10 °C/min untersucht. Abbildung 57 zeigt die thermische Zersetzung von Hg(CH<sub>3</sub>SO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>.



Abbildung 57: DSC/TG-Diagramm von Hg(CH<sub>3</sub>SO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>

In Tabelle 26 sind die Daten zum vorgeschlagenen Abbau von  $Hg(CH_3SO_3)_2$  verzeichnet.

| Stufe | T <sub>Beginn</sub> /⁰C | T <sub>Ende</sub> /°C | Δm <sub>exp.</sub> /% | $\Delta m_{calc.}$ /% | Abbauprodukt |
|-------|-------------------------|-----------------------|-----------------------|-----------------------|--------------|
|       | 65,5                    | 198                   | 4,5                   | -                     | Säure        |
| I     | 270                     | 317                   | 44,2                  | 48,6                  | Hg           |
| П     | 317                     | 495                   | 100                   | 100                   | -            |
| Σ     | 270                     | 495                   | 100                   | 100                   | -            |

Tabelle 26: Daten des thermischen Abbaus von Hg(CH<sub>3</sub>SO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>

Die DSC-Kurve des thermischen Abbaus von Hg(CH<sub>3</sub>SO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> zeigt bei 270°C ein starkes endothermes Signal. Dieses ist dem Zersetzungspunkt der Verbindung zuzuordnen. In der DTG-Kurve ist dieses Signal in zwei Signale aufgespalten. Als Endprodukt des ersten Zersetzungsschrittes wird elementares Quecksilber angenommen. Dieses siedet bei einer Temperatur von 356,73°C [73] und erklärt somit das zweite DTG-Signal bei der Temperatur von 346°C und den Verlust der kompletten Probe durch Austrag des Quecksilbers. Diese Verbindung zeigt insgesamt einen ebenso komplexen Abbau wie Hg<sub>2</sub>(CH<sub>3</sub>SO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> [52].

## 3.9 Das Zinnmethansulfonat Sn(CH<sub>3</sub>SO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>

### 3.9.1 Kristallstruktur von Sn(CH<sub>3</sub>SO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>

 $Sn(CH_3SO_3)_2$  kristallisiert in der azentrischen chiralen Raumgruppe  $P4_32_12$  im tetragonalen Kristallsystem mit vier Formeleinheiten pro Elementarzelle. Die wichtigsten kristallographischen Daten von  $Sn(CH_3SO_3)_2$  sind in Tabelle 27 zusammengefasst. Die Kristalle der Verbindung sind in Abbildung 58 gezeigt.

| Kristallsystem  | tetragonal  | R1; wR2 (I₀>2σ(I₀)):  | 0,0130; 0,0320           |
|-----------------|---|-----------------------|--------------------------|
| Raumgruppe      | <i>P</i> 4 <sub>3</sub> 2 <sub>1</sub> 2 (Nr. 96) | R1; wR2 (alle Daten): | 0,0133; 0,0321           |
| Gitterparameter | a = 745,94(2) pm                                  | Restelektronendichte: | -0,619 e <sup>-</sup> /ų |
|                 | <i>b</i> = 745,94(2) pm                           |                       | 0,476 e⁻/ų               |
|                 | <i>c</i> = 1397,68(4) pm                          |                       |                          |
| Ζ               | 4   | CCDC-Nr.:             | 795638                   |
| Zellvolumen     | 777,71(4) Å <sup>3</sup>                          | Flack-X:              | 0,01(1)                  |

| Tabelle 27: Kristallographische | Daten von | Sn(CH <sub>3</sub> SO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> |
|---------------------------------|-----------|---|
|---------------------------------|-----------|---|





Abbildung 58: Aufnahmen der Kristalle von Sn(CH<sub>3</sub>SO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>

In der Kristallstruktur von Sn(CH<sub>3</sub>SO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> liegt das Sn<sup>2+</sup>-Ion auf der Wyckoff-Lage 4*a* und wird von vier CH<sub>3</sub>SO<sub>3</sub><sup>-</sup>-Ionen auf allgemeiner Lage (8*b*) koordiniert. Die Verbindung lässt sich am besten mit der Niggli-Formel  ${}^{3}_{\infty}$ {Sn(CH<sub>3</sub>SO<sub>3</sub>)<sub>4/2</sub>} beschreiben d.h. jedes CH<sub>3</sub>SO<sub>3</sub><sup>-</sup>-Ion verknüpft zwei Sn<sup>2+</sup>-Ionen miteinander (vgl. Abbildung 59).



Abbildung 59: Koordination des CH<sub>3</sub>SO<sub>3</sub><sup>-</sup>-Ions (links) in der Kristallstruktur von Sn(CH<sub>3</sub>SO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>

Jedes CH<sub>3</sub>SO<sub>3</sub><sup>-</sup>-Ion greift dabei jeweils einmal einzähnig bzw. zweizähnig chelatisierend an ein Sn<sup>2+</sup>-Ion an (Abbildung 59). Dabei liegt die in Tabelle 28 aufgeführte Bindungssituation für das CH<sub>3</sub>SO<sub>3</sub><sup>-</sup>-Ion vor. In der Literatur sind vergleichbare Werte für Methansulfonationen beschrieben [6].

| Abstände S-O /pm |           | Abstand S-C /pm |            |
|------------------|-----------|-----------------|------------|
| S1 - O1          | 149,84(8) | S1 - C1         | 175,32(11) |
| S1 - O2          | 144,72(9) |                 |            |
| S1 - O3          | 146,41(9) |                 |            |

Die Sn<sup>2+</sup>-Ionen werden ihrerseits von vier  $CH_3SO_3^-$ -Ionen koordiniert (vgl. Abbildung 60).



Abbildung 60: [4+2]-Koordination des Sn<sup>2+</sup>-lons in der Kristallstruktur von Sn(CH<sub>3</sub>SO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>

Hierbei liegen die Abstände Sn-O zwischen 219,23(8) pm und 299,1(1) pm und sind somit vergleichbar mit den literaturbekannten Werten [74, 75]. Die Winkel O-Sn-O liegen im Bereich von 52,70(3)° bis 177.60(3)°. Alle Bindungslängen und -winkel sind Tabelle 29 zu entnehmen.

| Tabelle 29: Interatomar | e Abstände Sn-O | und Winkel O-Sn-0 | O in der Struktur vo | n Sn(CH <sub>3</sub> SO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> |
|-------------------------|-----------------|-------------------|----------------------|---|
|-------------------------|-----------------|-------------------|----------------------|---|

| Abstand Sn-O |              | Winkel O-Sn-O |            |  |
|--------------|--------------|---------------|------------|--|
| Sn1 – O1     | 219,23(8) pm | O1 – Sn1 – O1 | 79,10(4)°  |  |
| Sn1 – O3     | 241,23(9) pm | O3 – Sn1 – O3 | 153,27(4)° |  |
| Sn1 – O2     | 299,08(9) pm | O2 – Sn1 – O2 | 177,60(3)° |  |
|              |              | O1 – Sn1 – O2 | 52,70(3)°  |  |
|              |              | O1 – Sn1 – O3 | 78,36(3)°  |  |
|              |              | O2 – Sn1 – O3 | 100,06(3)° |  |

Die Koordinationssphäre des Sn<sup>2+</sup>-Ions lässt sich am besten mit einer [4+2]-Koordination beschreiben (vgl. Abbildung 60). Die mit 299,08(9) pm elongierten Sn(1)-O(2) Abstände sind hier durch gestrichelte Linien gekennzeichnet. Insgesamt ergibt sich eine dreidimensionale Verknüpfung (vgl. Abbildung 61). Auffällig ist, dass das Sn<sup>2+</sup>-Ion keine "abgeschlossene" Koordinationssphäre zeigt. Die Ursache dafür ist das freie Elektronenpaar des Sn<sup>2+</sup>-Ions. Der Raumanspruch eines freien Elektronenpaares wird mit jenem eines Oxid- oder Fluoridanions im Abstand von 95 pm zum Sn<sup>2+</sup> abgeschätzt [76, 77].



Abbildung 61: Projektion der Kristallstruktur von Sn(CH<sub>3</sub>SO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> auf die (100)-Ebene

Zur weiteren Charakterisierung von  $Sn(CH_3SO_3)_2$  wurden neben pulverdiffraktometrischen Untersuchungen der Phasenreinheit und Identifikation der Produkte des thermischen Abbaus auch theoretische Analyse (3.9.2) und Mößbauerspektroskopie durchgeführt (3.9.3).

#### 3.9.2 Theoretische Analyse der Struktur von Sn(CH<sub>3</sub>SO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>

Um ein besseres Verständnis für den Aufbau dieser Struktur zu erhalten, wurden theoretische Analyse in der Arbeitsgruppe von Prof. Klüner (Universität Oldenburg) im Rahmen der Bachelorarbeit von M. Fabian durchgeführt [78]. Zunächst wurde unter Annahme eines abgesättigten "Monomers" der Verbindung eine Geometrieoptimierung und anschließend die Berechnungen auf MP2-Niveau durchgeführt. Der Basissatz 6-31G\* wurde für alle Wasserstoff-, Kohlenstoff-, Sauerstoff- und Schwefelatome gewählt. Für das Zinn-Ion wurde mit dem Basissatz cc-pVDZ-PP gerechnet um relativistische Effekte zu berücksichtigen. In Abbildung 62 ist das experimentell gefundene Monomer im Vergleich mit der theoretisch berechneten Struktur abgebildet. Zur Vereinfachung des Vergleichs wurde dieselbe Atombezeichnung gewählt. Tabelle 30 fasst die Ergebnisse der theoretischen und die experimentellen Befunde vergleichend zusammen. Hierbei Analyse ist bemerkenswert, dass die größte Abweichung der betrachteten interatomaren Abstände nur 2,1% vom gemessenen Wert beträgt und die größte Abweichung der Winkel nur 10,5% aufweist. Der Grund für die größere Abweichung des Winkels ist wahrscheinlich darauf zurückzuführen, dass in den Berechnungen nur von einer monomeren Einheit und nicht von einer ausgedehnten dreidimensionalen Struktur ausgegangen wurde.



Abbildung 62: Vergleich aus Einkristallstrukturanalyse (links) und theoretischer Analyse (rechts)

| Interatomare Abstände   | exp. /pm  | theo. /pm | Abweichung /% |
|-------------------------|-----------|-----------|---------------|
| Sn1-O1                  | 219,23(8) | 221,6     | 1,1           |
| Sn1-O3                  | 241,23(9) | 236,2     | 2,1           |
| eingeschlossener Winkel | exp. /°   | theo. /°  | Abweichung /% |
| 01-Sn1-O1               | 79,10(4)  | 77,612    | 1,9           |
| O1-Sn1-O3               | 78,36(3)  | 85,735    | 9,4           |
| O3-Sn1-O3               | 153,27(4) | 169,339   | 10,5          |

| Tabelle 30: Ver | aleich experimentell | er und theoretischer | Abstände und Winkel |
|-----------------|----------------------|----------------------|---------------------|
| 1480110 001 101 | giolon experimenten  |                      |                     |

Die experimentell beobachtete [4+2]-Koordination des Sn<sup>2+</sup>-Ions wird durch die theoretische Analyse gestützt. In Abbildung 63 ist eine graphische Repräsentation des für die [4+2]-Koordination ursächlichen Molekülorbitals dargestellt. Die Überlappung der s- und p-Orbitale des Sauerstoff- und des Zinnatoms führt zur Ausbildung einer Bindung.



Abbildung 63: Graphische Darstellung der für die [4+2]-Koordination verantwortlichen Molekülorbitale

Aus theoretischen Analysen kann ebenfalls eine Aussage über die Natur des freien Elektronenpaares am Sn<sup>2+</sup>-Ion erhalten werden. In Abbildung 64 ist das HOMO (*H*ighest Occupied *M*olecular Orbital) des Sn<sup>2+</sup>-Ions dargestellt. Diese Elektronendichte liegt oberhalb des Sn<sup>2+</sup>-Ions. Es stellt ein Hybridorbital aus den Atomorbitalen 2s, 3s und 4s mit geringen Anteilen des  $2p_z$  Orbitals dar.



Abbildung 64: Darstellung des HOMO am Sn<sup>2+</sup>-Ion in Sn(CH<sub>3</sub>SO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>

Somit kann die Verzerrung der Struktur von Sn(CH<sub>3</sub>SO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> nicht nur strukturell in der Röntgenstrukturanalyse sondern auch einwandfrei quantenchemisch beschrieben werden. Für alle weiteren Details der durchgeführten Rechnung sei hier auf die Qualifikationsarbeit von *M. Fabian* verwiesen [78].

## 3.9.3 <sup>119</sup>Sn Mößbauer-Spektroskopie an Sn(CH<sub>3</sub>SO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> [79]

An Sn(CH<sub>3</sub>SO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> wurde eine Mößbauer-Messung bei 78K durchgeführt. Die Messung wurde an der Universität Münster von Dipl.-Chem. *T. Langer* in der Arbeitsgruppe von *Prof. R. Pöttgen* durchgeführt. Die Ergebnisse sind in Abbildung 65 dargestellt. In Tabelle 31 sind die Anpassungsparameter aufgeführt, die diese Verbindung charakterisieren.



Abbildung 65: Experiment (Datenpunkte) und Simulation (Linie) des <sup>119</sup>Sn Mößbauer-Spektrums von Sn(CH<sub>3</sub>SO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> bei 78 K

| Tabelle 31: Anpassungsparameter | des Mößbauer-Spektrums |
|---------------------------------|------------------------|
|---------------------------------|------------------------|

|   | SnF <sub>2</sub> [80] | Sn(CH <sub>3</sub> SO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> | Sn(FSO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> [75] |
|---|-----------------------|---|---|
|   | 4,2 K                 | 78 K  | 77 K                                    |
| Isomerieverschiebung $\delta$ /mm·s <sup>-1</sup>       | 3,467(3)              | 3,58(1)   | 4,19(1)                                 |
| Quadrupolaufspaltung $\Delta E_{Q}$ /mm·s <sup>-1</sup> | 1,627(5)              | 1,39(1)   | 0,65(1)                                 |

Aus den Anpassungsparametern des Mößbauer-Spektrums von Sn(CH<sub>3</sub>SO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> lassen sich folgende Aussagen ableiten. Wie in Tabelle 31 gezeigt ist, ordnet sich Sn(CH<sub>3</sub>SO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> zwischen SnF<sub>2</sub> und Sn(FSO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> ein. Die Isomerieverschiebung von 3,58(1) mm·s<sup>-1</sup> weist auf einen starken ionogenen Charakter der Verbindung hin. Dieser wird von SnF<sub>2</sub> über Sn(CH<sub>3</sub>SO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> zu Sn(FSO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> größer.

Die Quadrupolaufspaltung von 1,39(1) mm·s<sup>-1</sup> ist ein Maß für die Abweichung von der kugelsymmetrischen Elektronendichteverteilung des Sn<sup>2+</sup>-Ions. Aus den Werten ist ersichtlich, dass die Elektronendichteverteilung von Sn(FSO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> über Sn(CH<sub>3</sub>SO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> zu SnF<sub>2</sub> immer stärker von der kugelsymmetrischen Verteilung abweicht. Diese Abweichung der Kugelsymmetrie ist in Abbildung 66 an der Koordinationsumgebung des Sn<sup>2+</sup>-Ions in beiden Verbindungen verdeutlicht.



Abbildung 66: Koordinationssphäre des Sn<sup>2+</sup>-Ions in der Struktur von SnF<sub>2</sub> (links) [81] und Sn(FSO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> [75] (rechts)

#### 3.9.4 Pulverdiffraktometrische Untersuchung von Sn(CH<sub>3</sub>SO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>

Ein Pulverdiffraktogramm der Substanz wurde in Debye-Scherrer Geometrie aufgenommen um die Phasenreinheit der Probe zu überprüfen. Aus dem gemessenen Pulverdiffraktogramm wurden die 23 stärksten Reflexe ausgewählt und anhand dieser eine Gitterkonstantenverfeinerung durchgeführt, deren Ergebnisse in Tabelle 64 im Anhang aufgelistet sind. Es ergab sich eine primitiv tetragonale Elementarzelle mit a = 747,0(3) pm, c = 1405,2(8) pm und einem Volumen von 784,2(9) Å<sup>3</sup> in der Raumgruppe P4<sub>3</sub>2<sub>1</sub>2 bzw. P4<sub>1</sub>2<sub>1</sub>2. Mit den verfeinerten Gitterkonstanten wurde das Pulverdiffraktogramm aus Einkristallstrukturdaten erneut simuliert. In Abbildung 67 ist das gemessene Pulverdiffraktogramm dem simulierten gegenüber gestellt. Es ist zu erkennen, dass die Verbindung phasenrein erhalten werden konnte.



Abbildung 67: Pulverdiffraktometrische Untersuchung von Sn(CH<sub>3</sub>SO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> im Vergleich mit einer Simulation aus Einkristallstrukturdaten nach Verfeinerung der Gitterparameter

### 3.9.5 Thermischer Abbau von Sn(CH<sub>3</sub>SO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>

#### 3.9.5.1 DSC/TG Untersuchungen

Zur Präparation der Probe wurde ein Ansatz von Sn(CH<sub>3</sub>SO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> in der Stickstoff-Handschuh-Box mit Ethylacetat gewaschen um noch anhaftende Mutterlauge vom Reaktionsprodukt zu trennen. Nach Trocknung der Probe wurden 16 mg Probensubstanz in einen Korundtiegel eingewogen und im DSC/TG-Gerät bei einem Stickstoffstrom von 60 ml/min und einer Heizrate von 10 °C/min untersucht. Abbildung 68 zeigt den Abbau, Tabelle 32 die Auswertung der DSC/TG-Daten.



#### Abbildung 68: DSC/TG-Diagramm von Sn(CH<sub>3</sub>SO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>

Der erste Schritt des thermischen Abbaus von Sn(CH<sub>3</sub>SO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> von 81 °C bis 225 °C ist auf noch anhaftendes Lösungsmittel des Waschvorgangs zurückzuführen. Wird dieser Massenverlust nicht berücksichtigt, so ergibt sich ein Massenverlust für die 2. Stufe von 51%. Der Massenverlust von 51% entspricht rechnerisch der Zersetzung von Sn(CH<sub>3</sub>SO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> zu SnO<sub>2</sub>.

| Stufe | T <sub>Beginn</sub> /⁰C | T <sub>Ende</sub> /°C | Δm <sub>exp.</sub> /% | $\Delta m_{calc.}$ /% | Abbauprodukt                                      |
|-------|-------------------------|-----------------------|-----------------------|-----------------------|---|
| I     | 81                      | 225                   | 2                     |                       | Sn(CH <sub>3</sub> SO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> |
| П     | 285                     | 629                   | 51                    | 51                    | SnO <sub>2</sub>                                  |
| Σ     |                         |                       | 51                    | 51                    | SnO <sub>2</sub>                                  |
Bei der Temperatur von 244°C zeigt die DSC-Kurve ein stark endothermes Signal, mit welchem keinerlei Massenverlust verbunden ist. Es kann sich hier also nur um den Schmelzpunkt der Verbindung oder eine Phasenumwandlung handeln. In beiden Fällen sollte der auftretende Peak mit einer Hysterese auch beim Abkühlen der Verbindung auftreten. Zu diesem Zweck wurde eine DSC/TG Untersuchung mit 12mg Sn(CH<sub>3</sub>SO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> in einem Korundtiegel unter Stickstoffstrom (60ml/min) und einer Heizrate von 10°C/min durchgeführt. Es wurde auf 265°C aufgeheizt, diese Temperatur für 20 Minuten gehalten und dann mit einer Heizrate von -10°C/min wieder abgekühlt. Dieser Vorgang wurde dreimal durchgeführt. In Abbildung 69 ist das Ergebnis dieser Untersuchung gezeigt. Sehr gut zu erkennen ist der Schmelzpunkt, der bei allen Durchgängen bei 247°C lag. In den Abkühlungskurven ist ein Peak zu sehen, dessen Temperatur sich mit jedem Durchgang mehr oder weniger unterkühlen ließ. Über die beiden endothermen Signale in den Aufheizkurven bei 227°C und 238°C kann keine gesicherte Aussage getroffen werden, da sie nicht in allen Aufheizkurven auftreten.



Abbildung 69: DSC/TG-Diagramm von Sn(CH<sub>3</sub>SO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>

Zur weiteren Untersuchung dieses Signals in der DSC-Kurve wurde temperaturabhängige Pulverdiffraktometrie bei 240-248°C durchgeführt, deren Ergebnisse in Kap. 3.9.6 zu finden sind.

## 3.9.5.2 Pulverdiffraktometrische Untersuchung des Rückstandes der Zersetzung von Sn(CH<sub>3</sub>SO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>

Das Abbauprodukt der thermischen Zersetzung wurde anhand des Pulverdiffraktogrammes als SnO<sub>2</sub> identifiziert. Die Gitterkonstantenverfeinerung mit den gemessenen Reflexen ergab eine primitiv tetragonale Elementarzelle mit a = 474,69(4) pm, c = 319,23(3) pm und einem Volumen von 71,933(16) Å<sup>3</sup> in der Raumgruppe  $P4_2/mnm$ . Mit den verfeinerten Gitterkonstanten wurde das Pulverdiffraktogramm aus Einkristallstrukturdaten simuliert. Tabelle 65 im Anhang zeigt die Ergebnisse der Verfeinerung und in Abbildung 70 ist das gemessene gegen das simulierte Pulverdiffraktogramm aufgetragen. Neben SnO<sub>2</sub> sind keine weiteren Phasen im Pulverdiffraktogramm nachweisbar.



Abbildung 70: Pulverdiffraktogramm des Zersetzungsrückstandes von Sn(CH<sub>3</sub>SO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> im Vergleich mit einer Simulation aus Literaturdaten [82] nach Verfeinerung der Gitterkonstanten

# 3.9.6 Temperaturabhängige Pulverdiffraktometrie zur Untersuchung des Abbaus von Sn(CH<sub>3</sub>SO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>

Die thermische Analyse von Sn(CH<sub>3</sub>SO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> zeigt in der DSC-Kurve bei ca. 244°C ein stark endothermes Signal (vgl. 3.9.5.1). Zur weiteren Charakterisierung dieses Signals wurde ein Pulverdiffraktogramm von Sn(CH<sub>3</sub>SO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> bei 244°C in Debye-Scherrer Geometrie aufgenommen. Dazu wurde die feinverriebene Substanz in eine Quarzglaskapillare ( $\emptyset = 0.5$ mm) gefüllt, die mit Silikonfett verschlossen wurde. Es wurden neun Pulverdiffraktogramme im Temperaturbereich zwischen 244°C und 252°C aufgenommen. Dazu wurde die Temperatur in 2°C-Schritten von 244°C auf 252°C erhöht und wieder auf 244°C in 2°C-Schritten abgekühlt. Die Aufheizrate bzw. die Abkühlrate betrug 10°C/min respektive -10°C/min. In Abbildung 71 ist das letzte der neun gemessenen Pulverdiffraktogramme bei 244°C im Vergleich mit einer Simulation aus Literaturdaten für SnO<sub>2</sub> und SnS<sub>2</sub> aufgetragen.



Abbildung 71: Pulverdiffraktogramm des Zersetzungsprodukt von Sn(CH<sub>3</sub>SO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> bei 244°C im Vergleich mit einer Simulation aus Literaturdaten [82, 83]

Bei dieser Temperatur kommt es nach Auskunft der Pulverdiffraktogramme zur Zersetzung von  $Sn(CH_3SO_3)_2$  unter Bildung von  $SnO_2$  und  $SnS_2$  als pulverdiffraktometrisch nachweisbare Phasen. Für diese Zersetzung lässt sich folgende Reaktion formulieren:

$$2Sn(CH_3SO_3)_2 \xrightarrow{\Delta} SnO_2 + SnS_2 + 2SO_2 + 4C + 6H_2C$$

Demnach verläuft der Abbau von Sn(CH<sub>3</sub>SO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> unter Oxidation von Sn<sup>2+</sup> zu Sn<sup>4+</sup> (SnS<sub>2</sub> und SnO<sub>2</sub>). Dieser vermutete Reaktionsablauf wird durch Abschätzung des Verhältnisses von 1:1 aus den experimentellen Befunden [21] für SnS<sub>2</sub> zu SnO<sub>2</sub> gestützt. Die Messung dieser Pulverdiffraktogramme wurde im Temperaturbereich von 244°C bis 252°C durchgeführt. Aus der formulierten Reaktion ergibt sich, dass die Temperaturen der DSC/TG-Untersuchung nicht 1:1 auf das Verfahren der temperaturabhängigen Pulverdiffraktometrie übertragen werden kann. Um diese Vermutung zu verifizieren wurde eine weitere DSC/TG-Untersuchung durchgeführt. Dazu wurden 10 mg SiO<sub>2</sub> in einen Korundtiegel eingewogen und unter Stickstoffstrom (60ml/min) mit einer Heizrate von 10°C/min auf 700°C erhitzt. Sehr gut ist der Phasenübergang von  $\alpha$ -Quarz in  $\beta$ -Quarz zu erkennen. Diese ist mit einer Temperatur von 573°C [84] tabelliert. In der DSC-Kurve der Untersuchung erscheint dieses Signal jedoch bei 554°C, also bei einer um 19°C verschobenen Temperatur (vgl. Abbildung 72). Somit ergibt sich, dass das Pulverdiffraktogramm in Abbildung 71 nicht die Phasenumwandlung von Sn(CH<sub>3</sub>SO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> zeigt, sondern einen seltenen Einblick in die Zersetzung bei höheren Temperaturen.



Abbildung 72: DSC/TG-Diagramm von SiO<sub>2</sub>

# 3.10 Das Cadmiummethansulfonat-Methansulfonsäureaddukt Cd(CH<sub>3</sub>SO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>(CH<sub>3</sub>SO<sub>3</sub>H)<sub>2</sub>

### 3.10.1 Kristallstruktur von Cd(CH<sub>3</sub>SO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>(CH<sub>3</sub>SO<sub>3</sub>H)<sub>2</sub>

 $Cd(CH_3SO_3)_2(CH_3SO_3H)_2$  kristallisiert in der zentrosymmetrischen Raumgruppe *P*-1 im triklinen Kristallsystem mit zwei Formeleinheiten pro Elementarzelle. Die wichtigsten kristallographischen Daten von  $Cd(CH_3SO_3)_2(CH_3SO_3H)_2$  sind in Tabelle 33 zusammengefasst. Aufnahmen der Kristalle sind in Abbildung 73 dargestellt.

| Kristallsystem  | triklin                    | <i>R</i> 1; <i>wR</i> 2 ( <i>I</i> <sub>0</sub> >2 <i>σ</i> ( <i>I</i> <sub>0</sub> )): | 0,0322; 0,0842          |
|-----------------|----------------------------|---|-------------------------|
| Raumgruppe      | <i>P</i> -1 (Nr. 2)        | R1; wR2 (alle Daten):   | 0,0364; 0,0853          |
| Gitterparameter | a = 847,79(9) pm           | Restelektronendichte:   | -0,529 e⁻/ų             |
|                 | <i>b</i> = 849,2(1) pm     |   | 1,023 e <sup>-</sup> /ų |
|                 | <i>c</i> = 1068,1(1) pm    |   |                         |
|                 | α = 89,53(1)°              |   |                         |
|                 | $\beta = 86,23(1)^{\circ}$ |   |                         |
|                 | γ = 79,88(1)°              |   |                         |
| Z               | 2                          | CCDC-Nr.:   | 837838                  |
| Zellvolumen     | 755,4(1) Å <sup>3</sup>    |   |                         |

Tabelle 33: Kristallographische Daten von Cd(CH<sub>3</sub>SO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>(CH<sub>3</sub>SO<sub>3</sub>H)<sub>2</sub>





Abbildung 73: Kristalle von Cd(CH<sub>3</sub>SO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>(CH<sub>3</sub>SO<sub>3</sub>H)<sub>2</sub>

In der Kristallstruktur von  $Cd(CH_3SO_3)_2(CH_3SO_3H)_2$  liegt ein kristallographisch unterscheidbares  $Cd^{2+}$ -Ion vor. Dieses wird von sechs Sauerstoffatomen umgeben. Daraus ergibt sich eine stark verzerrt oktaedrische Koordination, die in Abbildung 74 gezeigt ist.





Die Abstände Cd-O liegen im Bereich von 224,3(2) pm bis 232,4(2) pm. In Tabelle 34 sind alle interatomaren Abstände Cd-O und Winkel O-Cd-O aufgelistet. Die Abstände im  $[CdO_6]$ -Oktaeder liegen hier im gleichen Bereich, wie die für das  $Cd(CH_3SO_3)_2$  (vgl. Kap. 3.7) experimentell bestimmten interatomaren Abstände.

| Cd1 – O11 | 226,1(2) pm | O31 – Cd1 – O32 | 94,67(9)°  |
|-----------|-------------|-----------------|------------|
| Cd1 – O13 | 224,4(2) pm | O31 – Cd1 – O13 | 89,21(9)°  |
| Cd1 – O21 | 232,4(2) pm | O13 – Cd1 – O11 | 92,60(9)°  |
| Cd1 – O31 | 224,3(2) pm | O11 – Cd1 – O32 | 85,00(9)°  |
| Cd1 – O32 | 224,3(2) pm | O32 – Cd1 – O21 | 94,15(9)°  |
| Cd1 – O41 | 229,6(2) pm | O41 – Cd1 – O13 | 86,92(8)°  |
|           |             | O41 – Cd1 – O21 | 177,08(8)° |
|           |             | O13 – Cd1 – O32 | 174,17(8)° |
|           |             | O31 – Cd1 – O11 | 162,57(9)° |

Zwei der Cd-O-Bindungen sind elongiert, was auf eine schwächere Bindung dieser Sauerstoffatome an das Cadmiumion deutet. Diese beiden verlängerten Bindungen lassen sich den axial gebunden Sauerstoffatomen zuordnen. Die Bindungen wurden mit 229,6(2) pm und 232,4(2) pm experimentell ermittelt. Dieses Ergebnis vier kurze und zwei verlängerte Metall-Sauerstoff-Bindungen fanden auch *Strauss et al.* in der Struktur von Cu(CH<sub>3</sub>SO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>(CH<sub>3</sub>SO<sub>3</sub>H)<sub>2</sub> [85]. Die verlängerten Abstände im [CuO<sub>6</sub>]-Oktaeder lagen in axialer Position bei 232,3(5) pm und 236,6(5) pm. Aufgrund der in der Kupferverbindung auftretenden Jahn-Teller Verzerrung können diese Abstände jedoch nur als Hinweis dienen. Die sechs Sauerstoffatome des [CdO<sub>6</sub>]-Oktaeders gehören kristallographisch gesehen zu zwei CH<sub>3</sub>SO<sub>3</sub><sup>-</sup>-Ionen (Schwefelatome S1 und S3) und zwei CH<sub>3</sub>SO<sub>3</sub>H-Molekülen (Schwefelatome S2 und S4). Die CH<sub>3</sub>SO<sub>3</sub>H-Moleküle sind jeweils nur an ein Cd<sup>2+</sup>-Ion gebunden (vgl. Abbildung 75, links). Die CH<sub>3</sub>SO<sub>3</sub><sup>-</sup>-Ionen greifen zweizähnig verknüpfend an die Cd-Atome an, wodurch es zur Verknüpfung von jeweils zwei Cd<sup>2+</sup>-Ionen kommt (siehe Abbildung 75, rechts).



Abbildung 75: Umgebung der CH<sub>3</sub>SO<sub>3</sub>H-Moleküle S2 und S4 (links) und der CH<sub>3</sub>SO<sub>3</sub><sup>-</sup>-Ionen S1 und S3 (rechts) in der Struktur von Cd(CH<sub>3</sub>SO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>(CH<sub>3</sub>SO<sub>3</sub>H)<sub>2</sub>

Die Zuordnung, ob es sich um  $CH_3SO_3^-$ -Ionen oder  $CH_3SO_3H$ -Moleküle handelte, folgte über die Abstände S-O innerhalb der Struktur. So finden sich für die  $CH_3SO_3^-$ -Ionen einheitliche interatomare Abstände von 145,3(2) pm bis 146,8(3) pm. Für die  $CH_3SO_3H$ -Moleküle finden sich zwei kurze Abstände S-O von 144,8(2) pm bis 144,(2) pm und ein verlängerter Abstand mit 153,9(3) pm und 154,5(3) pm, was für eine Hydroxidgruppe anstatt eines Sauerstoffatoms spricht. Eine Übersicht über die Bindungssituation der  $CH_3SO_3^-$ -Ionen und  $CH_3SO_3H$ -Moleküle in  $Cd(CH_3SO_3)_2(CH_3SO_3H)_2$  ist in Tabelle 35 aufgeführt. Diese entsprechen den erwarteten Werten für Methansulfonsäuremoleküle [85] und  $CH_3SO_3^-$ -Ionen [6].

| Methansulfonationen |          |         | Met       | hansulfons | äuremolel | küle    |           |
|---------------------|----------|---------|-----------|------------|-----------|---------|-----------|
| Abstände            | S-O /pm  | Abständ | e S-C /pm | Abstände   | e S-O /pm | Abständ | e S-O /pm |
| S1 - O11            | 146,7(2) | S1 - C1 | 176,3(3)  | S2 - O21   | 144,8(2)  | S2 - C2 | 175,2(3)  |
| S1 - O12            | 145,8(2) |         |           | S2 - O22   | 154,5(3)  |         |           |
| S1 - O13            | 146,6(3) |         |           | S2 - O23   | 142,9(2)  |         |           |
| S3 - O31            | 146,6(2) | S3 - C3 | 175,7(3)  | S4 - O41   | 144,9(2)  | S4 - C4 | 174,7(3)  |
| S3 - O32            | 146,8(3) |         |           | S4 - O42   | 153,9(3)  |         |           |
| S3 - O33            | 145,3(2) |         |           | S4 - O43   | 142,7(3)  |         |           |

Tabelle 35: Abstände S-O und S-C in den  $CH_3SO_3^-$ -Ionen (S1 und S3) und den  $CH_3SO_3H$ -Molekülen (S2 und S4) in der Struktur von  $Cd(CH_3SO_3)_2(CH_3SO_3H)_2$ 

Insgesamt ergibt sich ein oktaedrisch koordiniertes  $Cd^{2+}$ -Ion, welches von zwei Methansulfonsäuremolekülen in axialer Position und in äquatorialer Ebene von  $CH_3SO_3^{-}$ -Ionen koordiniert wird (vgl. Abbildung 76,  $CH_3SO_3^{-}$ -Ionen: gelbe Tetraeder,  $CH_3SO_3H$ -Moleküle: blaue Tetraeder).



Abbildung 76: Umgebung des Cd<sup>2+</sup>-Ions mit eingezeichneten CH<sub>3</sub>SO<sub>3</sub><sup>-</sup>-Ionen und CH<sub>3</sub>SO<sub>3</sub>H-Molekülen Durch die Verknüpfung der CH<sub>3</sub>SO<sub>3</sub><sup>-</sup>-Ionen kommt es zur Ausbildung von Strängen, die sich entlang der kristallographischen *c*-Achse ausdehnen. Diese lassen sich mit der Niggli-Formel  ${}^{1}_{\infty}$ {Cd(CH<sub>3</sub>SO<sub>3</sub>)<sub>4/2</sub>(CH<sub>3</sub>SO<sub>3</sub>H)<sub>2/1</sub>} beschreiben. Eine Projektion der Kettenstruktur entlang der Ausdehnungsrichtung [001] ist in Abbildung 77 gezeigt. Auch hier sind die Methansulfonsäuremoleküle mit blauen, die CH<sub>3</sub>SO<sub>3</sub><sup>-</sup>-Ionen mit gelben Tetraedern hervorgehoben.



Abbildung 77: Kristallstruktur von Cd(CH<sub>3</sub>SO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>(CH<sub>3</sub>SO<sub>3</sub>H)<sub>2</sub> entlang [001]

Cd

Zwischen den Methansulfonsäuremolekülen und den Methansulfonationen finden sich Wasserstoffbrückenbindungen, die nach Jeffrey [86] in den Bereich der mittelstarken Wasserstoffbrücken einzuordnen sind (siehe

Abbildung 78, blau-gestrichelt hervorgehoben). Die dazugehörigen Werte sind in Tabelle 36 zu sehen.



Abbildung 78: Wasserstoffbrückenbindungen in Cd(CH<sub>3</sub>SO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>(CH<sub>3</sub>SO<sub>3</sub>H)<sub>2</sub>

Tabelle 36: Parameter der intramolekularen Wasserstoffbrücken in Cd(CH<sub>3</sub>SO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>(CH<sub>3</sub>SO<sub>3</sub>H)<sub>2</sub>

| D-H     | d(D-H) /pm | d(HA) /pm | <dha th="" °<=""><th>d(DA) /pm</th><th>Α</th></dha> | d(DA) /pm | Α   |
|---------|------------|-----------|---|-----------|-----|
| O22-H22 | 75,4       | 187,5     | 164,10  | 260,09    | 012 |
| O42-H42 | 81,9       | 176,9     | 164,72  | 256,9     | O33 |

Diese Struktur kristallisiert isotyp zum von *Strauss et al.* beschriebenen { $Cu_2(H(CH_3SO_3)_2)_4$ }<sub>n</sub> [85]. In der Quelle wird die isotype Kupferstruktur nicht als ein Methansulfonat-Methansulfonsäureaddukt verstanden, sondern als ein konjugiertes Säure-Base Paar eines schwach koordinierenden Anions der Form ( $H(CH_3SO_3)_2$ )<sup>-</sup>. In dieser Arbeit wird die Struktur von Cd( $CH_3SO_3$ )<sub>2</sub>( $CH_3SO_3H$ )<sub>2</sub> trotz Isotypie beschrieben, da die Schlüsse, die in [85] aus der Röntgenstrukturanalyse gezogen werden, nicht korrekt sind. Es handelt sich bei den formulierten Anionen nicht um konjugierte Säure-Base-Paare sondern um über Wasserstoffbrücken vernetzte Addukte von  $CH_3SO_3^-$ Ionen und  $CH_3SO_3H$ -Molekülen. Diese Annahme wird dadurch gestützt, dass alle Bindungslängen S-O der verknüpfenden  $CH_3SO_3^-$ Ionen im engen Bereich von 146,6(2) pm bis 146,8(3) pm für die an das Cd1-Atom koordinierende Sauerstoffatom gefunden werden und für das an der Wasserstoffbrücke beteiligte Sauerstoffatom ein kürzerer S-O Abstand von 145,3(2) pm bis 145,8(2) pm. Läge ein solch konjugiertes Säure-Base Paar in der Struktur vor, so wäre der Abstand S-O eher verlängert als verkürzt.

### 3.10.2 Thermischer Abbau von Cd(CH<sub>3</sub>SO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>(CH<sub>3</sub>SO<sub>3</sub>H)<sub>2</sub>

#### 3.10.2.1 DSC/TG-Untersuchungen

Nach Waschen mit Ethylacetat und Trocknung von Cd(CH<sub>3</sub>SO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>(CH<sub>3</sub>SO<sub>3</sub>H)<sub>2</sub> wurden in der Stickstoff-Handschuh-Box 9,2 mg Probensubstanz in einen Korundtiegel eingewogen und im DSC/TG-Gerät bei einem Stickstoffstrom von 60 ml/min und einer Heizrate von 10 °C/min untersucht. Abbildung 79 zeigt den Abbau, Tabelle 37 die Auswertung der DSC/TG-Daten. Der thermische Abbau von Cd(CH<sub>3</sub>SO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>(CH<sub>3</sub>SO<sub>3</sub>H)<sub>2</sub> verläuft über zwei Stufen. Der Rückstand der Zersetzung wird über den Stickstoffstrom ausgetragen, weswegen weitere Untersuchungen von diesem nicht möglich waren. Im ersten Schritt werden beide CH<sub>3</sub>SO<sub>3</sub>H-Moleküle abgegeben, unter Ausbildung von Cd(CH<sub>3</sub>SO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>. Als zweiter Schritt folgt der Abbau des Cd(CH<sub>3</sub>SO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> unter Bildung von CdS analog zur thermischen Zersetzung der solvensfreien Verbindung (vgl. 3.7.3.1). Auch hier gilt, dass für die Sublimations- und Zersetzungspunkte von CdS keinerlei verlässliche Quellen existieren. In Tabelle 37 sind die beobachteten und berechneten Massenverluste, sowie die identifizierten Abbauprodukte aufgeführt.



Abbildung 79: DSC/TG-Diagramm von Cd(CH<sub>3</sub>SO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>(CH<sub>3</sub>SO<sub>3</sub>H)<sub>2</sub>

| Stufe | T <sub>Beginn</sub> /°C | T <sub>Ende</sub> /°C | Δm <sub>exp.</sub> /% | $\Delta m_{calc.}$ /% | Abbauprodukt     |
|-------|-------------------------|-----------------------|-----------------------|-----------------------|------------------|
| I     | 150                     | 248                   | 24,1                  | 24,1                  | $Cd(CH_3SO_3)_2$ |
| П     | 340                     | 488                   | 65,5                  | 70,8                  | CdS              |
| Ш     | 806                     | 1050                  | 100                   |                       | -                |
| Σ     |                         |                       | 100                   |                       | -                |

# 3.11 Die isotypen Methansulfonat-Methansulfonsäureaddukte $M(CH_3SO_3)_2(CH_3SO_3H)_2$ mit M = Zn, Co

#### 3.11.1 Kristallstruktur von $M(CH_3SO_3)_2(CH_3SO_3H)_2$ mit M = Zn, Co

 $M(CH_3SO_3)_2(CH_3SO_3H)_2$  (M = Zn, Co) kristallisieren in der zentrosymmetrischen Raumgruppe *Pccn* im orthorhombischen Kristallsystem mit vier Formeleinheiten pro Elementarzelle. Die wichtigsten kristallographischen Daten von  $M(CH_3SO_3)_2(CH_3SO_3H)_2$  M = Zn, Co sind in Tabelle 38 (M = Zn) und Tabelle 39 (M = Co) zusammengefasst. Die Kristalle der Zinkverbindung sind in Abbildung 80, die der Cobaltverbindung in Abbildung 81 gezeigt.

| Kristallsystem  | orthorhombisch            | <i>R</i> 1; <i>wR</i> 2 ( <i>I</i> <sub>0</sub> >2σ( <i>I</i> <sub>0</sub> )): | 0,0283; 0,0493           |
|-----------------|---------------------------|--|--------------------------|
| Raumgruppe      | <i>Pccn</i> (Nr. 56)      | R1; wR2 (alle Daten):  | 0,0762; 0,0569           |
| Gitterparameter | <i>a</i> = 1066,69(4) pm  | Restelektronendichte:  | -0,375 e <sup>-</sup> /ų |
|                 | <i>b</i> = 1283,87(5) pm  |  | 0,470 e⁻/ų               |
|                 | <i>c</i> = 1043,20(4) pm  |  |                          |
| Z               | 4                         | CCDC-Nr.:  | 837837                   |
| Zellvolumen     | 1428,65(9) Å <sup>3</sup> |  |                          |

Tabelle 38: Kristallographische Daten von Zn(CH<sub>3</sub>SO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>(CH<sub>3</sub>SO<sub>3</sub>H)<sub>2</sub>

Tabelle 39: Kristallographische Daten von Co(CH<sub>3</sub>SO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>(CH<sub>3</sub>SO<sub>3</sub>H)<sub>2</sub>

| Kristallsystem  | orthorhombisch           | <i>R</i> 1; <i>wR</i> 2 ( <i>I</i> ₀>2σ( <i>I</i> ₀)): | 0,0402; 0,0908           |
|-----------------|--------------------------|--|--------------------------|
| Raumgruppe      | <i>Pccn</i> (Nr. 56)     | R1; wR2 (alle Daten):                                  | 0,0946; 0,0990           |
| Gitterparameter | a = 1070,9(2) pm         | Restelektronendichte:                                  | -0,336 e <sup>-</sup> /ų |
|                 | <i>b</i> = 1286,4(2) pm  |  | 0,623 e⁻/ų               |
|                 | <i>c</i> = 1049,1(1) pm  |  |                          |
| Ζ               | 4                        | CCDC-Nr.:  | 837839                   |
| Zellvolumen     | 1445,2(3) Å <sup>3</sup> |  |                          |





Abbildung 80: Kristalle von Zn(CH<sub>3</sub>SO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>(CH<sub>3</sub>SO<sub>3</sub>H)<sub>2</sub>





#### Abbildung 81: Kristalle von Co(CH<sub>3</sub>SO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>(CH<sub>3</sub>SO<sub>3</sub>H)<sub>2</sub>

In der Kristallstruktur von  $M(CH_3SO_3)_2(CH_3SO_3H)_2$  liegt ein  $M^{2+}$ -Ion vor, welches die Wyckoff-Lage 4*c* belegt. Es wird vierfach einzähnig von  $CH_3SO_3^-$ -Ionen angegriffen und zweifach von  $CH_3SO_3H$ -Molekülen koordiniert, wodurch sich ein stark verzerrter [ $MO_6$ ]-Oktaeder ergibt (vgl. Abbildung 82 M = Zn links, Co rechts). Die Abstände M-O liegen im literaturbekannten Bereich von 203,6(9) pm bis 212,4(2) pm für die Zink- [87] und zwischen 208,0(15) und 213,6(3) pm für die Cobaltverbindung [88]. Alle interatomaren Abstände M-O sind in Tabelle 40 zusammengefasst.

| Abstar     | nd M-O       | Verbindung                    |
|------------|--------------|-------------------------------|
| Zn1 – O11  | 212,4(2) pm  |                               |
| Zn1 – O21  | 208,0(9) pm  |                               |
| Zn1 – O21A | 207,8(9) pm  | $Zn(CH_3SO_3)_2(CH_3SO_3H)_2$ |
| Zn1 – O22  | 209,3(9) pm  |                               |
| Zn1 – O22A | 203,6(9) pm  |                               |
| Co1 – O11  | 213,6(3) pm  |                               |
| Co1 – O21  | 208,1(14) pm |                               |
| Co1 – O21A | 208,0(15) pm | $Co(CH_3SO_3)_2(CH_3SO_3H)_2$ |
| Co1 – O22  | 208,8(15) pm |                               |
| Co1 – O22A | 208,6(16) pm |                               |

#### Tabelle 40: Interatomare Abstände M-O in M(CH<sub>3</sub>SO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>(CH<sub>3</sub>SO<sub>3</sub>H)<sub>2</sub> mit M = Zn, Co



Abbildung 82: Koordination des  $M^{2+}$ -lons in der Kristallstruktur von  $M(CH_3SO_3)_2(CH_3SO_3H)_2$ (M = Zn links, Co rechts)

Diese zehn Sauerstoffatome sind einem CH<sub>3</sub>SO<sub>3</sub>H-Molekül (Schwefelatom S1) und einem CH<sub>3</sub>SO<sub>3</sub><sup>-</sup>-Ion (Schwefelatom S2) zuzuordnen. In axialer Position ist ein verlängerter Abstand M-O festzustellen, der zum CH<sub>3</sub>SO<sub>3</sub>H-Molekül S1 gehört. Dieses greift einzähnig an das Metallatom an. In äquatorialer Ebene ist das Metallatom von acht halb-besetzten anstatt von vier voll besetzten Sauerstoffatomen umgeben, die durch eine Fehlordnung des Methansulfonatanions erzeugt werden. Diese acht Sauerstoffatome sind dem CH<sub>3</sub>SO<sub>3</sub><sup>-</sup>-Ion S2 zuzuordnen. S2 greift zweizähnig verknüpfend an zwei Metallatome an. In Abbildung 83 ist die Umgebung von S1 und S2 gezeigt.



Abbildung 83: Umgebung des CH<sub>3</sub>SO<sub>3</sub>H-Moleküls (S1, links) und des CH<sub>3</sub>SO<sub>3</sub>-lons (S2, rechts) in der Struktur von M(CH<sub>3</sub>SO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>(CH<sub>3</sub>SO<sub>3</sub>H)<sub>2</sub>

Die Einordnung in CH<sub>3</sub>SO<sub>3</sub>H-Molekül und CH<sub>3</sub>SO<sub>3</sub><sup>-</sup>-Ion wurde über die unterschiedlichen Abstände von S-O durchgeführt. In Tabelle 41 sind die beobachteten Abstände aufgeführt. Hervorgehoben sind die verhältnismäßig stark verlängerten Abstände S1-O12 die zu dem Schluss führen, dass O12 statt eines Oxidliganden eine Hydroxidgruppe zuzuordnen ist. Ähnliche Beobachtungen sind in Kapitel 3.10 für Cd(CH<sub>3</sub>SO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>(CH<sub>3</sub>SO<sub>3</sub>H)<sub>2</sub> beschrieben zu dem diese Strukturen starke Ähnlichkeiten, jedoch keine Isotypie aufweisen. Alle gefundenen Bindungslängen S-O liegen im literaturbekannten Bereich [6].

| Interatomarer Abstand /pm |            | Interatomarer Abstand /pm |          | Verbindung  |
|---------------------------|------------|---------------------------|----------|---|
| S1 – O11                  | 145,3(2)   | S1 – C1                   | 174,7(3) |   |
| S1 – O12                  | 154,0(2)   |                           |          |   |
| S1 – O13                  | 142,9(2)   |                           |          |   |
| S2 – O21                  | 141,6(9)   | S2 – C2                   | 173,9(3) |   |
| S2 – O21A                 | 152,6(10)  |                           |          |   |
| S2 – O22                  | 140,5(10)  |                           |          |   |
| S2 – O22A                 | 153,0(10)  |                           |          |   |
| S2 – O23                  | 145,55(17) |                           |          |   |
| S1 – O11                  | 144,7(4)   | S1 – C1                   | 175,1(4) |   |
| S1 – O12                  | 153,2(4)   |                           |          |   |
| S1 – O13                  | 142,5(4)   |                           |          |   |
| S2 – O21                  | 152,6(15)  | S2 – C2                   | 175,1(4) |   |
| S2 – O21A                 | 141,6(15)  |                           |          | $O(O(3))_{2}(O(3))_{3}O_{3}O_{3}O_{3}O_{3}O_{3}O_{3}O_{3}O$ |
| S2 – O22                  | 149,2(17)  |                           |          |   |
| S2 – O22A                 | 143,7(16)  |                           |          |   |
| S2 – O23                  | 144,9(3)   |                           |          |   |

Für die beiden Verbindungen ergibt sich die in Abbildung 84 gezeigte Umgebung ( $CH_3SO_3H$ -Moleküle blaue und  $CH_3SO_3^-$ -Ionen gelbe Tetraeder).



Abbildung 84: Koordination der  $M^{2+}$ -Ionen in M(CH<sub>3</sub>SO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>(CH<sub>3</sub>SO<sub>3</sub>H)<sub>2</sub> (M = Zn links, Co rechts)

Die schon angesprochene Fehlordnung des CH<sub>3</sub>SO<sub>3</sub><sup>-</sup>-Ions S2 konnte durch Aufspaltung der Sauerstoffposition O21 und O22 auf zwei Lagen und deren Halbbesetzung gut aufgelöst werden. Zur Überprüfung, ob es sich um eine Überstruktur handelte wurden diese Strukturen wiederholt in einer verdoppelten Zelle (verdoppelte *c*-Achse) gelöst. Auch hier trat die Fehlordnung auf. Ebenso ein Symmetrieabstieg in das trikline Kristallsystem und erneute

Lösung der Strukturen führte zu keinem besseren Ergebnis. Deshalb wurde die Struktur im orthorhombischen Kristallsystem einschließlich Fehlordnung belassen. In Abbildung 85 ist eine Projektion der Kristallstruktur von M(CH<sub>3</sub>SO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>(CH<sub>3</sub>SO<sub>3</sub>H)<sub>2</sub> auf die (001)-Ebene gezeigt.



Abbildung 85: Projektion der Kristallstruktur von M(CH<sub>3</sub>SO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>(CH<sub>3</sub>SO<sub>3</sub>H)<sub>2</sub> auf die (001)-Ebene

In blauen Tetraeder wird das  $CH_3SO_3H$ -Molekül dargestellt und im gelben Tetraeder das  $CH_3SO_3^{-1}$ -Ion. Bei Betrachtung von Abbildung 85 fällt die strukturchemische Verwandtschaft dieser beiden Strukturen mit der des  $Cd(CH_3SO_3)_2(CH_3SO_3H)_2$  auf. Beide können mit derselben Niggli-Formel  ${}^{1}_{\infty}{M(CH_3SO_3)_{4/2}(CH_3SO_3H)_{2/1}}$  beschrieben werden. Weitere Gemeinsamkeiten dieser Strukturen wurden jedoch nicht gefunden. Wie in der schon beschriebenen Struktur des  $Cd(CH_3SO_3)_2(CH_3SO_3H)_2$  werden in diesen beiden Strukturen Wasserstoffbrückenbindungen ausgebildet (siehe Abbildung 86). Diese sind nach Jeffrey [86] als mittelstark zu klassifizieren (Details der Wasserstoffbrücken siehe Tabelle 42). Dort sind nochmals die Parameter der Wasserstoffbrücken des  $Cd(CH_3SO_3)_2(CH_3SO_3H)_2$  als Vergleichsmöglichkeit aufgelistet.



Abbildung 86: H-Brücken in M(CH<sub>3</sub>SO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>(CH<sub>3</sub>SO<sub>3</sub>H)<sub>2</sub>

| D-H     | d(D-H)<br>/pm | d(H···A)<br>/pm | <dha<br>/°</dha<br> | d(D…A)<br>/pm | A   | М  |
|---------|---------------|-----------------|---------------------|---------------|-----|----|
| O22-H22 | 75,4          | 187,5           | 164,10              | 260,09        | O12 | Cd |
| O42-H42 | 81,9          | 176,9           | 164,72              | 256,9         | O33 | u  |
|         |               |                 |                     |               |     |    |
| O12-H12 | 84,0          | 173,8           | 165,89              | 256,1         | O23 | Zn |
|         |               |                 |                     |               |     |    |
| O12-H12 | 64,5          | 195,4           | 170,57              | 259,2         | O23 | Со |

Tabelle 42: Parameter der H-Brücken in M(CH<sub>3</sub>SO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>(CH<sub>3</sub>SO<sub>3</sub>H)<sub>2</sub> (M = Zn, Co)

Wird die Fehlordnung des  $CH_3SO_3^-$ -Ions erneut betrachtet, so fällt auf, dass die Fehlordnung nur zwei Atome betrifft (siehe Abbildung 87). Die Fehlordnung sollte sich hingegen auf alle drei Sauerstoffatome des  $CH_3SO_3^-$ -Ions beziehen, da es sonst zu einer Stauchung der O-S-O Winkel kommen muss. Die Fehlordnung für  $M(CH_3SO_3)_2(CH_3SO_3H)_2$  mit M = Zn, Co konnte experimentell jedoch nur für zwei Sauerstofflagen festgestellt werden. Das über die Wasserstoffbrückenbindungen "fixierte" Sauerstofflatom liegt ausgeordnet vor. Diese Fixierung durch die Wasserstoffbrücke scheint stark genug zu sein, so dass die O-S-O Winkel gestaucht werden können.



Abbildung 87: Fehlordnung in M(CH<sub>3</sub>SO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>(CH<sub>3</sub>SO<sub>3</sub>H)<sub>2</sub>

### 3.11.2 Pulverdiffraktometrische Untersuchung von $M(CH_3SO_3)_2$ -( $CH_3SO_3H)_2$ mit M = Zn, Co

Ein Pulverdiffraktogramm der Substanzen wurde in Debye-Scherrer Geometrie aufgenommen. Aus den gemessenen Diffraktogrammen wurden 16 (Zn) bzw. 21 (Co) Reflexe ausgewählt und mit diesen eine Gitterkonstantenverfeinerung durchgeführt (vgl. Tabelle 66 (Zn) und Tabelle 67 (Co) im Anhang). Für M = Zn ergaben sich die Gitterkonstanten a = 1290,9(6) pm, b = 1067,7(7) pm, c = 1045,1(9) pm und V = 1440,6(12) Å<sup>3</sup>. Die Verfeinerung für M = Co lieferte die Gitterparameter: a = 1071,1(2) pm, b = 1293,0(4) pm, c = 1051,4(3) pm mit einem Volumen von 1456,2(10) Å<sup>3</sup>. Mit den verfeinerten Gitterkonstanten wurde das Pulverdiffraktogramm aus Einkristallstrukturdaten erneut simuliert. Abbildung 88 (M = Zn) und Abbildung 89 (M = Co) zeigt das gemessene aufgetragen gegen das simulierte Pulverdiffraktogramm. In diesen ist die Phasenreinheit der Verbindungen zu erkennen.



Abbildung 88: Pulverdiffraktogramm von Zn(CH<sub>3</sub>SO<sub>3</sub>)<sub>2(</sub>CH<sub>3</sub>SO<sub>3</sub>H)<sub>2</sub> im Vergleich mit Einkristallstrukturdaten nach Verfeinerung der Gitterkonstanten



Abbildung 89: Pulverdiffraktogramm von Co(CH<sub>3</sub>SO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>(CH<sub>3</sub>SO<sub>3</sub>H)<sub>2</sub> im Vergleich mit Einkristallstrukturdaten nach Verfeinerung der Gitterkonstanten

#### 3.11.3 Thermischer Abbau von M(CH<sub>3</sub>SO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>(CH<sub>3</sub>SO<sub>3</sub>H)<sub>2</sub> (M = Zn, Co)

#### 3.11.3.1 DSC/TG-Untersuchungen

 $M(CH_3SO_3)_2(CH_3SO_3H)_2$  wurde mit Ethylacetat in der Stickstoff-Handschuh-Box gewaschen und getrocknet. Es wurden 13,4 mg (M = Zn) bzw. 16,4 mg (M = Co) Probensubstanz in einen Korundtiegel eingewogen und im DSC/TG-Gerät bei einem Stickstoffstrom von 60 ml/min und einer Heizrate von 10 °C/min untersucht. In Abbildung 90 ist der thermische Abbau für Zn in Abbildung 91 für Co gezeigt. In Tabelle 43 (Zn) bzw. Tabelle 44 ist die Auswertung der DSC/TG-Daten aufgelistet.



Abbildung 90: DSC/TG-Diagramm von Zn(CH<sub>3</sub>SO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>(CH<sub>3</sub>SO<sub>3</sub>H)<sub>2</sub>



Abbildung 91: DSC/TG-Diagramm von Co(CH<sub>3</sub>SO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>(CH<sub>3</sub>SO<sub>3</sub>H)<sub>2</sub>

Tabelle 43: Daten zum thermischen Abbau von Zn(CH<sub>3</sub>SO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>(CH<sub>3</sub>SO<sub>3</sub>H)<sub>2</sub>

| Stufe | T <sub>Beginn</sub> /°C | T <sub>Ende</sub> /°C | $\Delta m_{exp.}$ /% | $\Delta m_{calc.}$ /% | Abbauprodukt                                      |
|-------|-------------------------|-----------------------|----------------------|-----------------------|---|
| I     | 157                     | 331                   | 46,9                 | 42,9                  | Zn(CH <sub>3</sub> SO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> |
| II    | 354                     | 459                   | 74,8                 | 69,9                  | $Zn_3O(SO_4)_2$                                   |
| III   | 600                     | 720                   | 83,0                 | 81,8                  | ZnO +(ZnS)  |
| Σ     | 157                     | 720                   | 83,0                 | 81,8                  | ZnO + (ZnS)                                       |

Tabelle 44: Daten zum thermischen Abbau von Co(CH<sub>3</sub>SO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>(CH<sub>3</sub>SO<sub>3</sub>H)<sub>2</sub>

| Stufe | T <sub>Beginn</sub> /°C | T <sub>Ende</sub> /°C | Δm <sub>exp.</sub> /% | $\Delta m_{calc.}$ /% | Abbauprodukt                                      |
|-------|-------------------------|-----------------------|-----------------------|-----------------------|---|
| I     | 146                     | 280                   | 42,9                  | 43,6                  | Co(CH <sub>3</sub> SO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> |
| II    | 415                     | 565                   | 80,3                  | 80,2                  | Co <sub>9</sub> S <sub>8</sub>                    |
| Σ     | 146                     | 1050                  | 81,9                  | 80,2                  | Co <sub>9</sub> S <sub>8</sub>                    |

Die Zersetzung beider Verbindungen gestaltet sich als mehrstufiger Prozess. Im ersten Schritt (T: 157-331°C (Zn); 146-280°C (Co)) werden in beiden Fällen zwei Moleküle Methansulfonsäure abgegeben. Rechnerisch ergibt sich hier die Bildung der adduktfreien Verbindungen, was im Fall des Co(CH<sub>3</sub>SO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>(CH<sub>3</sub>SO<sub>3</sub>H)<sub>2</sub> experimentell über Pulverdiffraktometrie nachgewiesen wurde (vgl. 3.11.3.4). Der folgende Schritt ist für beide Verbindungen unterschiedlich. Das gebildete Zn(CH<sub>3</sub>SO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> zersetzt sich zu Zn<sub>3</sub>O(SO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> (354-459°C) und schließlich zu einem Produktgemisch aus ZnO und Spuren von ZnS bei einer Temperatur von 720°C. Die Zusammensetzung des Gemisches ZnO:ZnS wurde mit ca.

9:1 abgeschätzt. Dazu wurden die experimentellen Daten ausgewertet [21]. Alle Stufen zeigen eine endotherme Wärmetönung.

Der thermische Abbau von Co(CH<sub>3</sub>SO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>(CH<sub>3</sub>SO<sub>3</sub>H)<sub>2</sub> weist nur noch einen weiteren Schritt auf. Die Zersetzung zu Co<sub>9</sub>S<sub>8</sub> beginnt bei 415°C und ist bei 565°C abgeschlossen. Dem schließt sich ein allmählicher Masseverlust von 1,6% an. Röntgenographisch konnte nach abgeschlossener Zersetzung bei 1050°C jedoch nur Co<sub>9</sub>S<sub>8</sub> nachgewiesen werden. Die DSC-Kurve zeigt bei den Temperaturen von 772°C und 910°C eindeutige endotherme Peaks, welche jedoch nicht zugeordnet werden konnten. Beiden Verbindungen ist gemein, dass in der DSC-Kurve vor ihrer thermischen Zersetzung ein endothermes Signal zu erkennen ist. Bei M = Zn findet sich dies bei einer Temperatur von 90°C, bei M = Co bei T = 110°C. Hier könnte es sich um Phasenumwandlungen bzw. Schmelzpunkte der Verbindungen handeln. Als Phasenumwandlung wäre der Übergang in eine andere Modifikation denkbar. Cd(CH<sub>3</sub>SO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>(CH<sub>3</sub>SO<sub>3</sub>H)<sub>2</sub> weist starke Ähnlichkeiten zu den hier beschriebenen Verbindungen auf. Deshalb könnte es durchaus möglich sein, dass die etwaige Phasenumwandlung zu einer triklinen Modifikation der Verbindungen führt.

# 3.11.3.2 Pulverdiffraktometrische Untersuchung des Intermediates (T = 500 °C) der thermischen Analyse von Zn(CH<sub>3</sub>SO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>(CH<sub>3</sub>SO<sub>3</sub>H)<sub>2</sub>

Das Intermediat der DSC/TG-Untersuchung von Zn(CH<sub>3</sub>SO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>(CH<sub>3</sub>SO<sub>3</sub>H)<sub>2</sub> wurde über Pulverdiffraktometrie als Zn<sub>3</sub>O(SO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> identifiziert. Dazu wurde vom Intermediat ein Pulverdiffraktogramm in Debye-Scherrer Geometrie aufgenommen. Die Gitterkonstantenverfeinerung von 21 indizierten Reflexe ergab eine primitiv monokline Zelle mit a = 794,0(4) pm, b = 671,2(3) pm, c = 787,1(4) pm,  $\beta = 124,449(16)^{\circ}$  und V = 345,9(4) Å<sup>3</sup>. Abbildung 92 zeigt die Gegenüberstellung der experimentellen Befunde mit den simulierten Daten nach Verfeinerung der Gitterparameter. In Tabelle 68 sind die Parameter der Verfeinerung aufgelistet. Bei dem Intermediat der Zersetzung von Zn(CH<sub>3</sub>SO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>(CH<sub>3</sub>SO<sub>3</sub>H)<sub>2</sub> handelt es sich erkennbar um kein phasenreines Zn<sub>3</sub>O(SO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>. Die Verunreinigung konnte jedoch nicht identifiziert werden.



Abbildung 92: Pulverdiffraktogramm der Zersetzung von Zn(CH<sub>3</sub>SO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>(CH<sub>3</sub>SO<sub>3</sub>H)<sub>2</sub> bei 500°C im Vergleich mit der Simulation aus Literaturdaten [89] von Zn<sub>3</sub>O(SO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> nach Verfeinerung der Gitterkonstanten

#### 3.11.3.3 Pulverdiffraktometrische Untersuchung des Rückstandes der thermischen Analyse von Zn(CH<sub>3</sub>SO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>(CH<sub>3</sub>SO<sub>3</sub>H)<sub>2</sub>

Das Zersetzungsprodukt von Zn(CH<sub>3</sub>SO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>(CH<sub>3</sub>SO<sub>3</sub>H)<sub>2</sub> wurde über ein Pulverdiffraktogramm identifiziert. Hierbei handelt es sich um eine Mischung aus ZnS (Wurtzit) und ZnO (Zinkit). Für ZnS ergab sich a = 382,79(18) pm, c = 626,8(5) pm und V = 79,54(10) Å<sup>3</sup>. Die Gitterkonstantenverfeinerung für ZnO a = 325,55(3) pm, c = 521,56(3) pm mit V = 47,870(9) Å<sup>3</sup>. In Abbildung 93 ist das Ergebnis im Vergleich mit der Simulation abgebildet. In Tabelle 69 (ZnS) bzw. Tabelle 70 (ZnO) im Anhang sind die Ergebnisse der Verfeinerung aufgeführt.



Abbildung 93: Pulverdiffraktogramm des Zersetzungsrückstandes von Zn(CH<sub>3</sub>SO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>(CH<sub>3</sub>SO<sub>3</sub>H)<sub>2</sub> im Vergleich mit Literaturdaten [90, 91] nach Verfeinerung der Gitterkonstanten

## 3.11.3.4 Pulverdiffraktometrische Untersuchung des Intermediates der thermischen Zersetzung von Co(CH<sub>3</sub>SO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>(CH<sub>3</sub>SO<sub>3</sub>H)<sub>2</sub> bei 350°C

Das Intermediat der thermischen Zersetzung bei 350°C wurde mit einem Pulverdiffraktogramm als Co(CH<sub>3</sub>SO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> identifiziert. Eine Gitterkonstantenverfeinerung von 48 Reflexen ergab für Co(CH<sub>3</sub>SO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> eine C-zentrierte monokline Elementarzelle mit a = 960,76(15) pm, b = 871,29(11) pm, c = 944,01(13) pm und  $\beta = 117,518(12)^{\circ}$  und V = 700,83(12) Å<sup>3</sup> (vgl. Tabelle 71 im Anhang). Das Pulverdiffraktogramm wurde mit verfeinerten Gitterkonstanten aus Einkristallstrukturdaten simuliert und den experimentellen Daten gegenübergestellt (vgl. Abbildung 94). Die zur Simulation benötigten Lageparameter wurden aus dem *cif*-file von Fe(CH<sub>3</sub>SO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> [92] verwendet zu dem diese Verbindung isotyp kristallisiert.



Abbildung 94: Pulverdiffraktogramm von Co(CH<sub>3</sub>SO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> im Vergleich mit Einkristallstrukturdaten von Fe(CH<sub>3</sub>SO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> [92] nach Verfeinerung der Gitterkonstanten

# 3.11.3.5 Pulverdiffraktometrische Untersuchung des Rückstandes der thermischen Analyse von Co(CH<sub>3</sub>SO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>(CH<sub>3</sub>SO<sub>3</sub>H)<sub>2</sub>

Der Zersetzungsrückstand der Thermolyse von Co(CH<sub>3</sub>SO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>(CH<sub>3</sub>SO<sub>3</sub>H)<sub>2</sub> wurde durch ein Pulverdiffraktogramm als Co<sub>9</sub>S<sub>8</sub> identifiziert. Eine Verfeinerung der Gitterkonstanten ergab: a = 993,4(3) pm und V = 980,3(4) Å<sup>3</sup> im kubischen Kristallsystem (siehe Tabelle 72 im Anhang). Das Diffraktogramm wurde erneut simuliert und ist in Abbildung 95 gegen die experimentellen Befunde aufgetragen.



Abbildung 95: Pulverdiffraktogramm des Zersetzungsrückstandes von Co(CH<sub>3</sub>SO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>(CH<sub>3</sub>SO<sub>3</sub>H)<sub>2</sub> im Vergleich mit Co<sub>9</sub>S<sub>8</sub> [93] nach Verfeinerung der Gitterkonstanten

# 3.11.3.6 DSC/TG-Untersuchungen von Co(CH $_3$ SO $_3$ )<sub>2</sub>(CH $_3$ SO $_3$ H)<sub>2</sub> im Sauerstoff-strom

Nach Waschen mit Ethylacetat und Trocknung in der Stickstoff-Handschuh-Box von Co(CH<sub>3</sub>SO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>(CH<sub>3</sub>SO<sub>3</sub>H)<sub>2</sub> wurden 25,4 mg Probensubstanz in einen Korundtiegel eingewogen und im DSC/TG-Gerät bei einem Sauerstoffstrom von 60 ml/min und einer Heizrate von 10 °C/min untersucht. In Abbildung 96 ist das DSC/TG-Diagramm dargestellt und in Tabelle 45 finden sich die Daten des thermischen Abbaus.

| Stufe | T <sub>Beginn</sub> /°C | T <sub>Ende</sub> /°C | $\Delta m_{exp.}$ /% | $\Delta m_{calc.}$ /% | Abbauprodukt                                      |
|-------|-------------------------|-----------------------|----------------------|-----------------------|---|
| I     | 160                     | 291                   | 43,5                 | 43,6                  | Co(CH <sub>3</sub> SO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> |
| II    | 432                     | 464                   | 76,2                 | 83,2                  | CoO   |
|       | 733                     | 860                   | 82,3                 | 82,0                  | Co <sub>3</sub> O <sub>4</sub>                    |
| IV    | 943                     | 970                   | 83,5                 | 83,2                  | $CoO + Co_3O_4$                                   |
| Σ     |                         |                       | 83,5                 | 83,2                  | $CoO + (Co_3O_4)$                                 |

Tabelle 45: Daten zum thermischen Abbau von Co(CH<sub>3</sub>SO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>(CH<sub>3</sub>SO<sub>3</sub>H)<sub>2</sub> im Sauerstoffstrom



Abbildung 96: DSC/TG-Diagramm von Co(CH<sub>3</sub>SO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>(CH<sub>3</sub>SO<sub>3</sub>H)<sub>2</sub> im Sauerstoffstrom

Der thermische Abbau von Co(CH<sub>3</sub>SO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>(CH<sub>3</sub>SO<sub>3</sub>H)<sub>2</sub> im Sauerstoffstrom verläuft bis 432°C analog zur Zersetzung im Stickstoffstrom. Im ersten Schritt, der bei einer Temperatur von 291°C abgeschlossen ist, bildet sich die adduktfreie Verbindung Co(CH<sub>3</sub>SO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>. Im zweiten, stark exothermen Abbauschritt, der bei 464 °C abgeschlossen ist, bildet sich eine Cobaltoxidphase, bei der es sich wahrscheinlich um CoO handelt. Nach einer Massenzunahme von ca. 6% bildet sich im Sauerstoffstrom Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>, welches sich ab 943°C unter Ausbildung von CoO wieder zersetzt. Im Endprodukt des thermischen Abbaus lässt sich eine Mischung von CoO und Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> feststellen. Die thermische Zersetzung des Co(CH<sub>3</sub>SO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> und damit einhergehender Bildung verschiedener Cobaltoxide ist mit folgenden Formeln zu beschreiben:

| $6 \text{ CoO} + \text{O}_2 \rightarrow 2 \text{ Co}_3\text{O}_4$ | Bei Temperaturen von 400-500°C [94] |
|---|-------------------------------------|
| $2 \text{ Co}_3\text{O}_4 \rightarrow 6 \text{ CoO} + \text{O}_2$ | Bei Temperaturen größer 900°C [94]  |

Im Vergleich mit der DSC/TG im Stickstoffstrom von  $Co(CH_3SO_3)_2(CH_3SO_3H)_2$  ist hier ebenso ein endothermes Signal in der DSC-Kurve bei T =  $120^{\circ}C$  zu erkennen, mit welchem kein Masseverlust einhergeht. Analog ist hier also zu vermuten, dass es sich um eine Phasenumwandlung in die trikline Phase des  $Cd(CH_3SO_3)_2(CH_3SO_3H)_2$  oder um den Schmelzpunkt der Verbindung handelt.

## 3.11.3.7 Pulverdiffraktometrische Untersuchung des Rückstandes der thermischen Analyse von Co(CH<sub>3</sub>SO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>(CH<sub>3</sub>SO<sub>3</sub>H)<sub>2</sub> im Sauerstoffstrom

Das Gemisch der thermischen Zersetzung von Co(CH<sub>3</sub>SO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>(CH<sub>3</sub>SO<sub>3</sub>H)<sub>2</sub> im Sauerstoffstrom wurde mit einem Pulverdiffraktogramm als CoO und Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> identifiziert. Für CoO ergab sich eine Gitterkonstante a = 426,2(3) pm und ein Volumen von 77,40(9) Å<sup>3</sup> im kubischen Kristallsystem. Für Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> beträgt a = 808,90(7) pm mit V = 529,28(8) Å<sup>3</sup>. In Abbildung 97 sind beide simulierten Diffraktogramme nach Gitterkonstantenverfeinerung gegen die experimentellen Befunde aufgetragen. In Tabelle 73 (CoO) und Tabelle 74 (Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>) im Anhang sind die Ergebnisse der Verfeinerung aufgelistet. Neben den zugeordneten Reflexen sind keine weiteren Verunreinigungen in den Diffraktogrammen zu erkennen.



Abbildung 97: Pulverdiffraktogramm des Zersetzungsrückstands von Co(CH<sub>3</sub>SO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>(CH<sub>3</sub>SO<sub>3</sub>H)<sub>2</sub> im Sauerstoffstrom im Vergleich mit Literaturdaten [95, 96] nach Verfeinerung der Gitterkonstanten

## 3.12 Das Nickelmethansulfonat-Methansulfonsäureaddukt Ni(CH<sub>3</sub>SO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>(CH<sub>3</sub>SO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>

### 3.12.1 Kristallstruktur von Ni(CH<sub>3</sub>SO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>(CH<sub>3</sub>SO<sub>3</sub>H)<sub>2</sub>

 $Ni(CH_3SO_3)_2(CH_3SO_3H)_2$  kristallisiert in der zentrosymmetrischen Raumgruppe *Pccn* im orthorhombischen Kristallsystem mit vier Formeleinheiten pro Elementarzelle. In Tabelle 46 sind die wichtigsten Daten aufgeführt. Es kristallisiert isotyp zu Co(CH\_3SO\_3)\_2(CH\_3SO\_3H)\_2 und konnte über die Messung eines mikrokristallinem Pulvers nachgewiesen werden.

| Kristallsystem  | orthorhombisch           |
|-----------------|--------------------------|
| Raumgruppe      | <i>Pccn</i> (Nr. 56)     |
| Gitterparameter | <i>a</i> = 1068,7(3) pm  |
|                 | <i>b</i> = 1284,8(3) pm  |
|                 | <i>c</i> = 1041,8(3) pm  |
| Z               | 4                        |
| Zellvolumen     | 1430,4(9) Å <sup>3</sup> |

Tabelle 46: Kristallographische Daten von Ni(CH<sub>3</sub>SO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>(CH<sub>3</sub>SO<sub>3</sub>H)<sub>2</sub>

# 3.12.2 Pulverdiffraktometrische Untersuchung von Ni(CH<sub>3</sub>SO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>- (CH<sub>3</sub>SO<sub>3</sub>H)<sub>2</sub>

Ein Pulverdiffraktogramm der Substanz wurde in Debye-Scherrer Geometrie aufgenommen um die Probe zu identifizieren. Aus dem gemessenen Intensitäten wurden 21 Reflexe ausgewählt eine Gitterkonstantenverfeinerung durchgeführt. Diese lieferte und  $a = 1068,7(3) \text{ pm}, b = 1284,8(3) \text{ pm}, c = 1041,8(3) \text{ pm} \text{ und } V = 1430,4(9) \text{ }^{3} \text{ in der}$ Raumgruppe Pccn. Das Pulverdiffraktogramm wurde erneut simuliert und gegen die experimentellen Ergebnisse aufgetragen (siehe Abbildung 98). Tabelle 75 im Anhang beinhaltet die Daten der Verfeinerung. Die zur Simulation benötigten Lageparameter wurden aus dem cif-File von Co(CH<sub>3</sub>SO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>(CH<sub>3</sub>SO<sub>3</sub>H)<sub>2</sub> verwendet. Der Reflex bei 17,928° 20 (gekennzeichnet durch eine Raute) konnte nicht zugeordnet werden. Dieser könnte ein Hinweis auf eine weitere Phase oder ein Artefakt der Messung sein, was jedoch nicht vollständig geklärt werden konnte.



Abbildung 98: Pulverdiffraktogramm von Ni(CH $_3$ SO $_3$ )<sub>2</sub>(CH $_3$ SO $_3$ H)<sub>2</sub> im Vergleich mit Einkristallstrukturdaten von Co(CH $_3$ SO $_3$ )<sub>2</sub>(CH $_3$ SO $_3$ H)<sub>2</sub> nach Verfeinerung der Gitterkonstanten

## 3.13 Das Cobaltmethansulfonat-Methansulfonsäureaddukt Co<sub>3</sub>(CH<sub>3</sub>SO<sub>3</sub>)<sub>6</sub>(CH<sub>3</sub>SO<sub>3</sub>H)<sub>2</sub>

### 3.13.1 Kristallstruktur von Co<sub>3</sub>(CH<sub>3</sub>SO<sub>3</sub>)<sub>6</sub>(CH<sub>3</sub>SO<sub>3</sub>H)<sub>2</sub>

 $Co_3(CH_3SO_3)_6(CH_3SO_3H)_2$  kristallisiert in der zentrosymmetrischen Raumgruppe *P*-1 im triklinen Kristallsystem mit einer Formeleinheit pro Elementarzelle. Die wichtigsten kristallographischen Daten von  $Co_3(CH_3SO_3)_6(CH_3SO_3H)_2$  sind in Tabelle 47 zusammengefasst.

| Kristallsystem  | triklin  | <i>R</i> 1; <i>wR</i> 2 ( <i>I</i> <sub>0</sub> >2σ( <i>I</i> <sub>0</sub> )): | 0,0386; 0,0836           |
|-----------------|--|--|--------------------------|
| Raumgruppe      | <i>P</i> -1 (Nr.2)                                   | R1; wR2 (alle Daten):  | 0,0766; 0,0895           |
| Gitterparameter | <i>a</i> = 797,6(1) pm <i>α</i> = 89,39(2)°          | Restelektronendichte:  | -0,429 e <sup>-</sup> /ų |
|                 | $b = 954,1(1) \text{ pm } \beta = 87,51(2)^{\circ}$  |  | 0,685 e⁻/ų               |
|                 | $c = 1039,7(2) \text{ pm } \gamma = 67,2(2)^{\circ}$ |  |                          |
| Z               | 1  | CCDC-Nr.:  | 864480                   |
| Zellvolumen     | 728,6(2) Å <sup>3</sup>                              |  |                          |

Tabelle 47: Kristallographische Daten von Co<sub>3</sub>(CH<sub>3</sub>SO<sub>3</sub>)<sub>6</sub>(CH<sub>3</sub>SO<sub>3</sub>H)<sub>2</sub>

In der Kristallstruktur von  $Co_3(CH_3SO_3)_6(CH_3SO_3H)_2$  liegen zwei kristallographisch unterschiedliche  $Co^{2+}$ -Ionen vor (siehe Abbildung 99). Das  $Co^{2+}$ -Ion Co1 liegt auf der inversionssymmetrischen Wyckoff-Lage 1*c*, während das  $Co^{2+}$ -Ion Co2 die allgemeine Wyckoff-Lage 2*i* besetzt. Beide Co-Atome bilden [CoO<sub>6</sub>]-Oktaeder aus. In der Struktur wird Co1 sechsmal einzähnig von  $CH_3SO_3^-$ -Ionen angegriffen. Der Abstand Co-O liegt hier im Bereich von 206,3(4) pm bis 213,7(3) pm. Co2 wird fünffach einzähnig von  $CH_3SO_3^-$ -Ionen und einmal von einem  $CH_3SO_3H$ -Molekül, erkennbar am verlängerten Abstand von Co2-O32, koordiniert. Die Abstände Co2-O reichen von 206,7(3) pm bis 214,3(3) pm. In Tabelle 48 sind alle interatomaren Abstände Co-O aufgelistet welche sich im bekannten Bereich von 204,04(12) pm bis 217,02(17) pm für CoSO<sub>4</sub>(H<sub>2</sub>O) befinden [88].

Tabelle 48: Interatomare Abstände Co-O in Co<sub>3</sub>(CH<sub>3</sub>SO<sub>3</sub>)<sub>6</sub>(CH<sub>3</sub>SO<sub>3</sub>H)<sub>2</sub>

| Abstär    | ide Co-O    | Abstände  | Co-O        |
|-----------|-------------|-----------|-------------|
| Co1 – O12 | 213,7(3) pm | Co2 – O11 | 206,7(3) pm |
| Co1 – O22 | 210,9(3) pm | Co2 – O13 | 209,9(3) pm |
| Co1 – O42 | 206,3(4) pm | Co2 – O21 | 207,9(3) pm |
|           |             | Co2 – O32 | 214,3(3) pm |
|           |             | Co2 – O41 | 208,7(3) pm |
|           |             | Co2 – O43 | 207,5(3) pm |



Abbildung 99: Umgebung des Co<sup>2+</sup>-Ions Co1 (links) und des Co2 (rechts) in der Kristallstruktur von Co<sub>3</sub>(CH<sub>3</sub>SO<sub>3</sub>)<sub>6</sub>(CH<sub>3</sub>SO<sub>3</sub>H)<sub>2</sub>

Die drei in der Struktur vorliegenden  $CH_3SO_3^-$ -Ionen, gekennzeichnet durch die Schwefelatome S1, S2 und S4 verbrücken auf unterschiedliche Art und Weise die einzelnen  $Co^{2+}$ -Ionen. Die  $CH_3SO_3^-$ -Ionen S1 und S4 verknüpfen zwei Co2 und ein Co1-Atom über einen einzähnigen Angriff miteinander, wohingegen das  $CH_3SO_3^-$ -Ion S2, jeweils ein Co1und Co2-Atom über einen einzähnigen Angriff verbrückt. Die Verknüpfung aller  $CH_3SO_3^-$ -Ionen ist in Abbildung 100 gezeigt.



Abbildung 100: Umgebung der  $CH_3SO_3$ <sup>-</sup>-Ionen S1 (links), S2 (mitte) und S4 (rechts) in der Struktur von  $Co_3(CH_3SO_3)_6(CH_3SO_3H)_2$ 

Auch in dieser Struktur konnte ein CH<sub>3</sub>SO<sub>3</sub>H-Molekül anhand der vorliegenden Bindungslängen S-O zugeordnet werden. Dieses ist einzähnig an Co2 koordiniert (siehe Abbildung 101). Alle Bindungslängen S-O sind in Tabelle 49 zu finden.



Abbildung 101: Umgebung des CH<sub>3</sub>SO<sub>3</sub>H-Moleküls S3 in der Struktur von Co<sub>3</sub>(CH<sub>3</sub>SO<sub>3</sub>)<sub>6</sub>(CH<sub>3</sub>SO<sub>3</sub>H)<sub>2</sub>

Tabelle 49: Abstände S-O der  $CH_3SO_3^-$ -Ionen S1, S2, S4 und des  $CH_3SO_3H$ -Moleküls S3 in der Struktur von  $Co_3(CH_3SO_3)_6(CH_3SO_3H)_2$ 

| Interato | omarer   | Interat | omarer   | Interato | omarer   | Interat | omarer   |
|----------|----------|---------|----------|----------|----------|---------|----------|
| Abstar   | nd /pm   | Absta   | nd /pm   | Abstar   | nd /pm   | Absta   | nd /pm   |
| S1 - O11 | 145,8(3) | S1 - C1 | 174,7(5) | S3 - O31 | 142,5(4) | S3 - C3 | 175,3(6) |
| S1 - O12 | 144,9(3) |         |          | S3 - O32 | 144,2(4) |         |          |
| S1 - O13 | 145,8(3) |         |          | S3 - O33 | 152,8(4) |         |          |
| S2 - O21 | 145,1(4) | S2 - C2 | 174,7(5) | S4 - O41 | 145,0(3) | S4 - C4 | 175,8(5) |
| S2 - O22 | 145,3(3) |         |          | S4 - O42 | 144,9(4) |         |          |
| S2 - O23 | 146,1(3) |         |          | S4 - O43 | 144,8(4) |         |          |

In Tabelle 49 ist der elongierte Abstand S3-O33 deutlich zu erkennen. Dies spricht für eine statt eines Oxids an dieser Position gebundene Hydroxidgruppe und damit für ein CH<sub>3</sub>SO<sub>3</sub>H-Molekül. Es ergibt sich somit eine Schichtenstruktur, deren Schichten in der kristallographischen *ab*-Ebene liegen und sich entlang der kristallographischen *c*-Achse stapeln (siehe Abbildung 102). Blaue Tetraeder stellen die CH<sub>3</sub>SO<sub>3</sub>H-Moleküle, gelbe die CH<sub>3</sub>SO<sub>3</sub><sup>-</sup>-Ionen dar. Das Co1-Atom ist durch einen roten Oktaeder, Co2 durch einen orangenen dargestellt.



Abbildung 102: Projektion der Kristallstruktur von Co<sub>3</sub>(CH<sub>3</sub>SO<sub>3</sub>)<sub>6</sub>(CH<sub>3</sub>SO<sub>3</sub>H)<sub>2</sub> auf die (100)-Ebene Die Schichten werden durch Wasserstoffbrücken zusammengehalten. Die Parameter dieser Wasserstoffbrücken sind in Tabelle 50 zu finden und können so nach Jeffrey den starken Wasserstoffbrücken zugeordnet werden [86].

#### Tabelle 50: Parameter der H-Brücken in Co<sub>3</sub>(CH<sub>3</sub>SO<sub>3</sub>)<sub>6</sub>(CH<sub>3</sub>SO<sub>3</sub>H)<sub>2</sub>

| D-H    | d(D-H) /pm | d(H…A) /pm | <dha th="" °<=""><th>d(D…A) /pm</th><th>А</th></dha> | d(D…A) /pm | А   |
|--------|------------|------------|--|------------|-----|
| O33-H1 | 84,0       | 172,9      | 176,69   | 256,8      | O23 |

Die Schichtenstruktur lässt sich über eine Niggli-Formel beschreiben, die die unterschiedliche Umgebung von Co1 und Co2 berücksichtigt. Sie lautet:  ${}^{2}_{\infty}$ {[Co(CH<sub>3</sub>SO<sub>3</sub>)<sub>4/3</sub>(CH<sub>3</sub>SO<sub>3</sub>)<sub>2/2</sub>][Co(CH<sub>3</sub>SO<sub>3</sub>H)<sub>1/1</sub>(CH<sub>3</sub>SO<sub>3</sub>)<sub>4/3</sub>(CH<sub>3</sub>SO<sub>3</sub>)<sub>1/2</sub>]<sub>2</sub>}.

Für die Synthese von Co(CH<sub>3</sub>SO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>(CH<sub>3</sub>SO<sub>3</sub>H)<sub>2</sub> und Co<sub>3</sub>(CH<sub>3</sub>SO<sub>3</sub>)<sub>6</sub>(CH<sub>3</sub>SO<sub>3</sub>H)<sub>2</sub> wurden die aleichen Edukte verwendet, jedoch sind die Produkte unterschiedlich. Mit  $Co(CH_3SO_3)_2(CH_3SO_3H)_2$  liegt formal ein Methansulfonsäure-reicheres Produkt als Co<sub>3</sub>(CH<sub>3</sub>SO<sub>3</sub>)<sub>6</sub>(CH<sub>3</sub>SO<sub>3</sub>H)<sub>2</sub> vor. Der Grund hierfür könnte in der Ausgangszusammensetzung der Reaktionsmischung liegen. Für die Synthese von Co(CH<sub>3</sub>SO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>(CH<sub>3</sub>SO<sub>3</sub>H)<sub>2</sub> wurde die halbe Menge Metall bei gleicher Menge CH<sub>3</sub>SO<sub>3</sub>H eingesetzt. Das bedeutet, das über das eingestellte Verhältnis Metall zu Säure, die Produktzusammensetzung gesteuert werden kann. Es sollte zudem noch untersucht werden, ob die maximale Temperatur der Synthese ebenso einen Einfluss auf das gebildete Produkt hat.

#### 4. Zusammenfassung

Im Rahmen dieser Dissertation konnten eine Vielzahl an neuen Nitrosyliumnitratometallaten und Methansulfonaten dargestellt und charakterisiert werden.

Mit dem  $(NO)_2[Pt(NO_3)_6]$  wurde erstmals ein komplexes Nitrat des Platin(IV) synthetisiert und über Röntgenstrukturanalyse charakterisiert. Zentrales Motiv dieser Verbindung ist die oktaedrische Koordination des vierwertigen Platinions die durch sechs einzähnig angreifende  $NO_3^-$ -Ionen realisiert wird (vgl. Abbildung 103). Als Gegenionen fungieren  $NO^+$ -Ionen, die in der Struktur vorliegen.



Abbildung 103: Oktaedrische Koordination des zentralen Pt<sup>4+</sup>-Ions (links), Projektion der Kristallstruktur von (NO)<sub>2</sub>[Pt(NO<sub>3</sub>)<sub>6</sub>] auf die (101)-Ebene (Mitte) und kristallographische Daten der Verbindung (rechts)

Über thermische Analysemethoden (siehe. Abbildung 104) konnte die Zersetzung der Verbindung trotz ihrer Instabilität untersucht werden. Hierbei ergab sich, dass die Verbindung über das Intermediat PtO<sub>2</sub>, bei moderaten Temperaturen von 550°C zu elementarem Platin abgebaut wird.



Abbildung 104: DTA/TG-Diagramm von (NO)<sub>2</sub>[Pt(NO<sub>3</sub>)<sub>6</sub>]

Das Nitrat (NO)<sub>6</sub>[Ni<sub>4</sub>(NO<sub>3</sub>)<sub>12</sub>](NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>·HNO<sub>3</sub> ist das erste eindimensionale Nitrosyliumnitratometallat und zeichnet sich durch eine reichhaltige Strukturchemie aus. Hier hervorzuheben ist die Ausbildung von [NiO<sub>6</sub>]-Oktaedern, die über Kantenverknüpfung zu Dimeren das hervorstechendste Strukturmotiv dieser Verbindung bilden (vgl. Abbildung 105). Diese werden weiter über Nitratgruppen zu Oktaederdoppelsträngen verknüpft von denen zwei kristallographisch unterschieden werden können (vgl. Abbildung 106). Vervollständigt wird die Struktur durch nicht koordinierende NO<sub>3</sub><sup>-</sup>-Ionen, ein HNO<sub>3</sub>-Molekül und NO<sup>+</sup>-Hanteln die sich zwischen die gebildeten "Zick-Zack" Ketten einlagern.



Abbildung 105:  $[Ni_2O_{10}]$ -Oktaederdoppel mit  $NO_3^-$ -Umgebung in der Kristallstruktur von  $(NO)_6[Ni_4(NO_3)_{12}](NO_3)_2$ ·HNO<sub>3</sub>



Abbildung 106: Oktaederdoppelstrangmotiv (links) und Projektion der Elementarzelle (rechts) in der Struktur von (NO)<sub>6</sub>[Ni<sub>4</sub>(NO<sub>3</sub>)<sub>12</sub>](NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>·HNO<sub>3</sub>

Im Bereich der Methansulfonate und Methansulfonat-Methansulfonsäureaddukte konnten mehrere Verbindungen dargestellt werden. Zur besseren Übersichtlichkeit sind diese in Tabelle 51 zusammengefasst.

| Verbindung   | Niggli-Formel   |
|--|---|
| Cd(CH <sub>3</sub> SO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>  | <sup>3</sup> <sub>∞</sub> {Cd(CH <sub>3</sub> SO <sub>3</sub> ) <sub>6/3</sub> }  |
| $Pb(CH_3SO_3)_2$   | $^{2}$ (M(CHSO) (CHSO) ) mit M - Pb Ha  |
| $Hg(CH_3SO_3)_2$   | $\infty$ {IN(CH3SO3)2/2(CH3SO3)4/4} THE IN = FD, FIG  |
| Sn(CH <sub>3</sub> SO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>  | <sup>3</sup> <sub>∞</sub> {Sn(CH <sub>3</sub> SO <sub>3</sub> ) <sub>4/2</sub> }  |
| Cd(CH <sub>3</sub> SO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> (CH <sub>3</sub> SO <sub>3</sub> H) <sub>2</sub> | <sup>1</sup> ∞{Cd(CH <sub>3</sub> SO <sub>3</sub> ) <sub>4/2</sub> (CH <sub>3</sub> SO <sub>3</sub> H) <sub>2/1</sub> }                   |
| $Zn(CH_3SO_3)_2(CH_3SO_3H)_2$  |   |
| $Co(CH_3SO_3)_2(CH_3SO_3H)_2$  | $^{1}_{\sim}$ {M(CH <sub>3</sub> SO <sub>3</sub> ) <sub>4/2</sub> (CH <sub>3</sub> SO <sub>3</sub> H) <sub>2/1</sub> } mit M = Zn, Co, Ni |
| $Ni(CH_3SO_3)_2(CH_3SO_3H)_2$  |   |
|  | <sup>2</sup> <sub>∞</sub> {[Co(CH <sub>3</sub> SO <sub>3</sub> ) <sub>4/3</sub> (CH <sub>3</sub> SO <sub>3</sub> ) <sub>2/2</sub> ]-      |
| $CO_3(CH_3SO_3)_6(CH_3SO_3H)_2$  | $[Co(CH_3SO_3H)_{1/1}(CH_3SO_3)_{4/3}(CH_3SO_3)_{1/2}]_2\}.$  |

 $Cd(CH_3SO_3)_2$  wurde aus der Reaktion von Cadmiumpulver mit wasserfreier  $CH_3SO_3H$  gewonnen. Das oktaedrisch umgebene  $Cd^{2+}$ -Ion wird in alle drei Dimensionen über einen dreifachen einzähnigen Angriff von  $CH_3SO_3^-$ -Ionen verknüpft. Abbildung 107 zeigt eine Projektion der Struktur entlang der kristallographischen *b*-Achse.



Abbildung 107: Projektion der Elementarzelle auf die (010)-Ebene (links) und kristallographische Daten (rechts) von Cd(CH<sub>3</sub>SO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>

Mit Pb(CH<sub>3</sub>SO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> und Hg(CH<sub>3</sub>SO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> wurden zwei isotype Verbindungen dargestellt, welche Schichten ausbilden und durch die Verknüpfung über CH<sub>3</sub>SO<sub>3</sub><sup>-</sup>-Ionen zustande kommen. Die Schichten werden entlang [001] in einer *AB*-Schichtfolge gestapelt (siehe Abbildung 108).



Abbildung 108: Schichtenfolge in  $M(CH_3SO_3)_2$  mit M =Pb, Hg; Projektion der Struktur auf die (010)-Ebene Mit Sn(CH<sub>3</sub>SO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> ist eine Verbindung erhalten worden, deren Merkmal eine "nicht abgeschlossene" Umgebung um das zweiwertige Zinn ist (siehe Abbildung 109). Diese wird durch das freie Elektronenpaar verursacht, was durch weitere ergänzende Methoden, wie Mößbauer-Spektroskopie (*Pöttgen*, Universität Münster) und theoretische Analysen (*Klüner*, Universität Oldenburg) bewiesen werden konnte.



Abbildung 109: [4+2]-Koordination des Sn<sup>2+</sup>-lons in der Kristallstruktur (links) und kristallographische Daten (rechts) von Sn(CH<sub>3</sub>SO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>

Die Methansulfonate wurden nicht nur strukturell charakterisiert, sondern auch thermoanalytisch untersucht (siehe Abbildung 110).



Abbildung 110: Thermischer Abbau der Methansulfonate M(CH<sub>3</sub>SO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> mit M = Cd, Hg, Pb, Sn

Der thermische Abbau des Cd(CH<sub>3</sub>SO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> verläuft über die Zersetzung der Verbindung und Ausbildung von CdS, welches vollständig über den Stickstoffstrom ausgetragen wurde. Das thermische Verhalten von Pb(CH<sub>3</sub>SO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> wurde ebenso experimentell als einstufiger Prozess bestimmt. Die intermediär auftretende Stufe konnte auch hier als PbS identifiziert werden. Die Zersetzung des Sn(CH<sub>3</sub>SO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> verläuft über eine Stufe, der Bildung von SnO<sub>2</sub>. Dieses wird durch den oxidativen Abbau der Verbindung gebildet. Die thermische Zersetzung von Hg(CH<sub>3</sub>SO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> erfolgt wahrscheinlich über elementares Quecksilber als Zwischenstufe. Es konnten hier keinerlei Intermediate noch der Rückstand isoliert werden, da das Quecksilber über den Stickstoffstrom ausgetragen wurde.

Neben Methansulfonaten der Art  $M(CH_3SO_3)_2$  mit M = Cd, Hg, Pb, Sn konnten auch Verbindungen des Typs  $M(CH_3SO_3)_2(CH_3SO_3H)_2$  mit M = Cd, Zn, Co, Ni sowie  $Co_3(CH_3SO_3)_6(CH_3SO_3H)_2$  synthetisiert und charakterisiert werden (siehe Abbildung 111 und Tabelle 52).

| $Cd(CH_3SO_3)_2(CH_3SO_3H)_2$                       | $Zn(CH_3SO_3)_2(CH_3SO_3H)_2$ | $Co(CH_3SO_3)_2(CH_3SO_3H)_2$ |
|---|-------------------------------|-------------------------------|
| <i>P</i> -1 (Nr. 2)                                 | <i>Pccn</i> (Nr. 56)          | <i>Pccn</i> (Nr. 56)          |
| <i>a</i> = 847,79(9) pm <i>α</i> = 89,53(1)°        | <i>a</i> = 1066,69(4) pm      | <i>a</i> = 1070,9(2) pm       |
| $b = 849,2(1) \text{ pm } \beta = 86,23(1)^{\circ}$ | <i>b</i> = 1283,87(5) pm      | <i>b</i> = 1286,4(2) pm       |
| <i>c</i> = 1068,1(1) pm γ = 79,88(1)°               | <i>c</i> = 1043,20(4) pm      | <i>c</i> = 1049,1(1) pm       |

|  | Tabelle 52: Kristallographische Daten von | $M(CH_3SO_3)_2(CH_3SO_3H)_2$ mit M = Cd, Zn, Cc |
|--|---|---|
|--|---|---|


Abbildung 111: Kristallstrukturen von M(CH<sub>3</sub>SO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>(CH<sub>3</sub>SO<sub>3</sub>H)<sub>2</sub> mit M = Cd (links), Zn und Co (rechts)

Diesen Verbindungen ist dasselbe Strukturmotiv, die Ausbreitung von Ketten entlang der kristallographischen c-Achse gemäß der Niggli-Formel  ${}^{1}_{\omega}$ {M(CH<sub>3</sub>SO<sub>3</sub>)<sub>4/2</sub>(CH<sub>3</sub>SO<sub>3</sub>H)<sub>2/1</sub>}, gemein. Für M = Zn und Co liegt eine Fehlordnung der die Stränge verknüpfenden CH<sub>3</sub>SO<sub>3</sub><sup>-</sup>vor, wohingegen in lonen über zwei Positionen der triklinen Struktur von Fehlordnung  $Cd(CH_3SO_3)_2(CH_3SO_3H)_2$ diese nicht vorhanden ist. Die zu Co(CH<sub>3</sub>SO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>(CH<sub>3</sub>SO<sub>3</sub>H)<sub>2</sub> isotype Verbindung von Ni(CH<sub>3</sub>SO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>(CH<sub>3</sub>SO<sub>3</sub>H)<sub>2</sub> konnte über Pulverdiffraktometrie aufgeklärt werden. In allen Strukturen tragen Wasserstoffbrückenbindungen zur Stabilität der Verbindung bei (Parameter siehe Tabelle 53). Sie sind nach Jeffrey als mittelstark bis stark einzuordnen [86].

| D-H     | d(D-H)<br>/pm | d(H…A)<br>/pm | <dha<br>/°</dha<br> | d(D…A)<br>/pm | А   | Metall |
|---------|---------------|---------------|---------------------|---------------|-----|--------|
| O22-H22 | 75,4          | 187,5         | 164,10              | 260,09        | 012 | Cd     |
| O42-H42 | 81,9          | 176,9         | 164,72              | 256,9         | O33 | Cu     |
| O12-H12 | 84,0          | 173,8         | 165,89              | 256,1         | O23 | Zn     |
| O12-H12 | 64,5          | 195,4         | 170,57              | 259,2         | O23 | Со     |

Tabelle 53: Parameter der Wasserstoffbrückenbindungen in M(CH<sub>3</sub>SO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>(CH<sub>3</sub>SO<sub>3</sub>H)<sub>2</sub> mit M = Cd, Zn, Co

Das thermische Verhalten dieser Verbindungen wurde ebenfalls untersucht (siehe Abbildung 112). Alle Verbindungen zersetzen sich über das intermediär gebildete  $M(CH_3SO_3)_2$ , welches im Fall des M = Co isoliert und über Pulverdiffraktometrie als isotyp zu Fe(CH<sub>3</sub>SO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> nachgewiesen wurde [92].



Abbildung 112: Thermisches Verhalten von  $M(CH_3SO_3)_2(CH_3SO_3H)_2$  mit M = Cd, Co, Zn im Vergleich

Von dort an verläuft die Zersetzung von  $Cd(CH_3SO_3)_2(CH_3SO_3H)_2$  zu CdS, welches Apparatur Stickstoffstrom vollständig aus der über den ausgetragen wird. Zn(CH<sub>3</sub>SO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>(CH<sub>3</sub>SO<sub>3</sub>H)<sub>2</sub> bildet intermediär Zn(CH<sub>3</sub>SO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>, welches über das Oxid-Sulfat Zn<sub>3</sub>O(SO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> zu einem Gemisch aus ZnS in der Modifikation des Wurtzits und ZnO abgebaut wird. Die Zersetzung des Co(CH<sub>3</sub>SO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>(CH<sub>3</sub>SO<sub>3</sub>H)<sub>2</sub> wurde nicht nur im Stickstoffstrom sondern auch im Sauerstoffstrom untersucht. Beide verlaufen im ersten Schritt über die Desolvatisierung und Bildung von Co(CH<sub>3</sub>SO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>. Im Stickstoffstrom ergibt sich als Rückstand Co<sub>9</sub>S<sub>8</sub>. Wird jedoch der thermische Abbau im Sauerstoffstrom durchgeführt, so kommt es intermediär zur Bildung von CoO welches bei Temperaturen zwischen 400 und 500°C [94] zu Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> reagiert. Dieses zersetzt sich wiederum bei Temperaturen >900°C unter Bildung von CoO [94]. Die erhaltene Struktur von Co<sub>3</sub>(CH<sub>3</sub>SO<sub>3</sub>)<sub>6</sub>(CH<sub>3</sub>SO<sub>3</sub>H)<sub>2</sub> stellt bis jetzt einen Einzelfall mit einem kleineren Verhältnis Metall zu Methansulfonsäure dar. Hierbei handelt es sich möglicherweise um ein Intermediat oder eine Vorstufe bei der Bildung des CH<sub>3</sub>SO<sub>3</sub>H-reicheren Co(CH<sub>3</sub>SO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>(CH<sub>3</sub>SO<sub>3</sub>H)<sub>2</sub>. In der Struktur (vgl. Abbildung 113) liegen zwei kristallographisch unterscheidbare Co<sup>2+</sup>-Ionen vor (Co1, roter Oktaeder; Co2 goldener Oktaeder) und verschiedene CH<sub>3</sub>SO<sub>3</sub><sup>-</sup>-Anionen vor (gelbe Tetraeder). Es werden Wasserstoffbrücken zwischen CH<sub>3</sub>SO<sub>3</sub>H-Molekülen der einen mit CH<sub>3</sub>SO<sub>3</sub><sup>-</sup>-Ionen der benachbarten Schicht ausgebildet.

Diese Schichten lassen sich am besten mit der komplizierten Niggli-Formel  ${}^{2}_{\infty}$ {[Co(CH<sub>3</sub>SO<sub>3</sub>)<sub>4/3</sub>(CH<sub>3</sub>SO<sub>3</sub>)<sub>2/2</sub>][Co(CH<sub>3</sub>SO<sub>3</sub>H)<sub>1/1</sub>(CH<sub>3</sub>SO<sub>3</sub>)<sub>4/3</sub>(CH<sub>3</sub>SO<sub>3</sub>)<sub>1/2</sub>]<sub>2</sub>} beschreiben.



Abbildung 113: Projektion der Kristallstruktur von Co<sub>3</sub>(CH<sub>3</sub>SO<sub>3</sub>)<sub>6</sub>(CH<sub>3</sub>SO<sub>3</sub>H)<sub>2</sub> auf die (100)-Ebene

### 5. Ausblick

Im Rahmen dieser Arbeit wurde erstmals ein Nitrosyliumnitratometallat des vierwertigen Platins dargestellt und über Röntgenstrukturanalyse charakterisiert. Des Weiteren konnten erstmalig verschiedene solvensfreie als auch solvatisierte Methansulfonate von Haupt- und Nebengruppenelementen synthetisiert werden. Durch die Ergebnisse dieser Arbeit sind verschiedene Fragen aufgetreten.

Das  $(NO)_2[Pt(NO_3)_6]$  stellt ein Analogon zum  $(NO)[Au(NO_3)_4]$  dar. Hier gilt es zu untersuchen, inwieweit sich auch aus dieser Verbindung über einen Elektronenstrahl elementares Platin abscheiden lässt. Somit wäre die Möglichkeit gegeben miniaturisierte Au/Pt-Elemente vielleicht auch im nanoskaligen Bereich zu schreiben. Desweiteren sollte evaluiert werden, welche Parameter die Bildung eines Nitrylium- bzw. Nitrosyliumnitratometallats beeinflussen, um gezielt die Bildung der jeweiligen Verbindung steuern zu können. Es sollte auch untersucht werden, ob durch schonende Abspaltung von Stickoxiden eine präparative Route zu einem binären Platinnitrat gegeben ist. Ebenso sollte es versucht werden, das im Rahmen dieser Arbeit dargestellte  $(NO)_6[Ni_4(NO_3)_{12}](NO_3)_2$ ·HNO<sub>3</sub> zu reproduzieren, was über das gezielte Einbringen von Feuchtigkeit geschehen könnte. Die Verwendung von Ni(NO<sub>3</sub>)·6H<sub>2</sub>O als Edukt wäre hierfür eine Möglichkeit.

Im Bereich der Methansulfonate und Methansulfonat-Methansulfonsäureaddukte sollte untersucht werden, welche gasförmigen Abbauprodukte bei der Zersetzung dieser Verbindungen entstehen. Zu diesem Zweck wäre eine simultane massenspektrometrische Untersuchung zur DSC/TG von Vorteil. Mit solchen Untersuchungen könnten auch thermische Zersetzungen die keinerlei isolierbare Intermediate aufweisen, wie die des Hg(CH<sub>3</sub>SO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>, über die ausgetragenen Abbauprodukte besser verstanden werden.

Insbesondere sollte ein Augenmerk darauf gelegt werden, welche Bedingungen zur Ausbildung eines solvatisierten bzw. zur Ausbildung eines solvensfreien Methansulfonats führen. Ebenso wäre es bei der Vielzahl von Verbindungen die das CH<sub>3</sub>SO<sub>3</sub><sup>-</sup>-Anion enthalten möglich, eine statistische Erhebung durchzuführen, um vom Aufbau des Anions auf dessen Koordination zu schließen.

Temperaturabhängige Pulverdiffraktometrie könnte zur Aufklärung der Abbauprozesse bei den Verbindungen beitragen, die im DSC-Signal einen Peak aufweisen, der nicht mit einem Massenverlust oder Massenzunahme korrelieren. Dabei kann ermittelt werden, ob es sich hierbei um Schmelzpunkte der Verbindungen oder Phasenübergänge handelt.

### 6. Literatur

- [1] T. H. Baum, C. R. Jones, Appl. Phys. Lett., **1985**, 47, 538-541.
- [2] T. H. Baum, C. R. Jones, J. Vac. Sci. Technol. B, 1986, 4, 1187-1192.
- [3] F. Gerlach, M.S. Wickleder, O. Büchner, M. Necke, K. Al-Shamery, Th. Wich, T. Luttermann, Chem. Mater., 2008, 20, 5181-5185.
- [4] M.S. Wickleder, F. Gerlach, S. Gagelmann, J. Bruns, M. Fenske, K. Al-Shamery, *Angew. Chem.*, 2012, 124, 2242-2246.
- [5] S. Gagelmann, K. Rieß, M.S. Wickleder, Eur. J. Inorg. Chem., 2011, 33, 5160-5166.
- [6] U. Betke, K. Neuschulz, M.S. Wickleder, Chem. Eur. J., 2011, 17, 12784-12801.
- [7] S. Gagelmann, *Diplomarbeit*, Universität Oldenburg, 2008.
- [8] E. Riedel, C. Janiak, *Anorganische Chemie*, 5. Auflage, Walter de Gryuter Verlag, Berlin, 2002, 666-670.
- [9] Stoe & Cie: X-RED 1.22, Darmstadt, 2001.
- [10] Stoe & Cie: X-RED32 1.31, Darmstadt, 2005.
- [11] Stoe & Cie: X-SHAPE 1.06, Darmstadt, 1999.
- [12] Stoe & Cie: WinXPOW 2.20, Darmstadt, 2006.
- [13] G.M. Sheldrick, Acta Crystallogr. A, 2008, 64, 112-122.
- [14] A.L.Spek, Acta Crystallogr. D, 2009, 65, 148-155.
- [15] K. Brandenburg: Diamond 3.2h, Bonn, 2004.
- [16] Mettler-Toledo GmbH: STARe Software 9.30, Schwerzenbach, 2009.
- [17] K. Brandenburg: *Match! 1.11d*, Bonn, **2011**.
- [18] FIZ Karlsruhe: Findlt 1.8.1, Karlsruhe, 2011.
- [19] R. Hoppe, Z. Kristallogr., 1979, 150, 23-52.
- [20] Stoe & Cie: X-STEP32 1.06f, Darmstadt, 2000.
- [21] PANalytical: Highscore Plus 3.0d, Almelo, 2012.
- [22] OriginLab Corporation: Origin 8G SR5, Northampton, 2009.
- [23] G. Brauer, Handbuch der Präparativen Anorganischen Chemie, Ferdinand Enke Verlag, Stuttgart, 1975, 473.
- [24] G. Brauer, Handbuch der Präparativen Anorganischen Chemie, Ferdinand Enke Verlag, Stuttgart, 1975, 1712.
- [25] J. Schefer, D. Schwarzenbach, P. Fischer, T. Koetzle, F.K. Larsen, S. Haussuehl, M. Ruedlinger, G.J. McIntyre, H. Birkedal, H.B. Buergi, *Acta Crystallogr. B*, **1998**, 54, 121-128.

- [26] G. Brauer, Handbuch der Präparativen Anorganischen Chemie, Ferdinand Enke Verlag, Stuttgart, 1975, 1719.
- [27] G. Bandel, C. Platte, M. Troemel, Z. Anorg. Allg. Chem., 1981, 472, 95-101.
- [28] D. Brooksbank, K.W. Andrews, Z. Metallkd., 1972, 63, 12-16.
- [29] E. Riedel, C. Janiak, Anorganische Chemie, 5. Auflage, Walter de Gryuter Verlag, Berlin, 2002, 481.
- [30] V. Luzzati, Acta Crystallogr., 1951, 4, 120-131.
- [31] C.C. Addison, Chem. Rev., 1980, 80, 21-39.
- [32] I.V. Morozov, V.N. Serezhkin, S.I. Troyanov, Russ. Chem. B. Int. Ed., 2008 57, 439-450.
- [33] K. Rieß, *Dissertation*, Universität Oldenburg, **2012**.
- [34] G.A. Tikhomirov, I.V. Morozov, K.O Znamenkov, E. Kemnitz, S. Troyanov, Z. Anorg. Allg. Chem., 2002, 428, 872-876.
- [35] G.E. Toogood, C. Chieh, Can. J. Chem, 1975, 53, 831-835.
- [36] D.G. Colombo, V.G. Young jr., Inorg. Chem., 2000, 39, 4621-4624.
- [37] G.A. Tikhomirov, K.O. Znamenkov, I.V. Morozov, E. Kemnitz, S.I. Troyanov, Z. Anorg. Allg. Chem., 2002, 628, 269-273.
- [38] S.I. Troyanov, G.A. Tikhomirov, K.O. Znamenkov, I.V. Morozov, *Zh. Neorg. Khim.*, 2000, 45, 1941-1948.
- [39] B. Wellmann, F. Liebau, J. Less-Common Met., 1981, 77, 31-39.
- [40] Z. Mazej, M. Ponikvar-Svet, J.F. Liebman, J. Passmore, H.D. Brooke Jenkins, J. Fluorine Chem. 2009, 130, 788-791.
- [41] G. Brauer, Handbuch der Präparativen Anorganischen Chemie, Ferdinand Enke Verlag, Stuttgart, 1975, 1717.
- [42] R. C. Weast, CRC Handbook of Chemistry and Physics, CRC Press, Florida, 1984, B124.
- [43] A. Dianat, N. Seriani, M. Bobeth, W. Pompe, L. C. Ciacchi, J. Phys. Chem. C, 2008, 112, 13623-13628.
- [44] I.V. Morozov, A.A. Fedorova, T.A. Rodionova, S.I. Troyanov, *Zh. Neorg. Khim.*, 2003, 48, 985-985.
- [45] M.D. Moran, D.S. Brock, H.P.A. Mercier, G.J. Schrobilgen, J. Am. Chem. Soc., 2010, 132, 13823-13839.
- [46] D.R. Allan, W.G. Marshall, D.J. Francis, I.D.M. Oswald, C.R. Pulham, C. Spanswick, *Dalton Trans.*, 2010, 3736-3743.
- [47] J.H.R. Clarke, L.A. Woodward, Trans. Faraday Soc., 1966, 62, 2226-2233.

- [48] C.H. Wie, Acta Crystallogr. C, 1986, 42, 1839-1842.
- [49] C.H. Wei, B.E. Hingerty, Acta Crystallogr. B, 1981, 37, 1992-1997.
- [50] J.K. Brandon, I.D. Brown, Can. J. Chem., 1947, 45, 1385-1390.
- [51] F. Charbonnier, R. Faure, H. Loiseleur, Acta. Crystallogr. B, 1977, 33,2824-2826.
- [52] M.S. Wickleder, Z. Anorg. Allg. Chem., 2002, 628, 1848-1852.
- [53] F. Charbonnier, R. Faure, H. Loiseleur, Acta Crystallogr. B, 1977, 33, 1478-1481.
- [54] Y. Garaud, F. Charbonnier, R. Faure, J. Appl. Crystallogr., 1980, 13, 190.
- [55] E.M. Aricó, L.B. Zinner, C. Apostolidis, E. Dornberger, B. Kannellakopulos, J. Rebizant, J. Alloys Compds., 1997, 249, 111-115.
- [56] A.S. Wilson, Acta Crystallogr. B, 1978, 34, 2302-2303.
- [57] M.S. Wickleder, I. Müller, Z. Naturforsch., 2004, 59, 33-36.
- [58] P. Lindqvist-Reis, I. Persson, M. Sandstrom, Dalton Trans., 2006, 3868-3878.
- [59] F.E.G. Guner, M. Lutz, T. Sakurai, A.L. Spek, T. Hondoh, *Cryst. Growth Des.*, **2010**, 10, 4327-4333.
- [60] E.M. Aricó, L.B. Zinner, B. Kanellakopulos, E. Dornberger, J. Rebizante, C. Apostolidis, J. Alloys Compds., 2001, 323-324,39-44.
- [61] F. Charbonnier, R. Faure, H. Loiseleur, Acta Crystallogr. B, 1978, 34, 1504-1506.
- [62] F. Charbonnier, R. Faure, H. Loiseleur, J. Appl. Cryst., 1975, 8, 493-494.
- [63] M.D. Gernon, M. Wu, T. Buszta, P. Janney, Green Chem., 1999, 1, 127-140.
- [64] E. Kemnitz, C. Werner, A. Stiewe, H. Worzala, S.I. Troyanov, Z. Naturforsch., 1996, 51, 14-18.
- [65] C. Yeh, Z.W. Lu, S. Froyen, A. Zunger, Phys. Rev. B, 1992, 46, 10086-10097.
- [66] R.W. James, Proc. R. Soc. A, 1925, 109, 598-620.
- [67] P.A. Kokkoros, P.J. Rentzeperis, Z. Kristallogr., 1963, 119, 234-244.
- [68] A.F. Holleman, E. Wiberg, Lehrbuch der Anorganischen Chemie, 102. stark umgearbeitete und verbesserte Auflage von N. Wiberg, Walter de Gryuter Verlag, Berlin, 2007, 2003.
- [69] C. Logemann, T. Klüner, M. S. Wickleder, Z. Anorg. Allg. Chem., 2012, 638, 758-762.
- [70] R. C. Weast, CRC Handbook of Chemistry and Physics, CRC Press, Florida, 1984, B106.
- [71] E. Susa, T. Kobayashi, S. Taniguchi, J. Solid State Chem., 1980, 33, 197-202.
- [72] E.A. Owen, E.L. Yates, *Philos. Mag.*, **1933**, 15, 472-488.
- [73] R. C. Weast, CRC Handbook of Chemistry and Physics, CRC Press, Florida, 1984, B114.
- [74] J. Pannetier, G. Denes, Acta Crystallogr. B, 1980, 36, 2763-2765.

- [75] D.C. Adams, T. Birchall, R. Faggiani, R.J. Gillespie, J.E. Vekris, Can. J. Chem., 1991, 69, 2122-2126.
- [76] M.W. Stoltzfus, P.M. Woodward, R. Seshadri, J.H. Klepeis, B. Bursten, *Inorg. Chem.*, 2007, 46, 3839-3850.
- [77] J. Galy, G. Meunier, J. Solid State Chem., 1975, 13, 142-159.
- [78] M. Fabian, Bachelorarbeit, Universität Oldenburg, 2011.
- [79] T. Langer, unveröffentlichte Ergebnisse, Universität Münster, 2011.
- [80] T. Birchall, G. Denes, K. Ruebenbauer, J. Chem. Soc., Dalton Trans., 1981, 1831-1836.
- [81] G. Denes, J. Pannetier, J. Lucas, 1980, 33, 1-11.
- [82] W.H. Baur, Acta Cryst., 1956, 9, 515-520.
- [83] I. Oftedal, Norsk Geol. Tidsskr., 1926, 9, 225-233.
- [84] R. C. Weast, CRC Handbook of Chemistry and Physics, CRC Press, Florida, 2004, 4/82.
- [85] O.G. Polyakov, B.G. Nolan, B.P. Fauber, S.M. Miller, O.P. Anderson, S.H. Strauss, *Inorg. Chem.*, 2000, 39, 1735-1742.
- [86] T. Steiner, Angew. Chem., 2002, 114, 50-80.
- [87] S.I. Troyanov, M.A. Simonov, Sov. Phys. Crystallogr., 1989, 34, 136-137.
- [88] Y. le Fur, J. Coing-Boyat, G. Bassi, C. R. Chim., 1966, 262, 632-635.
- [89] L. Bald, R. Gruehn, Naturwissenschaften, 1981, 68, 39-39.
- [90] E.H. Kisi, M.M. Elcombe, Acta Crystallogr. C, 1989, 45, 1867-1870.
- [91] R.K. Singhal, A. Samariya, Y.T. Xing, S. Kumar, S.N. Dolia, U.P. Deshpande, T. Shripathi, E.B. Saitovitch, J. Alloys Compds., 2010, 496, 324-330.
- [92] K. Neuschulz, unveröffentlichte Ergebnisse, Universität Oldenburg, 2011.
- [93] O. Knop, C.H. Huang, K.I.G. Reid, J.S. Carlow, F.W.D Woodhams, J. Solid State Chem., 1976, 16, 97-116
- [94] A.F. Holleman, E. Wiberg, Lehrbuch der Anorganischen Chemie, 101. verbesserte und stark erweiterte Auflage von N. Wiberg, Walter de Gryuter Verlag, Berlin, 1995, 1553-1554
- [95] S. Sasaki, K. Fujino, Y. Takeuchi, Phase Transition, 1992, 38, 127-220.
- [96] X. Liu, C.T. Prewitt, Phys. Chem. Miner., 1990, 17, 168-172.

## 7. Abbildungsverzeichnis

| Abbildung 1: Verwendete Handschuh-Box des Typs Unilab2   |
|--|
| Abbildung 2: Schlenkkolben   |
| Abbildung 3: Ampulle mit Hahn  |
| Abbildung 4: Verwendetes Stoe IPDS I und Bruker κ Apex24   |
| Abbildung 5: Verwendetes Pulverdiffraktometer Stoe STADI P5  |
| Abbildung 6: Schematische Darstellung des Mößbauer Effekts6  |
| Abbildung 7: Hyperfeinwechselwirkungen des <sup>57</sup> Fe-Kerns7   |
| Abbildung 8: Verwendetes STA-Gerät8  |
| Abbildung 9: Aufbau zur Synthese von $N_2O_5$ 11   |
| Abbildung 10: Verwendetes $N_2O_5$ beim Einkondensieren11  |
| Abbildung 11: Reines Kaliumhexachloroplatinat(IV) K <sub>2</sub> [PtCl <sub>6</sub> ]12  |
| Abbildung 12: Pulverdiffraktogramm von K2[PtCl6] im Vergleich mit Literaturdaten von K2[PtCl6] nach  |
| Verfeinerung der Gitterkonstanten  |
| Abbildung 13: Frisch hergestellte Hexahydroxoplatin(IV)-säure H <sub>2</sub> [Pt(OH) <sub>6</sub> ]13  |
| Abbildung 14: Pulverdiffraktogramm von H <sub>2</sub> [Pt(OH) <sub>6</sub> ] im Vergleich mit Literaturdaten von H <sub>2</sub> [Pt(OH) <sub>6</sub> ] |
| nach Verfeinerung der Gitterkonstanten13   |
| Abbildung 15: DTA/TG-Diagramm von H <sub>2</sub> [Pt(OH) <sub>6</sub> ]14  |
| Abbildung 16: Pulverdiffraktogramm des DTA/TG Rückstandes der Zersetzung von H2[Pt(OH)6] im  |
| Vergleich mit Literaturdaten von elementarem Platin15  |
| Abbildung 17: Projektion der Elementarzelle von (NO)[Au(NO <sub>3</sub> ) <sub>4</sub> ] auf die (010)-Ebene16   |
| Abbildung 18: Kristalle von (NO)[Au(NO <sub>3</sub> ) <sub>4</sub> ]16   |
| Abbildung 19: Mit einem Elektronenstrahl geschriebene Gold-Strukturen auf einem Si-Wafer   |
| Abbildung 20: Elementarzelle von (NO) <sub>2</sub> [Zn(NO <sub>3</sub> ) <sub>4</sub> ], Projektion auf die (001)-Ebene17                              |
| Abbildung 21: Kristalle von (NO) <sub>2</sub> [Zn(NO <sub>3</sub> ) <sub>4</sub> ]17   |
| Abbildung 22: Elementarzelle von (NO)[ReO <sub>4</sub> ] entlang [100]18   |
| Abbildung 23: Projektion der Kristallstruktur von (NO)Cu(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> auf die (001)-Ebene  |
| Abbildung 24: Elementarzelle von (NO) <sub>2</sub> [Pd(NO <sub>3</sub> ) <sub>4</sub> ] entlang [010]19  |
| Abbildung 25: Kristalle von (NO) <sub>2</sub> [Pd(NO <sub>3</sub> ) <sub>4</sub> ]19   |
| Abbildung 26: Koordinationsmodi von NO3 <sup>-</sup> -Gruppen nach [32]20  |
| Abbildung 27: Lichtmikroskopische Aufnahme der Kristalle von (NO) <sub>2</sub> [Pt(NO <sub>3</sub> ) <sub>6</sub> ]24                                  |
| Abbildung 28: Verzerrt oktaedrische Koordination des zentralen Pt-Atoms im komplexen [Pt(NO <sub>3</sub> ) <sub>6</sub> ] <sup>2-</sup> -              |
| lon25  |
| Abbildung 29: Verzerrt pentagonal-pyramidale Koordination des N-Atoms im $NO^+$ -Ion in  |
| (NO) <sub>2</sub> [Pt(NO <sub>3</sub> ) <sub>6</sub> ]   |
| Abbildung 30: Projektion der Kristallstruktur von $(NO)_2[Pt(NO_3)_6]$ auf die (101)-Ebene27   |
| Abbildung 31: DTA/TG-Diagramm von (NO) <sub>2</sub> [Pt(NO <sub>3</sub> ) <sub>6</sub> ]27   |
| Abbildung 32: Pulverdiffraktogramm des DTA/TG-Rückstandes von (NO) <sub>2</sub> [Pt(NO <sub>3</sub> ) <sub>6</sub> ] im Vergleich mit                  |
| der Simulation aus Literaturdaten von elementaren Platin nach Verfeinerung der Gitterkonstanten29  |
| Abbildung 33: Lichtmikroskopische Aufnahme der Kristalle von $(NO)_6[Ni_4(NO_3)_{12}](NO_3)_2$ ·HNO <sub>3</sub> 30                                    |
| Abbildung 34: $[Ni_2O_{10}]$ -Oktaederdoppel mit $NO_3^-$ -Umgebung in $(NO)_6[Ni_4(NO_3)_{12}](NO_3)_2$ ·HNO <sub>3</sub> 31                          |

| Abbildung 35: Doppelstrang aus kantenverknüpften [NiO <sub>6</sub> ]-Oktaedern in der Struktur von  |
|---|
| $(NO)_{6}[Ni_{4}(NO_{3})_{12}](NO_{3})_{2}\cdot HNO_{3}$  |
| Abbildung 36: Projektion der Kristallstruktur von (NO) <sub>6</sub> [Ni <sub>4</sub> (NO <sub>3</sub> ) <sub>12</sub> ](NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ·HNO <sub>3</sub> auf die (100)-Ebene 33 |
| Abbildung 37: HNO <sub>3</sub> -Molekül in der Struktur von (NO) <sub>6</sub> [Ni <sub>4</sub> (NO <sub>3</sub> ) <sub>12</sub> ](NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ·HNO <sub>3</sub>              |
| Abbildung 38: Aufnahmen der Kristalle von Cd(CH <sub>3</sub> SO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>   |
| Abbildung 39: Koordination des Cd <sup>2+</sup> -Ions in der Kristallstruktur von Cd(CH <sub>3</sub> SO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>   |
| Abbildung 40: Umgebung des $CH_3SO_3^-$ -Ions in $Cd(CH_3SO_3)_2$   |
| Abbildung 41: Projektion der Kristallstruktur von Cd(CH <sub>3</sub> SO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> auf die (010)-Ebene   |
| Abbildung 42: Pulverdiffraktogramm von $Cd(CH_3SO_3)_2$ im Vergleich mit der Simulation aus   |
| Einkristallstrukturdaten nach Verfeinerung der Gitterkonstanten40   |
| Abbildung 43: DSC/TG-Diagramm von Cd(CH <sub>3</sub> SO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> 41  |
| Abbildung 44: Pulverdiffraktogramm des Intermediats (T = 500 °C) beim Abbau von $Cd(CH_3SO_3)_2$ im   |
| Vergleich mit der Simulation aus Literaturdaten von CdS mit verfeinerten Gitterkonstanten   |
| Abbildung 45: Aufnahmen der Kristalle von Pb(CH <sub>3</sub> SO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> 43  |
| Abbildung 46: Aufnahmen der Kristalle von Hg(CH <sub>3</sub> SO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>   |
| Abbildung 47: Koordination der Hg <sup>2+</sup> -Ionen in der Kristallstruktur von Hg( $CH_3SO_3$ ) <sub>2</sub> 45   |
| Abbildung 48: Umgebung der $CH_3SO_3^-$ -Ionen S2 und S4 in $Hg(CH_3SO_3)_2$  |
| Abbildung 49: Umgebung der $CH_3SO_3^-$ -Ionen S1 und S3 in $Hg(CH_3SO_3)_2$  |
| Abbildung 50: Projektion der Kristallstruktur von Hg(CH <sub>3</sub> SO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> auf die (010)-Ebene47   |
| Abbildung 51: Umgebung des $CH_3SO_3^-$ -Ions S3 in Pb( $CH_3SO_3$ ) <sub>2</sub>   |
| Abbildung 52: Pulverdiffraktogramm von $Pb(CH_3SO_3)_2$ im Vergleich mit der Simulation aus   |
| Einkristallstrukturdaten nach Verfeinerung der Gitterkonstanten49   |
| Abbildung 53: Pulverdiffraktogramm von $Hg(CH_3SO_3)_2$ im Vergleich mit der Simulation aus   |
| Einkristallstrukturdaten nach Verfeinerung der Gitterkonstanten50   |
| Abbildung 54: DSC/TG-Diagramm von Pb(CH <sub>3</sub> SO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>   |
| Abbildung 55: Pulverdiffraktogramm des Intermediats des thermischen Abbaus von $Pb(CH_3SO_3)_2$ bei   |
| 500°C im Vergleich mit der Simulation aus Literaturdaten nach Verfeinerung der Gitterkonstanten52   |
| Abbildung 56: Pulverdiffraktogramm des Zersetzungsrückstandes von $Pb(CH_3SO_3)_2$ im Vergleich mit   |
| der Simulation aus Literaturdaten nach Verfeinerung der Gitterkonstanten53  |
| Abbildung 57: DSC/TG-Diagramm von Hg(CH <sub>3</sub> SO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> 53  |
| Abbildung 58: Aufnahmen der Kristalle von Sn( $CH_3SO_3$ ) <sub>2</sub>   |
| Abbildung 59: Koordination des $CH_3SO_3^{-1}$ -Ions (links) in der Kristallstruktur von $Sn(CH_3SO_3)_2$   |
| Abbildung 60: $[4+2]$ -Koordination des Sn <sup>2+</sup> -Ions in der Kristallstruktur von Sn(CH <sub>3</sub> SO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>  |
| Abbildung 61: Projektion der Kristallstruktur von $Sn(CH_3SO_3)_2$ auf die (100)-Ebene  |
| Abbildung 62: Vergleich aus Einkristallstrukturanalyse und theoretischer Analyse  |
| Abbildung 63: Graphische Darstellung der für die [4+2]-Koordination verantwortlichen Molekülorbitale  |
|   |
| Abbildung 64: Darstellung des HOMO am $Sn^{2+}$ -Ion in $Sn(CH_3SO_3)_2$  |
| Abbildung 65: Experiment (Datenpunkte) und Simulation (Linie) des <sup>119</sup> Sn Mößbauer-Spektrums von  |
| Sn(CH <sub>3</sub> SO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> bei 78 K61  |
| Abbildung 66: Koordinationssphäre des $Sn^{2+}$ -Ions in der Struktur von $SnF_2$ und $Sn(FSO_3)_2$   |

| Abbildung 67: Pulverdiffraktometrische Untersuchung von Sn(CH <sub>3</sub> SO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> im Vergleich mit einer  |
|---|
| Simulation aus Einkristallstrukturdaten nach Verfeinerung der Gitterparameter   |
| Abbildung 68: DSC/TG-Diagramm von Sn(CH <sub>3</sub> SO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> 64  |
| Abbildung 69: DSC/TG-Diagramm von Sn(CH <sub>3</sub> SO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> 65  |
| Abbildung 70: Pulverdiffraktogramm des Zersetzungsrückstandes von Sn(CH <sub>3</sub> SO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> im Vergleich mit  |
| einer Simulation aus Literaturdaten nach Verfeinerung der Gitterkonstanten  |
| Abbildung 71: Pulverdiffraktogramm des Zersetzungsprodukt von $Sn(CH_3SO_3)_2$ bei 244°C im   |
| Vergleich mit einer Simulation aus Literaturdaten67   |
| Abbildung 72: DSC/TG-Diagramm von SiO <sub>2</sub> 68   |
| Abbildung 73: Kristalle von Cd(CH <sub>3</sub> SO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> (CH <sub>3</sub> SO <sub>3</sub> H) <sub>2</sub> 69   |
| Abbildung 74: [CdO <sub>6</sub> ]-Oktaeder in der Kristallstruktur von Cd(CH <sub>3</sub> SO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> (CH <sub>3</sub> SO <sub>3</sub> H) <sub>2</sub> 70  |
| Abbildung 75: Umgebung der CH <sub>3</sub> SO <sub>3</sub> H-Moleküle S2 und S4 und der CH <sub>3</sub> SO <sub>3</sub> <sup>-</sup> -Ionen S1 und S3 in  |
| der Struktur von Cd(CH <sub>3</sub> SO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> (CH <sub>3</sub> SO <sub>3</sub> H) <sub>2</sub> 71  |
| Abbildung 76: Umgebung des Cd <sup>2+</sup> -Ions mit eingezeichneten CH <sub>3</sub> SO <sub>3</sub> <sup>-</sup> -Ionen und CH <sub>3</sub> SO <sub>3</sub> H-  |
| Molekülen72   |
| Abbildung 77: Kristallstruktur von Cd(CH <sub>3</sub> SO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> (CH <sub>3</sub> SO <sub>3</sub> H) <sub>2</sub> entlang [001]72   |
| Abbildung 78: Wasserstoffbrückenbindungen in Cd(CH <sub>3</sub> SO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> (CH <sub>3</sub> SO <sub>3</sub> H) <sub>2</sub> 73  |
| Abbildung 79: DSC/TG-Diagramm von Cd(CH <sub>3</sub> SO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> (CH <sub>3</sub> SO <sub>3</sub> H) <sub>2</sub> 74   |
| Abbildung 80: Kristalle von Zn(CH <sub>3</sub> SO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> (CH <sub>3</sub> SO <sub>3</sub> H) <sub>2</sub> 75   |
| Abbildung 81: Kristalle von Co(CH <sub>3</sub> SO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> (CH <sub>3</sub> SO <sub>3</sub> H) <sub>2</sub> 76   |
| Abbildung 82: Koordination des $M^{2+}$ lons in der Kristallstruktur von M(CH SO ) (CH SO H) 77   |
|   |
| Abbildung 83: Umgebung des $CH_3SO_3H-Moleküls und des CH_3SO_3^{-1}-lons in der Struktur von$  |
| Abbildung 83: Umgebung des $CH_3SO_3H-Moleküls und des CH_3SO_3^{-1}-Ions in der Struktur von M(CH_3SO_3)_2(CH_3SO_3H)_2$   |
| Abbildung 83: Umgebung des $CH_3SO_3H$ -Moleküls und des $CH_3SO_3^{-1}$ -Ions in der Struktur von $M(CH_3SO_3)_2(CH_3SO_3H)_2$   |
| Abbildung 83: Umgebung des $CH_3SO_3H$ -Moleküls und des $CH_3SO_3^-$ -Ions in der Struktur von $M(CH_3SO_3)_2(CH_3SO_3H)_2$  |
| Abbildung 83: Umgebung des $CH_3SO_3H$ -Moleküls und des $CH_3SO_3/2(CH_3SO_3/2(CH_3SO_3/2(CH_3SO_3/2(CH_3SO_3/2(CH_3SO_3/2(CH_3SO_3/2(CH_3SO_3/2(CH_3SO_3)/2(CH_3$ |
| Abbildung 83: Umgebung des $CH_3SO_3H$ -Moleküls und des $CH_3SO_3^-$ -Ions in der Struktur von $M(CH_3SO_3)_2(CH_3SO_3H)_2$  |
| Abbildung 83: Umgebung des $CH_3SO_3H$ -Moleküls und des $CH_3SO_3/2(CH_3SO_3/2(CH_3SO_3/2(CH_3SO_3/2(CH_3SO_3/2(CH_3SO_3/2(CH_3SO_3/2(CH_3SO_3)/2(CH_$ |
| Abbildung 82: Roordination des M <sup>-1</sup> ons in der Kristalistruktur von M(CH <sub>3</sub> SO <sub>3</sub> / <sub>2</sub> (CH <sub>3</sub> SO <sub>3</sub> H) <sub>2</sub>  |
| Abbildung 83: Umgebung des $CH_3SO_3H$ -Moleküls und des $CH_3SO_3/2(CH_3SO_3/2(CH_3SO_3)/$ |
| Abbildung 82: Roordination des M <sup>-1</sup> ons in der Kristalistruktur vorhin(CH <sub>3</sub> SO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> (CH <sub>3</sub> SO <sub>3</sub> ) <sub>1</sub> ) <sub>2</sub>   |
| Abbildung 82: Roordination des MFons in der Rristalistruktur von M(CH_3SO_3/2(CH_3SO_3H)_277Abbildung 83: Umgebung des CH_3SO_3H-Moleküls und des CH_3SO_3^Ions in der Struktur von77M(CH_3SO_3)_2(CH_3SO_3H)_277Abbildung 84: Koordination der M <sup>2+</sup> -Ionen in M(CH_3SO_3)_2(CH_3SO_3H)_2 (M = Zn, Co)78Abbildung 85: Projektion der Kristallstruktur von M(CH_3SO_3)_2(CH_3SO_3H)_2 auf die (001)-Ebene79Abbildung 86: H-Brücken in M(CH_3SO_3)_2(CH_3SO_3H)_279Abbildung 87: Fehlordnung in M(CH_3SO_3)_2(CH_3SO_3H)_280Abbildung 88: Pulverdiffraktogramm von Zn(CH_3SO_3)_2(CH_3SO_3H)_2 im Vergleich mitEinkristallstrukturdaten nach Verfeinerung der Gitterkonstanten81Abbildung 89: Pulverdiffraktogramm von Co(CH_3SO_3)_2(CH_3SO_3H)_2 im Vergleich mitEinkristallstrukturdaten nach Verfeinerung der Gitterkonstanten82Abbildung 90: DSC/TG-Diagramm von Zn(CH_3SO_3)_2(CH_3SO_3H)_282  |
| Abbildung 82: Roordination des MHors in der Kristalistruktur von M(CH3SO3)2(CH3SO3)1)277Abbildung 83: Umgebung des CH3SO3H-Moleküls und des CH3SO3 <sup>-</sup> -Ions in der Struktur von<br>M(CH3SO3)2(CH3SO3H)277Abbildung 84: Koordination der M2 <sup>+</sup> -Ionen in M(CH3SO3)2(CH3SO3H)2 (M = Zn, Co)78Abbildung 85: Projektion der Kristallstruktur von M(CH3SO3)2(CH3SO3H)2 auf die (001)-Ebene79Abbildung 86: H-Brücken in M(CH3SO3)2(CH3SO3H)279Abbildung 87: Fehlordnung in M(CH3SO3)2(CH3SO3H)280Abbildung 88: Pulverdiffraktogramm von Zn(CH3SO3)2(CH3SO3H)2im Vergleich mitEinkristallstrukturdaten nach Verfeinerung der Gitterkonstanten81Abbildung 89: Pulverdiffraktogramm von Co(CH3SO3)2(CH3SO3H)2im Vergleich mitEinkristallstrukturdaten nach Verfeinerung der Gitterkonstanten82Abbildung 90: DSC/TG-Diagramm von Zn(CH3SO3)2(CH3SO3H)282Abbildung 91: DSC/TG-Diagramm von Co(CH3SO3)2(CH3SO3H)283   |
| Abbildung 82: Koordination des M <sup>-4</sup> -Ions in der Kristalistruktur von M(CH <sub>3</sub> SO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> (CH <sub>3</sub> SO <sub>3</sub> H) <sub>2</sub>  |
| Abbildung 83: Umgebung des $(H^{3}SO_{3}H)$ -Moleküls und des $(H_{3}SO_{3})_{2}(CH_{3}SO_{3}H)_{2}$  |
| Abbildung 82: Roordination des M <sup></sup> Hons in der Kristalistruktur von M(CH <sub>3</sub> SO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> (CH <sub>3</sub> SO <sub>3</sub> H) <sub>2</sub>   |
| Abbildung 82: Noordination des M <sup>-1</sup> -fons in der Kristalistukten von Wi(Ch <sub>3</sub> SO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> (Ch <sub>3</sub> SO <sub>3</sub> ) <sub>1</sub> ) <sub>2</sub>  |
| Abbildung 02: Noordination des M =lons in der Kristalistuktur von M(CH <sub>3</sub> SO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> (CH <sub>3</sub> SO <sub>3</sub> (H) <sub>2</sub>  |
| Abbildung 82: Notraination des M <sup>-1</sup> dns in der Kristallstruktur vorm (CrigsO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> (Cri <sub>3</sub> SO <sub>3</sub> ) <sub>1</sub> ) <sub>2</sub>   |

| Abbildung 95: Pulverdiffraktogramm des Zersetzungsrückstandes von Co(CH <sub>3</sub> SO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> (CH <sub>3</sub> SO <sub>3</sub> H) <sub>2</sub> im  |
|--|
| Vergleich mit Co <sub>9</sub> S <sub>8</sub> nach Verfeinerung der Gitterkonstanten87  |
| Abbildung 96: DSC/TG-Diagramm von Co(CH <sub>3</sub> SO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> (CH <sub>3</sub> SO <sub>3</sub> H) <sub>2</sub> im Sauerstoffstrom  |
| Abbildung 97: Pulverdiffraktogramm des Zersetzungsrückstands von Co(CH <sub>3</sub> SO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> (CH <sub>3</sub> SO <sub>3</sub> H) <sub>2</sub> im   |
| Sauerstoffstrom im Vergleich mit Literaturdaten nach Verfeinerung der Gitterkonstanten   |
| Abbildung 98: Pulverdiffraktogramm von Ni(CH <sub>3</sub> SO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> (CH <sub>3</sub> SO <sub>3</sub> H) <sub>2</sub> im Vergleich mit   |
| Einkristallstrukturdaten von $Co(CH_3SO_3)_2(CH_3SO_3H)_2$ nach Verfeinerung der Gitterkonstanten91  |
| Abbildung 99: Umgebung des Co2+-Ions Co1 und des Co2 in der Kristallstruktur von   |
| $Co_3(CH_3SO_3)_6(CH_3SO_3H)_2$  |
| Abbildung 100: Umgebung der $CH_3SO_3^{-}$ -Ionen S1, S2 und S4 in der Struktur von  |
| $Co_3(CH_3SO_3)_6(CH_3SO_3H)_2$  |
| Abbildung 101: Umgebung des CH <sub>3</sub> SO <sub>3</sub> H-Moleküls in der Struktur von Co <sub>3</sub> (CH <sub>3</sub> SO <sub>3</sub> ) <sub>6</sub> (CH <sub>3</sub> SO <sub>3</sub> H) <sub>2</sub> 94 |
| Abbildung 102: Projektion der Kristallstruktur von Co <sub>3</sub> (CH <sub>3</sub> SO <sub>3</sub> ) <sub>6</sub> (CH <sub>3</sub> SO <sub>3</sub> H) <sub>2</sub> auf die (100)-Ebene 95                     |
| Abbildung 103: Oktaedrische Koordination des zentralen Pt4+-Ions, Projektion der Kristallstruktur von  |
| (NO) <sub>2</sub> [Pt(NO <sub>3</sub> ) <sub>6</sub> ] auf die (101)-Ebene und kristallographische Daten der Verbindung96  |
| Abbildung 104: DTA/TG-Diagramm von (NO) <sub>2</sub> [Pt(NO <sub>3</sub> ) <sub>6</sub> ]96  |
| Abbildung 105: $[Ni_2O_{10}]$ -Oktaederdoppel mit $NO_3^{-}$ -Umgebung in der Kristallstruktur von   |
| $(NO)_{6}[Ni_{4}(NO_{3})_{12}](NO_{3})_{2}\cdot HNO_{3}97$   |
| Abbildung 106: Oktaederdoppelstrangmotiv und Projektion der Elementarzelle in der Struktur von   |
| $(NO)_{6}[Ni_{4}(NO_{3})_{12}](NO_{3})_{2}\cdot HNO_{3}97$   |
| Abbildung 107: Projektion der Elementarzelle auf die (010)-Ebene und kristallographische Daten von   |
| Cd(CH <sub>3</sub> SO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>  |
| Abbildung 108: Schichtenfolge in $M(CH_3SO_3)_2$ mit M = Pb, Hg; Projektion der Struktur auf die (010)-  |
| Ebene  |
| Abbildung 109: [4+2]-Koordination des Sn <sup>2+</sup> -Ions in der Kristallstruktur und kristallographische Daten   |
| von Sn(CH <sub>3</sub> SO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>  |
| Abbildung 110: Thermischer Abbau der Methansulfonate $M(CH_3SO_3)_2$ mit M = Cd, Hg, Pb, Sn 100  |
| Abbildung 111: Kristallstrukturen von $M(CH_3SO_3)_2(CH_3SO_3H)_2$ mit M = Cd, Zn und Co101  |
| Abbildung 112: Thermisches Verhalten von $M(CH_3SO_3)_2(CH_3SO_3H)_2$ M = Cd, Co, Zn im Vergleich 102  |
| Abbildung 113: Projektion der Kristallstruktur von Co <sub>2</sub> (CH <sub>2</sub> SO <sub>2</sub> ) <sub>6</sub> (CH <sub>2</sub> SO <sub>2</sub> H) <sub>2</sub> auf die (100)-Ebene 103                    |

### 8. Tabellenverzeichnis

| Tabelle 1: Verwendete Geräte  | 9                                |
|---|----------------------------------|
| Tabelle 2: Verwendete Programme   | 10                               |
| Tabelle 3: Daten zum thermischen Abbau von H <sub>2</sub> [Pt(OH) <sub>6</sub> ]  | 14                               |
| Tabelle 4: Komplexe Nitrosylium- und Nitryliumnitratometallate  | 22                               |
| Tabelle 5: Nitrosyliumnitratometallate mit Verknüpfung der Metalle in zwei Dimensionen  | 23                               |
| Tabelle 6: Kristallographische Daten von (NO) <sub>2</sub> [Pt(NO <sub>3</sub> ) <sub>6</sub> ]   | 24                               |
| Tabelle 7: Interatomare Abstände Pt-O und Winkel O-Pt-O in [Pt(NO <sub>3</sub> ) <sub>6</sub> ] <sup>2-</sup>   | 25                               |
| Tabelle 8: Interatomare Abstände N-O in den Nitratgruppen des [Pt(NO <sub>3</sub> ) <sub>6</sub> ] <sup>2-</sup> -Ions  | 26                               |
| Tabelle 9: Interatomare Abstände N-O in der Koordinationssphäre des NO <sup>+</sup> -Ions in (NO) <sub>2</sub> [Pt(NO   | <sub>3</sub> ) <sub>6</sub> ] 26 |
| Tabelle 10: Daten zum thermischen Abbau von (NO) <sub>2</sub> [Pt(NO <sub>3</sub> ) <sub>6</sub> ]  | 28                               |
| Tabelle 11: Kristallographische Daten von (NO) <sub>6</sub> [Ni <sub>4</sub> (NO <sub>3</sub> ) <sub>12</sub> ](NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ·HNO <sub>3</sub>  | 30                               |
| Tabelle 12: Interatomare Abstände Ni-O und Winkel O-Ni-O in dem Doppels   | strang                           |
| $\int_{\infty}^{1} \{ [Ni(NO_3)_{1/1}(NO_3)_{4/2}]_2 \}^{2-} $  | 31                               |
| Tabelle 13: Interatomare Abstände N-O und O-H im HNO3-Molekül in der Struktur   | von                              |
| $(NO)_{6}[Ni_{4}(NO_{3})_{12}](NO_{3})_{2} \cdot HNO_{3}, XeF_{2} \cdot HNO_{3} und HNO_{3} \dots$  | 33                               |
| Tabelle 14: Löslichkeit verschiedener Metallkationen als -methansulfonat, -sulfat und -chlo   | orid in                          |
| wässriger Lösung bei 22°C in mol/I  | 35                               |
| Tabelle 15: Parameter der Synthesen der vorgestellten Verbindungen  | 36                               |
| Tabelle 16: Kristallographische Daten von Cd(CH <sub>3</sub> SO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>   | 37                               |
| Tabelle 17: Interatomare Abstände Cd-O und Winkel O-Cd-O in der Struktur von Cd(CH <sub>3</sub> SO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>                                    | 38                               |
| Tabelle 18: Abstände S-O und S-C im $CH_3SO_3^-$ -Ion in $Cd(CH_3SO_3)_2$   | 38                               |
| Tabelle 19: Daten zum thermischen Abbau von $Cd(CH_3SO_3)_2$  | 41                               |
| Tabelle 20: Kristallographische Daten von Pb(CH <sub>3</sub> SO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>   | 43                               |
| Tabelle 21: Kristallographische Daten von Hg(CH <sub>3</sub> SO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>   | 43                               |
| Tabelle 22: Interatomare Abstände M-O in der Struktur von Pb(CH <sub>3</sub> SO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> und Hg(CH <sub>3</sub> SO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> | 44                               |
| Tabelle 23: Abstände S-O und S-C in den CH <sub>3</sub> SO <sub>3</sub> -Ionen S1 bis S4 in Hg(CH <sub>3</sub> SO <sub>3</sub> )                                  | 2 und                            |
| Pb(CH <sub>3</sub> SO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>   | 46                               |
| Tabelle 24: Ergebnisse der MAPLE 4-Rechnungen für die Strukturen von Pb(CH <sub>3</sub> SO <sub>3</sub> )   | 2 und                            |
| Hg(CH <sub>3</sub> SO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>   | 47                               |
| Tabelle 25: Daten zum thermischen Abbau von Pb(CH <sub>3</sub> SO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>   | 51                               |
| Tabelle 26: Daten des thermischen Abbaus von Hg(CH <sub>3</sub> SO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>  | 54                               |
| Tabelle 27: Kristallographische Daten von Sn(CH <sub>3</sub> SO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>   | 55                               |
| Tabelle 28: Abstände S-O und S-C des CH <sub>3</sub> SO <sub>3</sub> <sup>-</sup> -Ions in der Struktur von Sn(CH <sub>3</sub> SO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>     | 56                               |
| Tabelle 29: Interatomare Abstände Sn-O und Winkel O-Sn-O in der Struktur von Sn(CH <sub>3</sub> SO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>                                    | 56                               |
| Tabelle 30: Vergleich experimenteller und theoretischer Abstände und Winkel   | 59                               |
| Tabelle 31: Anpassungsparameter des Mößbauer-Spektrums  | 61                               |
| Tabelle 32: Thermischer Abbau von Sn(CH <sub>3</sub> SO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>   | 64                               |
| Tabelle 33: Kristallographische Daten von Cd(CH <sub>3</sub> SO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> (CH <sub>3</sub> SO <sub>3</sub> H) <sub>2</sub>                      | 69                               |
| Tabelle 34: Interatomare Abstände Cd-O und Winkel O-Cd-O in Cd(CH <sub>3</sub> SO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> (CH <sub>3</sub> SO <sub>3</sub> H) <sub>2</sub>    | 70                               |

| Tabelle 35: Abstande S-O und S-C in den $CH_3SO_3$ -Ionen (S1 und S3) und den $CH_3SO_3H$ -Moleki  | ülen   |
|--|--|
| (S2 und S4) in der Struktur von Cd(CH <sub>3</sub> SO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> (CH <sub>3</sub> SO <sub>3</sub> H) <sub>2</sub>   | 71   |
| Tabelle 36: Parameter der intramolekularen Wasserstoffbrücken in Cd(CH <sub>3</sub> SO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> (CH <sub>3</sub> SO <sub>3</sub> H) <sub>2</sub>  | 73   |
| Tabelle 37: Daten zum thermischen Abbau von Cd(CH <sub>3</sub> SO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> (CH <sub>3</sub> SO <sub>3</sub> H) <sub>2</sub>   | 74   |
| Tabelle 38: Kristallographische Daten von Zn(CH <sub>3</sub> SO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> (CH <sub>3</sub> SO <sub>3</sub> H) <sub>2</sub>   | 75   |
| Tabelle 39: Kristallographische Daten von Co(CH <sub>3</sub> SO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> (CH <sub>3</sub> SO <sub>3</sub> H) <sub>2</sub>   | 75   |
| Tabelle 40: Interatomare Abstände M-O in $M(CH_3SO_3)_2(CH_3SO_3H)_2$ mit M = Zn, Co   | 76   |
| Tabelle 41: Interatomare Abstände S-O in S1 und S2 in M(CH <sub>3</sub> SO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> (CH <sub>3</sub> SO <sub>3</sub> H) <sub>2</sub>  | 78   |
| Tabelle 42: Parameter der H-Brücken in M(CH <sub>3</sub> SO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> (CH <sub>3</sub> SO <sub>3</sub> H) <sub>2</sub> (M = Zn, Co)  | 80   |
| Tabelle 43: Daten zum thermischen Abbau von Zn(CH <sub>3</sub> SO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> (CH <sub>3</sub> SO <sub>3</sub> H) <sub>2</sub>   | 83   |
| Tabelle 44: Daten zum thermischen Abbau von Co(CH <sub>3</sub> SO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> (CH <sub>3</sub> SO <sub>3</sub> H) <sub>2</sub>   | 83   |
| Tabelle 45: Daten zum thermischen Abbau von Co(CH <sub>3</sub> SO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> (CH <sub>3</sub> SO <sub>3</sub> H) <sub>2</sub> im Sauerstoffstrom  | 87   |
| Tabelle 46: Kristallographische Daten von Ni(CH <sub>3</sub> SO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> (CH <sub>3</sub> SO <sub>3</sub> H) <sub>2</sub>   | 90   |
| Tabelle 47: Kristallographische Daten von Co <sub>3</sub> (CH <sub>3</sub> SO <sub>3</sub> ) <sub>6</sub> (CH <sub>3</sub> SO <sub>3</sub> H) <sub>2</sub>   | 92   |
| Tabelle 48: Interatomare Abstände Co-O in Co <sub>3</sub> (CH <sub>3</sub> SO <sub>3</sub> ) <sub>6</sub> (CH <sub>3</sub> SO <sub>3</sub> H) <sub>2</sub>   | 92   |
| Tabelle 49: Abstände S-O der CH3SO3-Ionen S1, S2, S4 und des CH3SO3H-Moleküls S3 in  | der  |
| Struktur von $Co_3(CH_3SO_3)_6(CH_3SO_3H)_2$   | 94   |
| Tabelle 50: Parameter der H-Brücken in Co <sub>3</sub> (CH <sub>3</sub> SO <sub>3</sub> ) <sub>6</sub> (CH <sub>3</sub> SO <sub>3</sub> H) <sub>2</sub>  | 95   |
| Tabelle 51: Übersicht der vorgestellten Verbindungen mit der jeweiligen Niggli-Formel  | 98   |
| Tabelle 52: Kristallographische Daten von $M(CH_3SO_3)_2(CH_3SO_3H)_2$ mit M = Cd, Zn, Co  | 100  |
| Tabelle 53: Parameter der Wasserstoffbrückenbindungen in $M(CH_3SO_3)_2(CH_3SO_3H)_2$ mit M = Cd,  | Zn.  |
|  | ,  |
| Co   | 101  |
| Co<br>Tabelle 54: Röntgenographische Daten für K <sub>2</sub> [PtCl <sub>6</sub> ]   | 101<br>127   |
| Co<br>Tabelle 54: Röntgenographische Daten für K <sub>2</sub> [PtCl <sub>6</sub> ]<br>Tabelle 55: Röntgenographische Daten für H <sub>2</sub> [Pt(OH) <sub>6</sub> ]   | 101<br>127<br>127  |
| Co<br>Tabelle 54: Röntgenographische Daten für K <sub>2</sub> [PtCl <sub>6</sub> ]<br>Tabelle 55: Röntgenographische Daten für H <sub>2</sub> [Pt(OH) <sub>6</sub> ]<br>Tabelle 56: Röntgenographische Pulverdaten für den Zersetzungsrückstand von (NO) <sub>2</sub> [Pt(NO <sub>3</sub> ) <sub>6</sub> ]   | 101<br>127<br>127<br>128   |
| Co<br>Tabelle 54: Röntgenographische Daten für K <sub>2</sub> [PtCl <sub>6</sub> ]<br>Tabelle 55: Röntgenographische Daten für H <sub>2</sub> [Pt(OH) <sub>6</sub> ]<br>Tabelle 56: Röntgenographische Pulverdaten für den Zersetzungsrückstand von (NO) <sub>2</sub> [Pt(NO <sub>3</sub> ) <sub>6</sub> ]<br>Tabelle 57: Röntgenographische Pulverdaten für Cd(CH <sub>3</sub> SO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>   | 101<br>127<br>127<br>128<br>128  |
| Co<br>Tabelle 54: Röntgenographische Daten für K <sub>2</sub> [PtCl <sub>6</sub> ]<br>Tabelle 55: Röntgenographische Daten für H <sub>2</sub> [Pt(OH) <sub>6</sub> ]<br>Tabelle 56: Röntgenographische Pulverdaten für den Zersetzungsrückstand von (NO) <sub>2</sub> [Pt(NO <sub>3</sub> ) <sub>6</sub> ]<br>Tabelle 57: Röntgenographische Pulverdaten für Cd(CH <sub>3</sub> SO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub><br>Tabelle 58: Röntgenographische Pulverdaten für das DSC/TG Intermediat von Cd(CH <sub>3</sub> SO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>  | 101<br>127<br>127<br>128<br>128<br>128   |
| Co<br>Tabelle 54: Röntgenographische Daten für $K_2[PtCl_6]$<br>Tabelle 55: Röntgenographische Daten für $H_2[Pt(OH)_6]$<br>Tabelle 56: Röntgenographische Pulverdaten für den Zersetzungsrückstand von $(NO)_2[Pt(NO_3)_6]$<br>Tabelle 57: Röntgenographische Pulverdaten für Cd $(CH_3SO_3)_2$<br>Tabelle 58: Röntgenographische Pulverdaten für das DSC/TG Intermediat von Cd $(CH_3SO_3)_2$<br>Tabelle 59: Röntgenographische Pulverdaten für Pb $(CH_3SO_3)_2$  | 101<br>127<br>127<br>128<br>128<br>129<br>129  |
| Co<br>Tabelle 54: Röntgenographische Daten für $K_2[PtCl_6]$<br>Tabelle 55: Röntgenographische Daten für $H_2[Pt(OH)_6]$<br>Tabelle 56: Röntgenographische Pulverdaten für den Zersetzungsrückstand von $(NO)_2[Pt(NO_3)_6]$<br>Tabelle 57: Röntgenographische Pulverdaten für Cd $(CH_3SO_3)_2$<br>Tabelle 58: Röntgenographische Pulverdaten für das DSC/TG Intermediat von Cd $(CH_3SO_3)_2$<br>Tabelle 59: Röntgenographische Pulverdaten für Pb $(CH_3SO_3)_2$<br>Tabelle 60: Röntgenographische Pulverdaten für Hg $(CH_3SO_3)_2$  | 101<br>127<br>127<br>128<br>128<br>129<br>129<br>129   |
| Co<br>Tabelle 54: Röntgenographische Daten für K <sub>2</sub> [PtCl <sub>6</sub> ]<br>Tabelle 55: Röntgenographische Daten für H <sub>2</sub> [Pt(OH) <sub>6</sub> ]<br>Tabelle 56: Röntgenographische Pulverdaten für den Zersetzungsrückstand von $(NO)_2$ [Pt $(NO_3)_6$ ]<br>Tabelle 57: Röntgenographische Pulverdaten für Cd $(CH_3SO_3)_2$<br>Tabelle 58: Röntgenographische Pulverdaten für das DSC/TG Intermediat von Cd $(CH_3SO_3)_2$<br>Tabelle 59: Röntgenographische Pulverdaten für Pb $(CH_3SO_3)_2$<br>Tabelle 60: Röntgenographische Pulverdaten für Hg $(CH_3SO_3)_2$<br>Tabelle 61: Röntgenographische Pulverdaten für das DSC/TG-Intermediat von Pb $(CH_3SO_3)_2$  | 101<br>127<br>127<br>128<br>128<br>129<br>129<br>130<br>132  |
| Co<br>Tabelle 54: Röntgenographische Daten für K <sub>2</sub> [PtCl <sub>6</sub> ]<br>Tabelle 55: Röntgenographische Daten für H <sub>2</sub> [Pt(OH) <sub>6</sub> ]<br>Tabelle 56: Röntgenographische Pulverdaten für den Zersetzungsrückstand von (NO) <sub>2</sub> [Pt(NO <sub>3</sub> ) <sub>6</sub> ]<br>Tabelle 57: Röntgenographische Pulverdaten für Cd(CH <sub>3</sub> SO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub><br>Tabelle 58: Röntgenographische Pulverdaten für das DSC/TG Intermediat von Cd(CH <sub>3</sub> SO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub><br>Tabelle 59: Röntgenographische Pulverdaten für Pb(CH <sub>3</sub> SO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub><br>Tabelle 60: Röntgenographische Pulverdaten für Hg(CH <sub>3</sub> SO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub><br>Tabelle 61: Röntgenographische Pulverdaten für das DSC/TG-Intermediat von Pb(CH <sub>3</sub> SO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub><br>Tabelle 61: Röntgenographische Pulverdaten für das DSC/TG-Intermediat von Pb(CH <sub>3</sub> SO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub><br>Tabelle 62: Röntgenographische Pulverdaten für den Zersetzungsrückstands von Pb(CH <sub>3</sub> SO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>  | 101<br>127<br>127<br>128<br>128<br>129<br>129<br>130<br>132<br>132   |
| Co<br>Tabelle 54: Röntgenographische Daten für K <sub>2</sub> [PtCl <sub>6</sub> ]<br>Tabelle 55: Röntgenographische Daten für H <sub>2</sub> [Pt(OH) <sub>6</sub> ]<br>Tabelle 56: Röntgenographische Pulverdaten für den Zersetzungsrückstand von (NO) <sub>2</sub> [Pt(NO <sub>3</sub> ) <sub>6</sub> ]<br>Tabelle 57: Röntgenographische Pulverdaten für Cd(CH <sub>3</sub> SO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub><br>Tabelle 58: Röntgenographische Pulverdaten für das DSC/TG Intermediat von Cd(CH <sub>3</sub> SO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub><br>Tabelle 59: Röntgenographische Pulverdaten für Pb(CH <sub>3</sub> SO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub><br>Tabelle 60: Röntgenographische Pulverdaten für Hg(CH <sub>3</sub> SO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub><br>Tabelle 61: Röntgenographische Pulverdaten für das DSC/TG-Intermediat von Pb(CH <sub>3</sub> SO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub><br>Tabelle 62: Röntgenographische Pulverdaten für den Zersetzungsrückstands von Pb(CH <sub>3</sub> SO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub><br>Tabelle 63: Röntgenographische Pulverdaten für den Zersetzungsrückstand von Pb(CH <sub>3</sub> SO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>  | 101<br>127<br>127<br>128<br>128<br>129<br>129<br>130<br>132<br>132<br>132  |
| Co<br>Tabelle 54: Röntgenographische Daten für $K_2[PtCl_6]$<br>Tabelle 55: Röntgenographische Daten für $H_2[Pt(OH)_6]$<br>Tabelle 56: Röntgenographische Pulverdaten für den Zersetzungsrückstand von $(NO)_2[Pt(NO_3)_6]$<br>Tabelle 57: Röntgenographische Pulverdaten für Cd $(CH_3SO_3)_2$<br>Tabelle 58: Röntgenographische Pulverdaten für das DSC/TG Intermediat von Cd $(CH_3SO_3)_2$<br>Tabelle 59: Röntgenographische Pulverdaten für Pb $(CH_3SO_3)_2$<br>Tabelle 60: Röntgenographische Pulverdaten für Hg $(CH_3SO_3)_2$<br>Tabelle 61: Röntgenographische Pulverdaten für das DSC/TG-Intermediat von Pb $(CH_3SO_3)_2$<br>Tabelle 62: Röntgenographische Pulverdaten für den Zersetzungsrückstands von Pb $(CH_3SO_3)_2$<br>Tabelle 63: Röntgenographische Pulverdaten für den Zersetzungsrückstand von Pb $(CH_3SO_3)_2$  | 101<br>127<br>127<br>128<br>128<br>129<br>129<br>130<br>132<br>132<br>132<br>133   |
| Co   | 101<br>127<br>127<br>128<br>128<br>129<br>129<br>130<br>132<br>132<br>133<br>133<br>133                                    |
| Co   | 101<br>127<br>127<br>128<br>128<br>129<br>129<br>130<br>132<br>132<br>133<br>133<br>133<br>134<br>134                      |
| Co<br>Tabelle 54: Röntgenographische Daten für $K_2[PtCl_6]$<br>Tabelle 55: Röntgenographische Daten für $H_2[Pt(OH)_6]$<br>Tabelle 56: Röntgenographische Pulverdaten für den Zersetzungsrückstand von $(NO)_2[Pt(NO_3)_6]$<br>Tabelle 57: Röntgenographische Pulverdaten für Cd $(CH_3SO_3)_2$<br>Tabelle 58: Röntgenographische Pulverdaten für das DSC/TG Intermediat von Cd $(CH_3SO_3)_2$<br>Tabelle 59: Röntgenographische Pulverdaten für Pb $(CH_3SO_3)_2$<br>Tabelle 60: Röntgenographische Pulverdaten für Hg $(CH_3SO_3)_2$<br>Tabelle 61: Röntgenographische Pulverdaten für das DSC/TG-Intermediat von Pb $(CH_3SO_3)_2$<br>Tabelle 62: Röntgenographische Pulverdaten für das DSC/TG-Intermediat von Pb $(CH_3SO_3)_2$<br>Tabelle 62: Röntgenographische Pulverdaten für den Zersetzungsrückstands von Pb $(CH_3SO_3)_2$<br>Tabelle 63: Röntgenographische Pulverdaten für den Zersetzungsrückstand von Pb $(CH_3SO_3)_2$<br>Tabelle 64: Röntgenographische Pulverdaten für den Zersetzungsrückstand von Pb $(CH_3SO_3)_2$<br>Tabelle 65: Röntgenographische Pulverdaten für den Zersetzungsrückstand von Pb $(CH_3SO_3)_2$<br>Tabelle 65: Röntgenographische Pulverdaten für den Zersetzungsrückstand von Sn $(CH_3SO_3)_2$<br>Tabelle 65: Röntgenographische Pulverdaten für den Zersetzungsrückstand von Sn $(CH_3SO_3)_2$<br>Tabelle 66: Röntgenographische Pulverdaten für Co $(CH_3SO_3)_2(CH_3SO_3H)_2$  | 101<br>127<br>127<br>128<br>128<br>129<br>129<br>130<br>132<br>132<br>132<br>133<br>133<br>134<br>134<br>135               |
| Co   | 101<br>127<br>127<br>128<br>128<br>129<br>129<br>130<br>132<br>133<br>133<br>133<br>134<br>134<br>134<br>135<br>von        |
| Co<br>Tabelle 54: Röntgenographische Daten für $K_2[PtCl_6]$<br>Tabelle 55: Röntgenographische Daten für $H_2[Pt(OH)_6]$<br>Tabelle 56: Röntgenographische Pulverdaten für den Zersetzungsrückstand von $(NO)_2[Pt(NO_3)_6]$<br>Tabelle 57: Röntgenographische Pulverdaten für Cd $(CH_3SO_3)_2$<br>Tabelle 58: Röntgenographische Pulverdaten für das DSC/TG Intermediat von Cd $(CH_3SO_3)_2$<br>Tabelle 59: Röntgenographische Pulverdaten für Pb $(CH_3SO_3)_2$<br>Tabelle 60: Röntgenographische Pulverdaten für Hg $(CH_3SO_3)_2$<br>Tabelle 61: Röntgenographische Pulverdaten für das DSC/TG-Intermediat von Pb $(CH_3SO_3)_2$<br>Tabelle 62: Röntgenographische Pulverdaten für den Zersetzungsrückstands von Pb $(CH_3SO_3)_2$<br>Tabelle 63: Röntgenographische Pulverdaten für den Zersetzungsrückstand von Pb $(CH_3SO_3)_2$<br>Tabelle 64: Röntgenographische Pulverdaten für den Zersetzungsrückstand von Pb $(CH_3SO_3)_2$<br>Tabelle 65: Röntgenographische Pulverdaten für den Zersetzungsrückstand von Sn $(CH_3SO_3)_2$<br>Tabelle 65: Röntgenographische Pulverdaten für den Zersetzungsrückstand von Sn $(CH_3SO_3)_2$<br>Tabelle 65: Röntgenographische Pulverdaten für Co $(CH_3SO_3)_2$ (CH $_3SO_3H)_2$<br>Tabelle 66: Röntgenographische Pulverdaten für Zn $(CH_3SO_3)_2$ (CH $_3SO_3H)_2$<br>Tabelle 67: Röntgenographische Pulverdaten für Zn $(CH_3SO_3)_2$ (CH $_3SO_3H)_2$<br>Tabelle 68: Röntgenographische Pulverdaten für Co $(CH_3SO_3)_2$ (CH $_$   | 101<br>127<br>127<br>128<br>128<br>129<br>129<br>130<br>132<br>133<br>133<br>133<br>133<br>134<br>135<br>von<br>135        |
| Co<br>Tabelle 54: Röntgenographische Daten für K <sub>2</sub> [PtCl <sub>6</sub> ]<br>Tabelle 55: Röntgenographische Daten für H <sub>2</sub> [Pt(OH) <sub>6</sub> ]<br>Tabelle 56: Röntgenographische Pulverdaten für den Zersetzungsrückstand von (NO) <sub>2</sub> [Pt(NO <sub>3</sub> ) <sub>6</sub> ]<br>Tabelle 57: Röntgenographische Pulverdaten für Cd(CH <sub>3</sub> SO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub><br>Tabelle 58: Röntgenographische Pulverdaten für das DSC/TG Intermediat von Cd(CH <sub>3</sub> SO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub><br>Tabelle 59: Röntgenographische Pulverdaten für Pb(CH <sub>3</sub> SO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub><br>Tabelle 60: Röntgenographische Pulverdaten für das DSC/TG Intermediat von Pb(CH <sub>3</sub> SO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub><br>Tabelle 61: Röntgenographische Pulverdaten für das DSC/TG-Intermediat von Pb(CH <sub>3</sub> SO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub><br>Tabelle 62: Röntgenographische Pulverdaten für den Zersetzungsrückstands von Pb(CH <sub>3</sub> SO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub><br>Tabelle 63: Röntgenographische Pulverdaten für den Zersetzungsrückstand von Pb(CH <sub>3</sub> SO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub><br>Tabelle 64: Röntgenographische Pulverdaten für den Zersetzungsrückstand von Pb(CH <sub>3</sub> SO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub><br>Tabelle 65: Röntgenographische Pulverdaten für den Zersetzungsrückstand von Sn(CH <sub>3</sub> SO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub><br>Tabelle 65: Röntgenographische Pulverdaten für den Zersetzungsrückstand von Sn(CH <sub>3</sub> SO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub><br>Tabelle 66: Röntgenographische Pulverdaten für Co(CH <sub>3</sub> SO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> (CH <sub>3</sub> SO <sub>3</sub> H) <sub>2</sub><br>Tabelle 66: Röntgenographische Pulverdaten für Zn(CH <sub>3</sub> SO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> (CH <sub>3</sub> SO <sub>3</sub> H) <sub>2</sub><br>Tabelle 67: Röntgenographische Pulverdaten für Co(CH <sub>3</sub> SO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> (CH <sub>3</sub> SO <sub>3</sub> H) <sub>2</sub><br>Tabelle 68: Röntgenographische Pulverdaten für das DSC/TG Intermediat<br>Zn(CH <sub>3</sub> SO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> (CH <sub>3</sub> SO <sub>3</sub> H) <sub>2</sub> (Zn <sub>3</sub> O(SO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> )<br>Tabelle 69: Röntgenographische Pulverdaten für den Zersetzungsrückstand | 101<br>127<br>127<br>128<br>129<br>129<br>129<br>130<br>132<br>132<br>132<br>133<br>133<br>134<br>135<br>von<br>135<br>von |

| Tabelle               | 70:                               | Röntgenographische   | Pulverdaten                           | für                               | den    | Zersetzung      | gsrückstand | von |
|-----------------------|-----------------------------------|--|---------------------------------------|-----------------------------------|--------|-----------------|-------------|-----|
| Zn(CH₃SC              | 0 <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> (CH | <sub>3</sub> SO <sub>3</sub> H) <sub>2</sub> (ZnO)   |                                       |                                   |        |                 |             | 136 |
| Tabelle               | 71:                               | Röntgenographische   | Pulverdaten                           | für                               | das    | DSC/TG          | Intermediat | von |
| Co(CH <sub>3</sub> SC | 0₃)₂(CH                           | <sub>3</sub> SO <sub>3</sub> H) <sub>2</sub> (Co(CH <sub>3</sub> SO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ). |                                       |                                   |        |                 |             | 137 |
| Tabelle               | 72:                               | Röntgenographische   | Pulverdaten                           | für                               | den    | Zersetzun       | gsrückstand | von |
| Co(CH <sub>3</sub> SC | 0₃)₂(CH                           | <sub>3</sub> SO <sub>3</sub> H) <sub>2</sub> (Co <sub>9</sub> S <sub>8</sub> )                     |                                       |                                   |        |                 |             | 138 |
| Tabelle               | 73:                               | Röntgenographische   | Pulverdaten                           | für                               | den    | Zersetzung      | gsrückstand | von |
| Co(CH <sub>3</sub> SC | 0₃)₂(CH                           | <sub>3</sub> SO <sub>3</sub> H) <sub>2</sub> im Sauerstoffstr                                      | rom (CoO)                             |                                   |        |                 |             | 138 |
| Tabelle               | 74:                               | Röntgenographische   | Pulverdaten                           | für                               | den    | Zersetzun       | gsrückstand | von |
| Co(CH <sub>3</sub> SC | 0₃)₂(CH                           | <sub>3</sub> SO <sub>3</sub> H) <sub>2</sub> im Sauerstoffstr                                      | rom (Co <sub>3</sub> O <sub>4</sub> ) |                                   |        |                 |             | 139 |
| Tabelle 75            | : Röntg                           | genographische Pulverda  | aten für Ni(CH <sub>3</sub> S         | SO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> (0 | CH₃SO₃ | H) <sub>2</sub> |             | 139 |

### 9. Danksagung

Als erstes möchte ich Herrn *Prof. Dr. Mathias Wickleder* für die Bereitstellung des interessanten Themas und die Unterstützung während der Promotionszeit danken.

Herrn *Prof. Dr. Rüdiger Beckhaus* danke ich für die freundliche Übernahme des Zweitgutachtens.

Herrn Prof. Dr. Thomas Müller danke ich für die Übernahme des Amts als Drittprüfer.

An dieser Stelle möchte ich zuerst dem gesamten Arbeitskreis Wickleder für die schöne Diplom- und Promotionszeit danken.

Wolfgang Saak danke ich für die ruhige Hand, die er des Öfteren bei der Auswahl der Kristalle bewiesen hat.

Detlev Haase danke ich für die Gespräche über: "Wie arbeite ich eine cif richtig auf?".

Christina Zitzer, Jörn Bruns, Mareike Ahlers, Frauke Gerlach und Katja Rieß danke ich für die DTA- und DSC-Messungen.

Stefan Schwarzer, Christian Logemann und Kai Neuschulz danke ich für die Messungen am Pulverdiffraktometer.

Marcel Fabian danke ich für die Daten, die er berechnet hat und mir zur Verfügung stellte.

*Thorsten Langer* der Universität Münster danke ich für das gemessene Mößbauer-Spektrum von Sn(CH<sub>3</sub>SO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>.

Marit Gudenschwager danke ich dafür, dass sie Farbe in mein Leben brachte und die schöne Zeit, die ich seitdem mit ihr verbringen konnte.

Christian Logemann, Patrick Zark und Katja Rieß danke ich für die schöne Zeit, die ich in ihrer Gegenwart erleben durfte.

*Christian Logemann* und *Marit Gudenschwager* bin ich abermals zu Dank verpflichtet für das Korrekturlesen meiner Arbeit.

Meiner Familie und meinen Freunden danke ich für die Unterstützung, die ich während dieser Zeit von ihnen erhalten habe.

## 10. Anhang

## 10.1: Kristallographische Daten für (NO)<sub>2</sub>[Pt(NO<sub>3</sub>)<sub>6</sub>]

| Molmasse                                       | 627,17 g/mol  |  |  |  |  |
|--|---|--|--|--|--|
| Kristallsystem                                 | monoklin  |  |  |  |  |
| Raumgruppe                                     | <i>P</i> 2 <sub>1</sub> / <i>c</i> (Nr.14)              |  |  |  |  |
| Gitterkonstanten                               | <i>a</i> = 711,38(2) pm α = 90°                         |  |  |  |  |
|  | $b = 934,96(3) \text{ pm}$ $\beta = 107,559(2)^{\circ}$ |  |  |  |  |
|  | $c = 1156,68(4) \text{ pm}$ $\gamma = 90^{\circ}$       |  |  |  |  |
| Zellvolumen                                    | 0,73348(4) nm <sup>3</sup>                              |  |  |  |  |
| Ζ  | 2   |  |  |  |  |
| Dichte (berechnet)                             | 2,840 g/cm <sup>3</sup>                                 |  |  |  |  |
| Diffraktometer                                 | Bruker Apex-II  |  |  |  |  |
| Strahlung / Wellenlänge                        | Μο-Κα   |  |  |  |  |
|  | (Graphit-Monochromator; λ = 71,073 pm)                  |  |  |  |  |
| Messtemperatur                                 | 153,0 K   |  |  |  |  |
| Messbereich                                    | 5,72° < 2θ < 68,70°                                     |  |  |  |  |
| Indexbereich                                   | -11≤ <i>h</i> ≤ 10                                      |  |  |  |  |
|  | $-14 \le k \le 13$                                      |  |  |  |  |
|  | -18 ≤ <i>I</i> ≤ 17                                     |  |  |  |  |
| Absorptionskorrektur                           | numerisch nach Kristallgestaltoptimierung               |  |  |  |  |
| Absorptionskoeffizient $\mu$                   | 9,709 mm <sup>-1</sup>                                  |  |  |  |  |
| gemessene Reflexe                              | 12740   |  |  |  |  |
| symmetrieunabhängige Reflexe                   | 3041 [ <i>R</i> <sub>int</sub> = 0,0596]                |  |  |  |  |
| davon mit [ <i>I</i> >2 <i>σ</i> ( <i>I</i> )] | 2209  |  |  |  |  |
| Strukturbestimmung                             | SHELXS-97 und SHELXL-97 [X]                             |  |  |  |  |
| Streufaktoren                                  | nach International Tables, Vol. C [X]                   |  |  |  |  |
| Parameter                                      | 134   |  |  |  |  |
| Goodness-of-fit                                | 0,991   |  |  |  |  |
| Gütekriterien $[l > 2\sigma(l)]$               | $R_1 = 0,0258, \ wR_2 = 0,0699$                         |  |  |  |  |
| Gütekriterien (alle Daten)                     | $R_1 = 0.0356, wR_2 = 0.0732$                           |  |  |  |  |
| Max. / Min. Restelektronendichte               | 4,068 und -2,172 e/Å <sup>-3</sup>                      |  |  |  |  |

## 10.2: Kristallographische Daten für (NO)<sub>6</sub>[Ni<sub>4</sub>(NO<sub>3</sub>)<sub>12</sub>](NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>·HNO<sub>3</sub>

| Molmasse                         | 1346,06 g/mol   |  |  |  |  |
|----------------------------------|---|--|--|--|--|
| Kristallsystem                   | orthorhombisch  |  |  |  |  |
| Raumgruppe                       | P2 <sub>1</sub> 2 <sub>1</sub> 2 <sub>1</sub> (Nr.19) |  |  |  |  |
| Gitterkonstanten                 | $a = 1167,68(4) \text{ pm}$ $\alpha = 90^{\circ}$     |  |  |  |  |
|                                  | $b = 1791,97(6) \text{ pm}$ $\beta = 90^{\circ}$      |  |  |  |  |
|                                  | $c = 1834,11(6) \text{ pm}$ $\gamma = 90^{\circ}$     |  |  |  |  |
| Zellvolumen                      | 3,8379(2) nm <sup>3</sup>                             |  |  |  |  |
| Ζ                                | 4   |  |  |  |  |
| Dichte (berechnet)               | 2,330 g/cm <sup>3</sup>                               |  |  |  |  |
| Diffraktometer                   | Bruker Apex-II  |  |  |  |  |
| Strahlung / Wellenlänge          | Μο-Κα   |  |  |  |  |
|                                  | (Graphit-Monochromator; λ = 71,073 pm)                |  |  |  |  |
| Messtemperatur                   | 153,0 K   |  |  |  |  |
| Messbereich                      | 3,18° < 2θ < 50,00°                                   |  |  |  |  |
| Indexbereich                     | -13≤ <i>h</i> ≤ 13                                    |  |  |  |  |
|                                  | $-21 \le k \le 21$                                    |  |  |  |  |
|                                  | -21 ≤ <i>I</i> ≤ 21                                   |  |  |  |  |
| Absorptionskorrektur             | numerisch nach Kristallgestaltoptimierung             |  |  |  |  |
| Absorptionskoeffizient $\mu$     | 2,121 mm <sup>-1</sup>                                |  |  |  |  |
| gemessene Reflexe                | 53559   |  |  |  |  |
| symmetrieunabhängige Reflexe     | $6745 [R_{int} = 0,0960]$                             |  |  |  |  |
| davon mit [/>2ơ(/)]              | 3838  |  |  |  |  |
| Strukturbestimmung               | SHELXS-97 und SHELXL-97 [X]                           |  |  |  |  |
| Streufaktoren                    | nach International Tables, Vol. C [X]                 |  |  |  |  |
| Parameter                        | 687   |  |  |  |  |
| Goodness-of-fit                  | 0,809   |  |  |  |  |
| Gütekriterien $[l > 2\sigma(l)]$ | $R_1 = 0.0398, \ wR_2 = 0.0762$                       |  |  |  |  |
| Gütekriterien (alle Daten)       | $R_1 = 0,0841, \ wR_2 = 0,0857$                       |  |  |  |  |
| Flack-X Parameter                | 0,16(2)   |  |  |  |  |
| Max. / Min. Restelektronendichte | 1,451 und -0,323 e/Å <sup>-3</sup>                    |  |  |  |  |

## 10.3: Kristallographische Daten für Sn(CH<sub>3</sub>SO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>

| Molmasse                                       | 308,88 g/mol                                      |  |  |  |  |
|--|---|--|--|--|--|
| Kristallsystem                                 | tetragonal  |  |  |  |  |
| Raumgruppe                                     | P4 <sub>3</sub> 2 <sub>1</sub> 2 (Nr.96)          |  |  |  |  |
| Gitterkonstanten                               | $a = 745,94(2) \text{ pm}$ $\alpha = 90^{\circ}$  |  |  |  |  |
|  | $b = 745,94(2) \text{ pm}$ $\beta = 90^{\circ}$   |  |  |  |  |
|  | $c = 1397,68(4) \text{ pm}$ $\gamma = 90^{\circ}$ |  |  |  |  |
| Zellvolumen                                    | 0,77771(4) nm <sup>3</sup>                        |  |  |  |  |
| Z  | 4   |  |  |  |  |
| Dichte (berechnet)                             | 2,638 g/cm <sup>3</sup>                           |  |  |  |  |
| Diffraktometer                                 | Bruker Apex-II                                    |  |  |  |  |
| Strahlung / Wellenlänge                        | Μο-Κα   |  |  |  |  |
|  | (Graphit-Monochromator; λ = 71,073 pm)            |  |  |  |  |
| Messtemperatur                                 | 153,0 K   |  |  |  |  |
| Messbereich                                    | 6,2° < 2 <i>θ</i> < 80,50°                        |  |  |  |  |
| Indexbereich                                   | -13≤ <i>h</i> ≤ 13                                |  |  |  |  |
|  | -11 ≤ <i>k</i> ≤ 13                               |  |  |  |  |
|  | -15 ≤ <i>I</i> ≤ 25                               |  |  |  |  |
| Absorptionskorrektur                           | numerisch nach Kristallgestaltoptimierung         |  |  |  |  |
| Absorptionskoeffizient $\mu$                   | 3,804 mm <sup>-1</sup>                            |  |  |  |  |
| gemessene Reflexe                              | 24527   |  |  |  |  |
| symmetrieunabhängige Reflexe                   | 2445 [ <i>R</i> <sub>int</sub> = 0,0214]          |  |  |  |  |
| davon mit [ <i>l</i> >2 <i>σ</i> ( <i>l</i> )] | 2421  |  |  |  |  |
| Strukturbestimmung                             | SHELXS-97 und SHELXL-97 [X]                       |  |  |  |  |
| Streufaktoren                                  | nach International Tables, Vol. C [X]             |  |  |  |  |
| Parameter                                      | 63  |  |  |  |  |
| Goodness-of-fit                                | 1,310   |  |  |  |  |
| Gütekriterien [ $l > 2\sigma(l)$ ]             | $R_1 = 0,0130, \ wR_2 = 0,0320$                   |  |  |  |  |
| Gütekriterien (alle Daten)                     | $R_1 = 0,0133, \ wR_2 = 0,0321$                   |  |  |  |  |
| Flack-X Parameter                              | 0,009(14)   |  |  |  |  |
| Max. / Min. Restelektronendichte               | 0,476 und -0,619 e/Å <sup>-3</sup>                |  |  |  |  |

## 10.4: Kristallographische Daten für Pb(CH<sub>3</sub>SO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>

| Molmasse                                       | 794,76 g/mol                                       |  |  |  |  |
|--|--|--|--|--|--|
| Kristallsystem                                 | orthorhombisch                                     |  |  |  |  |
| Raumgruppe                                     |  |  |  |  |  |
| Gitterkonstanten                               | $a = 1424,38(12) \text{ pm}$ $\alpha = 90^{\circ}$ |  |  |  |  |
|  | $b = 531,49(5) \text{ pm}$ $\beta = 90^{\circ}$    |  |  |  |  |
|  | $c = 2012,24(17) \text{ pm}$ $\gamma = 90^{\circ}$ |  |  |  |  |
| Zellvolumen                                    | 1,5234(2) nm <sup>3</sup>                          |  |  |  |  |
| Z  | 4  |  |  |  |  |
| Dichte (berechnet)                             | 3,465 g/cm <sup>3</sup>                            |  |  |  |  |
| Diffraktometer                                 | Bruker Apex-II                                     |  |  |  |  |
| Strahlung / Wellenlänge                        | Μο-Κα  |  |  |  |  |
|  | (Graphit-Monochromator; λ = 71,073 pm)             |  |  |  |  |
| Messtemperatur                                 | 153,0 K  |  |  |  |  |
| Messbereich                                    | 6,06° < 2θ < 60,20°                                |  |  |  |  |
| Indexbereich                                   | -19≤ <i>h</i> ≤ 20                                 |  |  |  |  |
|  | $-7 \le k \le 6$                                   |  |  |  |  |
|  | -28 ≤ <i>l</i> ≤ 28                                |  |  |  |  |
| Absorptionskorrektur                           | numerisch nach Kristallgestaltoptimierung          |  |  |  |  |
| Absorptionskoeffizient $\mu$                   | 22,679 mm <sup>-1</sup>                            |  |  |  |  |
| gemessene Reflexe                              | 13909  |  |  |  |  |
| symmetrieunabhängige Reflexe                   | 4358 [ <i>R</i> <sub>int</sub> = 0,0758]           |  |  |  |  |
| davon mit [ <i>l</i> >2 <i>σ</i> ( <i>l</i> )] | 3956   |  |  |  |  |
| Strukturbestimmung                             | SHELXS-97 und SHELXL-97 [X]                        |  |  |  |  |
| Streufaktoren                                  | nach International Tables, Vol. C [X]              |  |  |  |  |
| Parameter                                      | 205  |  |  |  |  |
| Goodness-of-fit                                | 1,014  |  |  |  |  |
| Gütekriterien [ $l > 2\sigma(l)$ ]             | $R_1 = 0.0284, \ wR_2 = 0.0676$                    |  |  |  |  |
| Gütekriterien (alle Daten)                     | $R_1 = 0.0313, \ wR_2 = 0.0685$                    |  |  |  |  |
| Flack-X Parameter                              | 0,127(8)   |  |  |  |  |
| Max. / Min. Restelektronendichte               | 1,868 und -1,563 e/Å <sup>-3</sup>                 |  |  |  |  |

## 10.5: Kristallographische Daten für Hg(CH<sub>3</sub>SO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>

| Molmasse                         | 781,56 g/mol  |  |  |  |  |
|----------------------------------|---|--|--|--|--|
| Kristallsystem                   | orthorhombisch  |  |  |  |  |
| Raumgruppe                       | <i>Pca</i> 2 <sub>1</sub> (Nr.96)                       |  |  |  |  |
| Gitterkonstanten                 | $a = 1457,35(9) \text{ pm}$ $\alpha = 90^{\circ}$       |  |  |  |  |
|                                  | $b = 503,96(2) \text{ pm}$ $\beta = 90^{\circ}$         |  |  |  |  |
|                                  | $c = 1990,80(11) \text{ pm}$ $\gamma = 90^{\circ}$      |  |  |  |  |
| Zellvolumen                      | 1,46214(13) nm <sup>3</sup>                             |  |  |  |  |
| Ζ                                | 4   |  |  |  |  |
| Dichte (berechnet)               | 3,550 g/cm <sup>3</sup>                                 |  |  |  |  |
| Diffraktometer                   | IPDS I  |  |  |  |  |
| Strahlung / Wellenlänge          | Μο-Κα   |  |  |  |  |
|                                  | (Graphit-Monochromator; $\lambda = 71,073 \text{ pm}$ ) |  |  |  |  |
| Messtemperatur                   | 153,0 K   |  |  |  |  |
| Messbereich                      | 6,06° < 2 <i>θ</i> < 60,20°                             |  |  |  |  |
| Indexbereich                     | -19≤ <i>h</i> ≤ 19                                      |  |  |  |  |
|                                  | $-6 \le k \le 6$  |  |  |  |  |
|                                  | -26 ≤ <i>l</i> ≤ 26                                     |  |  |  |  |
| Absorptionskorrektur             | numerisch nach Kristallgestaltoptimierung               |  |  |  |  |
| Absorptionskoeffizient $\mu$     | 21,604 mm <sup>-1</sup>                                 |  |  |  |  |
| gemessene Reflexe                | 17418   |  |  |  |  |
| symmetrieunabhängige Reflexe     | 3427 [ <i>R</i> <sub>int</sub> = 0,0518]                |  |  |  |  |
| davon mit [/>2ơ(/)]              | 2984  |  |  |  |  |
| Strukturbestimmung               | SHELXS-97 und SHELXL-97 [X]                             |  |  |  |  |
| Streufaktoren                    | nach International Tables, Vol. C [X]                   |  |  |  |  |
| Parameter                        | 204   |  |  |  |  |
| Goodness-of-fit                  | 1,059   |  |  |  |  |
| Gütekriterien $[l > 2\sigma(l)]$ | $R_1 = 0,0342, \ wR_2 = 0,0867$                         |  |  |  |  |
| Gütekriterien (alle Daten)       | $R_1 = 0.0388, \ wR_2 = 0.0875$                         |  |  |  |  |
| Flack-X Parameter                | 0,503(15)   |  |  |  |  |
| Max. / Min. Restelektronendichte | 2,709 und -1,677 e/Å <sup>-3</sup>                      |  |  |  |  |

## 10.6: Kristallographische Daten für Cd(CH<sub>3</sub>SO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>

| Molmasse                                       | 302,59 g/mol  |  |  |  |  |  |
|--|---|--|--|--|--|--|
| Kristallsystem                                 | monoklin  |  |  |  |  |  |
| Raumgruppe                                     | /2/a (Nr.96)  |  |  |  |  |  |
| Gitterkonstanten                               | $a = 976,34(6) \text{ pm}$ $\alpha = 90^{\circ}$          |  |  |  |  |  |
|  | $b = 899,84(4) \text{ pm}$ $\beta = 117,6340(19)^{\circ}$ |  |  |  |  |  |
|  | $c = 993,59(4) \text{ pm}$ $\gamma = 90^{\circ}$          |  |  |  |  |  |
| Zellvolumen                                    | 0,77334(7) nm <sup>3</sup>                                |  |  |  |  |  |
| Ζ  | 4   |  |  |  |  |  |
| Dichte (berechnet)                             | 2,599 g/cm <sup>3</sup>                                   |  |  |  |  |  |
| Diffraktometer                                 | Bruker Apex-II  |  |  |  |  |  |
| Strahlung / Wellenlänge                        | Μο-Κα   |  |  |  |  |  |
|  | (Graphit-Monochromator; λ = 71,073 pm)                    |  |  |  |  |  |
| Messtemperatur                                 | 153,0 K   |  |  |  |  |  |
| Messbereich                                    | 6,48° < 2θ < 80,40°                                       |  |  |  |  |  |
| Indexbereich                                   | -17≤ h ≤ 17   |  |  |  |  |  |
|  | -15 ≤ <i>k</i> ≤ 16                                       |  |  |  |  |  |
|  | -18 ≤ <i>I</i> ≤ 18                                       |  |  |  |  |  |
| Absorptionskorrektur                           | numerisch nach Kristallgestaltoptimierung                 |  |  |  |  |  |
| Absorptionskoeffizient $\mu$                   | 3,344 mm <sup>-1</sup>                                    |  |  |  |  |  |
| gemessene Reflexe                              | 10459   |  |  |  |  |  |
| symmetrieunabhängige Reflexe                   | 2427 [ <i>R</i> <sub>int</sub> = 0,0435]                  |  |  |  |  |  |
| davon mit [ <i>l</i> >2 <i>σ</i> ( <i>l</i> )] | 2400  |  |  |  |  |  |
| Strukturbestimmung                             | SHELXS-97 und SHELXL-97 [X]                               |  |  |  |  |  |
| Streufaktoren                                  | nach International Tables, Vol. C [X]                     |  |  |  |  |  |
| Parameter                                      | 64  |  |  |  |  |  |
| Goodness-of-fit                                | 1,186   |  |  |  |  |  |
| Gütekriterien [ $l > 2\sigma(l)$ ]             | $R_1 = 0,0170, \ wR_2 = 0,0424$                           |  |  |  |  |  |
| Gütekriterien (alle Daten)                     | $R_1 = 0.0174, \ wR_2 = 0.0425$                           |  |  |  |  |  |
| Max. / Min. Restelektronendichte               | 0,894 und -0,894 e/Å <sup>-3</sup>                        |  |  |  |  |  |

## 10.7: Kristallographische Daten für Cd(CH<sub>3</sub>SO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>(CH<sub>3</sub>SO<sub>3</sub>H)<sub>2</sub>

| Molmasse                                       | 494,79 g/mol  |  |  |  |  |  |  |
|--|---|--|--|--|--|--|--|
| Kristallsystem                                 | triklin   |  |  |  |  |  |  |
| Raumgruppe                                     | <i>P</i> -1 (Nr.2)  |  |  |  |  |  |  |
| Gitterkonstanten                               | $a = 847,79(9) \text{ pm}$ $a = 89,527(13)^{\circ}$         |  |  |  |  |  |  |
|  | $b = 849,17(10) \text{ pm}$ $\beta = 86,229(13)^{\circ}$    |  |  |  |  |  |  |
|  | $c = 1068, 14(11) \text{ pm}$ $\gamma = 79,883(13)^{\circ}$ |  |  |  |  |  |  |
| Zellvolumen                                    | 0,75537(14) nm <sup>3</sup>                                 |  |  |  |  |  |  |
| Z  | 2   |  |  |  |  |  |  |
| Dichte (berechnet)                             | 2,175 g/cm <sup>3</sup>                                     |  |  |  |  |  |  |
| Diffraktometer                                 | IPDS I  |  |  |  |  |  |  |
| Strahlung / Wellenlänge                        | Мо-Ка   |  |  |  |  |  |  |
|  | (Graphit-Monochromator; λ = 71,073 pm)                      |  |  |  |  |  |  |
| Messtemperatur                                 | 153,0 K   |  |  |  |  |  |  |
| Messbereich                                    | 6,00° < 2θ < 56,60°   |  |  |  |  |  |  |
| Indexbereich                                   | -11≤ <i>h</i> ≤ 11  |  |  |  |  |  |  |
|  | $-11 \le k \le 11$  |  |  |  |  |  |  |
|  | -13 ≤ / ≤ 13  |  |  |  |  |  |  |
| Absorptionskorrektur                           | numerisch nach Kristallgestaltoptimierung                   |  |  |  |  |  |  |
| Absorptionskoeffizient $\mu$                   | 2,053 mm <sup>-1</sup>                                      |  |  |  |  |  |  |
| gemessene Reflexe                              | 11603   |  |  |  |  |  |  |
| symmetrieunabhängige Reflexe                   | 3441 [ <i>R</i> <sub>int</sub> = 0,0563]                    |  |  |  |  |  |  |
| davon mit [ <i>I</i> >2 <i>σ</i> ( <i>I</i> )] | 3007  |  |  |  |  |  |  |
| Strukturbestimmung                             | SHELXS-97 und SHELXL-97 [X]                                 |  |  |  |  |  |  |
| Streufaktoren                                  | nach International Tables, Vol. C [X]                       |  |  |  |  |  |  |
| Parameter                                      | 196   |  |  |  |  |  |  |
| Goodness-of-fit                                | 1,031   |  |  |  |  |  |  |
| Gütekriterien [ $l > 2\sigma(l)$ ]             | $R_1 = 0,0322, \ wR_2 = 0,0842$                             |  |  |  |  |  |  |
| Gütekriterien (alle Daten)                     | $R_1 = 0,0364, wR_2 = 0,0853$                               |  |  |  |  |  |  |
| Max. / Min. Restelektronendichte               | 1,023 und -0,529 e/Å <sup>-3</sup>                          |  |  |  |  |  |  |

## 10.8: Kristallographische Daten für Zn(CH<sub>3</sub>SO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>(CH<sub>3</sub>SO<sub>3</sub>H)<sub>2</sub>

| Molmasse                                       | 447,76 g/mol                                      |  |  |  |  |  |  |
|--|---|--|--|--|--|--|--|
| Kristallsystem                                 | orthorhombisch                                    |  |  |  |  |  |  |
| Raumgruppe                                     | <i>Pccn</i> (Nr.56)                               |  |  |  |  |  |  |
| Gitterkonstanten                               | $a = 1066,69(4) \text{ pm}$ $\alpha = 90^{\circ}$ |  |  |  |  |  |  |
|  | $b = 1283,87(5) \text{ pm}$ $\beta = 90^{\circ}$  |  |  |  |  |  |  |
|  | $c = 1043,20(4) \text{ pm}$ $\gamma = 90^{\circ}$ |  |  |  |  |  |  |
| Zellvolumen                                    | 1,42865(9) nm <sup>3</sup>                        |  |  |  |  |  |  |
| Ζ  | 4   |  |  |  |  |  |  |
| Dichte (berechnet)                             | 2,082 g/cm <sup>3</sup>                           |  |  |  |  |  |  |
| Diffraktometer                                 | Bruker Apex-II                                    |  |  |  |  |  |  |
| Strahlung / Wellenlänge                        | Мо-Кα   |  |  |  |  |  |  |
|  | (Graphit-Monochromator; λ = 71,073 pm)            |  |  |  |  |  |  |
| Messtemperatur                                 | 153,0 K   |  |  |  |  |  |  |
| Messbereich                                    | 6,32° < 2θ < 56,64°                               |  |  |  |  |  |  |
| Indexbereich                                   | -14≤ <i>h</i> ≤ 14                                |  |  |  |  |  |  |
|  | $-17 \le k \le 17$                                |  |  |  |  |  |  |
|  | -12 ≤ / ≤ 13                                      |  |  |  |  |  |  |
| Absorptionskorrektur                           | numerisch nach Kristallgestaltoptimierung         |  |  |  |  |  |  |
| Absorptionskoeffizient $\mu$                   | 2,361 mm <sup>-1</sup>                            |  |  |  |  |  |  |
| gemessene Reflexe                              | 19724   |  |  |  |  |  |  |
| symmetrieunabhängige Reflexe                   | 1772 [ <i>R</i> <sub>int</sub> = 0,1077]          |  |  |  |  |  |  |
| davon mit [ <i>I</i> >2 <i>σ</i> ( <i>I</i> )] | 976   |  |  |  |  |  |  |
| Strukturbestimmung                             | SHELXS-97 und SHELXL-97 [X]                       |  |  |  |  |  |  |
| Streufaktoren                                  | nach International Tables, Vol. C [X]             |  |  |  |  |  |  |
| Parameter                                      | 117   |  |  |  |  |  |  |
| Goodness-of-fit                                | 0,786   |  |  |  |  |  |  |
| Gütekriterien [ $l > 2\sigma(l)$ ]             | $R_1 = 0.0283, \ wR_2 = 0.0493$                   |  |  |  |  |  |  |
| Gütekriterien (alle Daten)                     | $R_1 = 0,0762, \ wR_2 = 0,0569$                   |  |  |  |  |  |  |
| Max. / Min. Restelektronendichte               | 0,0470 und -0,375 e/Å <sup>-3</sup>               |  |  |  |  |  |  |

## 10.9: Kristallographische Daten für Co(CH<sub>3</sub>SO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>(CH<sub>3</sub>SO<sub>3</sub>H)<sub>2</sub>

| Molmasse                                       | 441.32 a/mol                                       |  |  |  |  |  |  |
|--|--|--|--|--|--|--|--|
| Kristallsystem                                 | orthorhomhisch                                     |  |  |  |  |  |  |
|  |  |  |  |  |  |  |  |
| Raungruppe                                     | <i>РССП</i> (NГ.56)                                |  |  |  |  |  |  |
| Gitterkonstanten                               | $a = 1070,91(15) \text{ pm}$ $\alpha = 90^{\circ}$ |  |  |  |  |  |  |
|  | $b = 1286,40(16) \text{ pm}$ $\beta = 90^{\circ}$  |  |  |  |  |  |  |
|  | $c = 1049,08(11) \text{ pm}$ $\gamma = 90^{\circ}$ |  |  |  |  |  |  |
| Zellvolumen                                    | 1,4452(3) nm <sup>3</sup>                          |  |  |  |  |  |  |
| Ζ  | 4  |  |  |  |  |  |  |
| Dichte (berechnet)                             | 2,028 g/cm <sup>3</sup>                            |  |  |  |  |  |  |
| Diffraktometer                                 | IPDS I   |  |  |  |  |  |  |
| Strahlung / Wellenlänge                        | Μο-Κα  |  |  |  |  |  |  |
|  | (Graphit-Monochromator; λ = 71,073 pm)             |  |  |  |  |  |  |
| Messtemperatur                                 | 153,0 K  |  |  |  |  |  |  |
| Messbereich                                    | 6,30° < 2 <i>θ</i> < 56,62°                        |  |  |  |  |  |  |
| Indexbereich                                   | -14≤ <i>h</i> ≤ 14                                 |  |  |  |  |  |  |
|  | -17 ≤ <i>k</i> ≤ 17                                |  |  |  |  |  |  |
|  | -13 ≤ <i>I</i> ≤ 13                                |  |  |  |  |  |  |
| Absorptionskorrektur                           | numerisch nach Kristallgestaltoptimierung          |  |  |  |  |  |  |
| Absorptionskoeffizient $\mu$                   | 2,361 mm <sup>-1</sup>                             |  |  |  |  |  |  |
| gemessene Reflexe                              | 18613  |  |  |  |  |  |  |
| symmetrieunabhängige Reflexe                   | 1781 [ <i>R</i> <sub>int</sub> = 0,1027]           |  |  |  |  |  |  |
| davon mit [ <i>l</i> >2 <i>σ</i> ( <i>l</i> )] | 789  |  |  |  |  |  |  |
| Strukturbestimmung                             | SHELXS-97 und SHELXL-97 [X]                        |  |  |  |  |  |  |
| Streufaktoren                                  | nach International Tables, Vol. C [X]              |  |  |  |  |  |  |
| Parameter                                      | 120  |  |  |  |  |  |  |
| Goodness-of-fit                                | 0,762  |  |  |  |  |  |  |
| Gütekriterien [ $l > 2\sigma(l)$ ]             | $R_1 = 0,0402, \ wR_2 = 0,0908$                    |  |  |  |  |  |  |
| Gütekriterien (alle Daten)                     | $R_1 = 0,0946, \ wR_2 = 0,0990$                    |  |  |  |  |  |  |
| Max. / Min. Restelektronendichte               | 0,623 und -0,336 e/Å <sup>-3</sup>                 |  |  |  |  |  |  |

## 10.10: Kristallographische Daten für Co<sub>3</sub>(CH<sub>3</sub>SO<sub>3</sub>)<sub>6</sub>(CH<sub>3</sub>SO<sub>3</sub>H)<sub>2</sub>

| Molmasse                                       | 939,56 g/mol   |  |  |  |  |  |  |
|--|--|--|--|--|--|--|--|
| Kristallsystem                                 | triklin  |  |  |  |  |  |  |
| Raumgruppe                                     | <i>P</i> -1 (Nr.2)   |  |  |  |  |  |  |
| Gitterkonstanten                               | $a = 797,57(11) \text{ pm}$ $\alpha = 89,387(17)^{\circ}$  |  |  |  |  |  |  |
|  | $b = 954,09(12) \text{ pm}$ $\beta = 87,511(17)^{\circ}$   |  |  |  |  |  |  |
|  | $c = 1039,72(16) \text{ pm}$ $\gamma = 67,180(15)^{\circ}$ |  |  |  |  |  |  |
| Zellvolumen                                    | 0,72855(18) nm <sup>3</sup>                                |  |  |  |  |  |  |
| Z  | 1  |  |  |  |  |  |  |
| Dichte (berechnet)                             | 2,141 g/cm <sup>3</sup>                                    |  |  |  |  |  |  |
| Diffraktometer                                 | IPDS I   |  |  |  |  |  |  |
| Strahlung / Wellenlänge                        | Μο-Κα  |  |  |  |  |  |  |
|  | (Graphit-Monochromator; λ = 71,073 pm)                     |  |  |  |  |  |  |
| Messtemperatur                                 | 153,0 K  |  |  |  |  |  |  |
| Messbereich                                    | 6,30° < 2θ < 56,62°  |  |  |  |  |  |  |
| Indexbereich                                   | -10≤ <i>h</i> ≤ 10   |  |  |  |  |  |  |
|  | $-12 \le k \le 12$   |  |  |  |  |  |  |
|  | -13 ≤ / ≤ 13   |  |  |  |  |  |  |
| Absorptionskorrektur                           | numerisch nach Kristallgestaltoptimierung                  |  |  |  |  |  |  |
| Absorptionskoeffizient $\mu$                   | 2,357 mm <sup>-1</sup>                                     |  |  |  |  |  |  |
| gemessene Reflexe                              | 11199  |  |  |  |  |  |  |
| symmetrieunabhängige Reflexe                   | 3311 [ <i>R</i> <sub>int</sub> = 0,0684]                   |  |  |  |  |  |  |
| davon mit [ <i>l</i> >2 <i>σ</i> ( <i>l</i> )] | 789  |  |  |  |  |  |  |
| Strukturbestimmung                             | SHELXS-97 und SHELXL-97 [X]                                |  |  |  |  |  |  |
| Streufaktoren                                  | nach International Tables, Vol. C [X]                      |  |  |  |  |  |  |
| Parameter                                      | 201  |  |  |  |  |  |  |
| Goodness-of-fit                                | 0,762  |  |  |  |  |  |  |
| Gütekriterien [ $l > 2\sigma(l)$ ]             | $R_1 = 0.0386, \ wR_2 = 0.0836$                            |  |  |  |  |  |  |
| Gütekriterien (alle Daten)                     | $R_1 = 0,0766, \ wR_2 = 0,0895$                            |  |  |  |  |  |  |
| Max. / Min. Restelektronendichte               | 0,685 und -0,429 e/Å <sup>-3</sup>                         |  |  |  |  |  |  |

### 10.11 Röntgenographische Daten

Tabelle 54: Röntgenographische Daten für K2[PtCl6]

| Gitte                             | Gitterparameter $a = 976,16(7) \text{ pm}$ |       |     |      |              |         |                           |                    |                     |  |  |  |  |
|-----------------------------------|--|-------|-----|------|--------------|---------|---------------------------|--------------------|---------------------|--|--|--|--|
|                                   | $V = 930, 17(11) \text{ A}^2$              |       |     |      |              |         |                           |                    |                     |  |  |  |  |
| Kristallsystem kubisch Raumgruppe |  |       |     |      |              |         |                           |                    |                     |  |  |  |  |
| Anzahl akzeptierter Reflexe 11    |  |       |     |      |              |         |                           |                    |                     |  |  |  |  |
| Anza                              | hl einfach ind                             | izier | ter | Refl | exe 11       | Anzahl  | nicht ind                 | dizierter Reflex   | e 0                 |  |  |  |  |
| #                                 | 2θ (obs) /°                                | h     | k   | 1    | 2θ (calc) /° | Δ2θ /°  | <i>I<sub>rel</sub> /%</i> | <i>d</i> (obs) /pm | <i>d</i> (calc) /pm |  |  |  |  |
| 1                                 | 15,714                                     | 1     | 1   | 1    | 15,711       | 0,0026  | 100,0                     | 563,49             | 563,49              |  |  |  |  |
| 2                                 | 18,159                                     | 2     | 0   | 0    | 18,161       | -0,0022 | 36,3                      | 488,14             | 488,08              |  |  |  |  |
| 3                                 | 25,796                                     | 2     | 2   | 0    | 25,793       | 0,0021  | 37,4                      | 345,10             | 345,12              |  |  |  |  |
| 4                                 | 30,346                                     | 3     | 1   | 1    | 30,344       | 0,0018  | 40,2                      | 294,31             | 294,32              |  |  |  |  |
| 5                                 | 31,724                                     | 2     | 2   | 2    | 31,728       | -0,0041 | 5,1                       | 281,83             | 281,79              |  |  |  |  |
| 6                                 | 36,800                                     | 4     | 0   | 0    | 36,800       | 0,0003  | 33,0                      | 244,04             | 244,04              |  |  |  |  |
| 7                                 | 40,239                                     | 3     | 3   | 1    | 40,237       | 0,0017  | 12,4                      | 223,94             | 223,95              |  |  |  |  |
| 8                                 | 41,327                                     | 4     | 2   | 0    | 41,330       | -0,0032 | 13,8                      | 218,29             | 218,28              |  |  |  |  |
| 9                                 | 45,481                                     | 4     | 2   | 2    | 45,484       | -0,0031 | 12,1                      | 199,27             | 199,26              |  |  |  |  |
| 10                                | 48,416                                     | 5     | 1   | 1    | 48,414       | 0,0016  | 12,3                      | 187,86             | 187,86              |  |  |  |  |
| 11                                | 53,027                                     | 4     | 4   | 0    | 53,025       | 0,0025  | 15,9                      | 172,55             | 172,56              |  |  |  |  |

### Tabelle 55: Röntgenographische Daten für H<sub>2</sub>[Pt(OH)<sub>6</sub>]

| Gitterparameter $a = 846.9(4) \text{ pm}$           |                    |        |       |       |              |               |                     |                    |             |  |  |  |  |  |
|---|--------------------|--------|-------|-------|--------------|---------------|---------------------|--------------------|-------------|--|--|--|--|--|
| $b = 719,0(3) \text{ pm } \beta = 93,71(4)^{\circ}$ |                    |        |       |       |              |               |                     |                    |             |  |  |  |  |  |
| <i>c</i> = 744,1(5) pm                              |                    |        |       |       |              |               |                     |                    |             |  |  |  |  |  |
|   | $V = 452,2(6) Å^3$ |        |       |       |              |               |                     |                    |             |  |  |  |  |  |
| Kristallsystem monoklin Raumgruppe C2/e             |                    |        |       |       |              |               |                     |                    |             |  |  |  |  |  |
| Anzahl akzeptierter Reflexe 21                      |                    |        |       |       |              |               |                     |                    |             |  |  |  |  |  |
| Anza  | hl einfach ind     | iziert | ter F | Refle | exe 19       | Anza          | hl nicht i          | ndizierter Refle   | exe 0       |  |  |  |  |  |
| #   | 2θ (obs) /°        | h      | k     | 1     | 2θ (calc) /° | <b>Δ2θ</b> /° | I <sub>rel</sub> /% | <i>d</i> (obs) /pm | d(calc) /pm |  |  |  |  |  |
| 1   | 19,723             | -1     | 1     | 1     | 19,720       | 0,0028        | 100,0               | 449,77             | 449,83      |  |  |  |  |  |
| 2   | 20,549             | 1      | 1     | 1     | 20,535       | 0,0139        | 93,1                | 431,88             | 432,17      |  |  |  |  |  |
| 3   | 20,979             | 2      | 0     | 0     | 21,005       | -0,0268       | 43,8                | 423,12             | 422,59      |  |  |  |  |  |
| 4   | 23,954             | 0      | 0     | 2     | 23,950       | 0,0038        | 37,4                | 371,20             | 371,26      |  |  |  |  |  |
| 5   | 24,769             | 0      | 2     | 0     | 27,450       | 0,0236        | 30,3                | 359,17             | 359,51      |  |  |  |  |  |
| 6   | 30,930             | -2     | 0     | 2     | 30,993       | -0,0627       | 7,8                 | 288,88             | 288,31      |  |  |  |  |  |
| 7   | 32,675             | 2      | 2     | 0     | 32,677       | -0,0021       | 23,5                | 273,84             | 278,2       |  |  |  |  |  |
| 8   | 33,119             | 2      | 0     | 2     | 33,106       | 0,0127        | 8,4                 | 270,27             | 270,37      |  |  |  |  |  |
| 9   | 34,714             | 0      | 2     | 2     | 34,706       | 0,0079        | 7,3                 | 258,21             | 258,26      |  |  |  |  |  |
| 10  | 36,987             | 3      | 1     | 1     | 36,998       | -0,0105       | 19,1                | 242,85             | 242,78      |  |  |  |  |  |
| 11  | 39,273             | -1     | 1     | 3     | 39,281       | -0,0086       | 17,3                | 229,22             | 229,17      |  |  |  |  |  |
| 12  | 40,048             | -2     | 2     | 2     | 40,056       | -0,0078       | 7,0                 | 224,96             | 224,92      |  |  |  |  |  |
| 13  | 40,711             | -1     | 3     | 1     | 40,737       | -0,0255       | 13,3                | 221,45             | 221,31      |  |  |  |  |  |
| 14  | 41,169             | 1      | 3     | 1     | 41,165       | 0,0048        | 13,2                | 219,09             | 219,11      |  |  |  |  |  |
| 15  | 41,779             | 2      | 2     | 2     | 41,769       | 0,0108        | 10,3                | 216,03             | 216,08      |  |  |  |  |  |
| 16  | 49,008             | -3     | 1     | 3     | 49,018       | -0,0102       | 8,1                 | 185,72             | 185,69      |  |  |  |  |  |
|   |                    | 0      | 0     | 4     | 49,035       | -0,0269       |                     |                    | 185,63      |  |  |  |  |  |
| 17  | 49,939             | 3      | 3     | 0     | 49,918       | 0,0212        | 4,9                 | 182,48             | 182,55      |  |  |  |  |  |
| 18  | 50,836             | -4     | 2     | 1     | 50,903       | -0,0679       | 8,6                 | 179,47             | 179,24      |  |  |  |  |  |
| 19  | 52,053             | 3      | 3     | 1     | 52,046       | 0,0067        | 6,0                 | 175,55             | 175,57      |  |  |  |  |  |
| 20  | 54,856             | -4     | 2     | 2     | 54,841       | 0,0142        | 5,0                 | 167,23             | 167,27      |  |  |  |  |  |
|   |                    | 1      | 3     | 3     | 54,849       | 0,0064        |                     |                    | 167,24      |  |  |  |  |  |
| 21  | 55,492             | 2      | 4     | 0     | 55,510       | -0,0176       | 9,4                 | 165,46             | 165,41      |  |  |  |  |  |

| Gitterparameter $a = 392,63(6) \text{ pm}$ |                 |       |       |     |              |         |                     |                    |             |  |  |
|--|-----------------|-------|-------|-----|--------------|---------|---------------------|--------------------|-------------|--|--|
| $V = 60,528(15) \text{ Å}^3$               |                 |       |       |     |              |         |                     |                    |             |  |  |
| Kristallsystem kubisch Raumgruppe          |                 |       |       |     |              |         |                     |                    | Fm-3m       |  |  |
| Anzahl akzeptierter Reflexe 5              |                 |       |       |     |              |         |                     |                    |             |  |  |
| Anz  | ahl einfach ind | dizie | erter | Ref | flexe 5      | Anzah   | I nicht in          | dizierter Reflex   | e 0         |  |  |
| #  | 2θ (obs) /°     | h     | k     | 1   | 2θ (calc) /° | Δ2θ /°  | I <sub>rel</sub> /% | <i>d</i> (obs) /pm | d(calc) /pm |  |  |
| 1  | 39,764          | 1     | 1     | 1   | 39,730       | 0,0339  | 100,0               | 226,50             | 226,69      |  |  |
| 2  | 46,226          | 2     | 0     | 0   | 46,205       | 0,0213  | 40,2                | 196,23             | 196,32      |  |  |
| 3  | 67,412          | 2     | 2     | 0   | 67,408       | 0,0037  | 23,7                | 138,81             | 138,82      |  |  |
| 4  | 81,171          | 3     | 1     | 1   | 81,187       | -0,0158 | 25,7                | 118,40             | 118,38      |  |  |
| 5  | 85,617          | 2     | 2     | 2   | 85,628       | -0,0110 | 7,9                 | 113,35             | 113,34      |  |  |

### Tabelle 56: Röntgenographische Pulverdaten für den Zersetzungsrückstand von (NO)<sub>2</sub>[Pt(NO<sub>3</sub>)<sub>6</sub>]

#### Tabelle 57: Röntgenographische Pulverdaten für Cd(CH<sub>3</sub>SO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>

| Gitterparameter $a = 981,2(4) \text{ pm}$            |                            |        |       |       |              |               |                     |                    |                     |  |  |  |  |  |
|--|----------------------------|--------|-------|-------|--------------|---------------|---------------------|--------------------|---------------------|--|--|--|--|--|
| $b = 903,2(5) \text{ pm } \beta = 118,24(2)^{\circ}$ |                            |        |       |       |              |               |                     |                    |                     |  |  |  |  |  |
|  | c = 1004,8(4) pm           |        |       |       |              |               |                     |                    |                     |  |  |  |  |  |
|  | $V = 784,5(9) \text{ Å}^3$ |        |       |       |              |               |                     |                    |                     |  |  |  |  |  |
| Kristallsystem monoklin Raumgruppe 12/a              |                            |        |       |       |              |               |                     |                    |                     |  |  |  |  |  |
| Anza   | hl akzeptierte             | r Ref  | flexe | e     | 18           | _             |                     |                    |                     |  |  |  |  |  |
| Anza   | hl einfach ind             | iziert | er F  | Refle | exe 18       | Anzahl        | nicht ind           | izierter Reflexe   | e 0                 |  |  |  |  |  |
| #  | 2θ (obs) /°                | h      | k     | 1     | 2θ (calc) /° | <b>Δ2θ</b> /° | I <sub>rel</sub> /% | <i>d</i> (obs) /pm | <i>d</i> (calc) /pm |  |  |  |  |  |
| 1  | 14,010                     | 0      | 1     | 1     | 13,997       | 0,0122        | 59,5                | 631,63             | 632,18              |  |  |  |  |  |
| 2  | 14,162                     | 1      | 1     | 0     | 14,170       | -0,0086       | 100,0               | 624,88             | 624,51              |  |  |  |  |  |
| 3  | 20,218                     | -1     | 1     | 2     | 20,225       | -0,0071       | 16,0                | 438,86             | 438,71              |  |  |  |  |  |
| 4  | 20,826                     | -2     | 0     | 2     | 20,836       | -0,0099       | 35,7                | 426,18             | 425,98              |  |  |  |  |  |
| 5  | 26,350                     | 1      | 2     | 1     | 26,349       | 0,0004        | 76,7                | 337,97             | 337,97              |  |  |  |  |  |
| 6  | 28,204                     | 0      | 2     | 2     | 28,209       | -0,0050       | 15,6                | 316,15             | 316,09              |  |  |  |  |  |
| 7  | 28,430                     | 1      | 1     | 2     | 28,403       | 0,0265        | 26,4                | 313,69             | 313,98              |  |  |  |  |  |
| 8  | 29,107                     | -2     | 1     | 3     | 29,111       | -0,0036       | 26,5                | 306,54             | 306,50              |  |  |  |  |  |
| 9  | 29,539                     | -3     | 1     | 2     | 29,541       | -0,0018       | 19,3                | 302,16             | 302,14              |  |  |  |  |  |
| 10   | 31,361                     | 0      | 3     | 1     | 31,358       | 0,0033        | 13,1                | 285,01             | 285,04              |  |  |  |  |  |
| 11   | 33,521                     | -1     | 2     | 3     | 33,525       | -0,0038       | 8,3                 | 267,12             | 267,09              |  |  |  |  |  |
| 12   | 34,128                     | -3     | 2     | 1     | 34,130       | -0,0012       | 18,1                | 262,50             | 262,49              |  |  |  |  |  |
| 13   | 35,190                     | 2      | 0     | 2     | 35,198       | -0,0085       | 8,2                 | 254,83             | 254,77              |  |  |  |  |  |
| 14   | 35,771                     | -2     | 0     | 4     | 35,752       | 0,0187        | 4,8                 | 250,82             | 250,95              |  |  |  |  |  |
| 15   | 36,610                     | -4     | 0     | 2     | 36,608       | 0,0020        | 6,1                 | 245,26             | 245,28              |  |  |  |  |  |
| 16   | 37,384                     | -3     | 2     | 3     | 37,376       | 0,0082        | 4,5                 | 240,36             | 240,41              |  |  |  |  |  |
| 17   | 38,174                     | -1     | 1     | 4     | 38,193       | -0,0188       | 5,4                 | 235,56             | 235,45              |  |  |  |  |  |
| 18   | 40,440                     | 2      | 3     | 1     | 40,443       | -0,0034       | 27,8                | 222,87             | 222,85              |  |  |  |  |  |

| Gitte                      | rparameter $a = 414,33(6) \text{ pm}$ |       |       |       |              |                |                     |                    |                     |  |  |  |  |
|----------------------------|---------------------------------------|-------|-------|-------|--------------|----------------|---------------------|--------------------|---------------------|--|--|--|--|
| <i>c</i> = 672,46(8) pm    |                                       |       |       |       |              |                |                     |                    |                     |  |  |  |  |
| $V = 99,98(3) \text{ Å}^3$ |                                       |       |       |       |              |                |                     |                    |                     |  |  |  |  |
| Krista                     | P6₃mc                                 |       |       |       |              |                |                     |                    |                     |  |  |  |  |
| Anza                       |                                       |       |       |       |              |                |                     |                    |                     |  |  |  |  |
| Anza                       | hl einfach indi                       | izier | ter F | Refle | exe 20       | Anzahl         | nicht ind           | lizierter Reflex   | e 0                 |  |  |  |  |
| #                          | 2θ (obs) /°                           | h     | k     | 1     | 2θ (calc) /° | Δ2 <i>θ</i> /° | I <sub>rel</sub> /% | <i>d</i> (obs) /pm | <i>d</i> (calc) /pm |  |  |  |  |
| 1                          | 24,800                                | 1     | 0     | 0     | 24,793       | 0,0069         | 67,1                | 358,72             | 358,82              |  |  |  |  |
| 2                          | 26,491                                | 0     | 0     | 2     | 26,488       | 0,0028         | 63,0                | 336,19             | 336,23              |  |  |  |  |
| 3                          | 28,173                                | 1     | 0     | 1     | 28,166       | 0,0069         | 100,0               | 316,50             | 316,57              |  |  |  |  |
| 4                          | 36,596                                | 1     | 0     | 2     | 36,596       | -0,0001        | 28,1                | 245,35             | 245,35              |  |  |  |  |
| 5                          | 43,656                                | 1     | 1     | 0     | 43,657       | -0,0001        | 40,4                | 207,17             | 207,17              |  |  |  |  |
| 6                          | 47,799                                | 1     | 0     | 3     | 47,806       | -0,0071        | 38,8                | 190,13             | 190,11              |  |  |  |  |
| 7                          | 50,854                                | 2     | 0     | 0     | 50,852       | 0,0021         | 5,4                 | 179,40             | 179,41              |  |  |  |  |
| 8                          | 51,787                                | 1     | 1     | 2     | 51,792       | -0,0047        | 25,85               | 176,39             | 176,37              |  |  |  |  |
| 9                          | 52,764                                | 2     | 0     | 1     | 52,766       | -0,0018        | 11,3                | 173,35             | 173,35              |  |  |  |  |
| 10                         | 54,547                                | 0     | 0     | 4     | 54,542       | 0,0049         | 1,9                 | 168,10             | 168,11              |  |  |  |  |
| 11                         | 58,234                                | 2     | 0     | 2     | 58,241       | -0,0073        | 4,2                 | 158,30             | 158,29              |  |  |  |  |
| 12                         | 60,786                                | 1     | 0     | 4     | 60,795       | -0,0095        | 1,7                 | 152,26             | 152,23              |  |  |  |  |
| 13                         | 66,717                                | 2     | 0     | 3     | 66,726       | -0,0089        | 8,4                 | 140,09             | 140,07              |  |  |  |  |
| 14                         | 69,212                                | 2     | 1     | 0     | 69,218       | -0,0066        | 3,0                 | 135,63             | 135,62              |  |  |  |  |
| 15                         | 70,818                                | 2     | 1     | 1     | 70,818       | -0,0005        | 5,9                 | 132,95             | 132,95              |  |  |  |  |
| 16                         | 72,317                                | 1     | 1     | 4     | 72,326       | -0,0094        | 2,9                 | 130,55             | 130,54              |  |  |  |  |
| 17                         | 75,439                                | 1     | 0     | 5     | 75,419       | 0,0193         | 6,2                 | 125,91             | 125,94              |  |  |  |  |
| 18                         | 80,201                                | 3     | 0     | 0     | 80,185       | 0,0162         | 3,2                 | 119,59             | 119,61              |  |  |  |  |
| 19                         | 83,177                                | 2     | 1     | 3     | 83,188       | -0,0105        | 5,8                 | 116,05             | 116,04              |  |  |  |  |
| 20                         | 86,252                                | 3     | 0     | 2     | 86,245       | 0,0078         | 3,0                 | 112,68             | 112,69              |  |  |  |  |

### Tabelle 58: Röntgenographische Pulverdaten für das DSC/TG Intermediat von Cd(CH<sub>3</sub>SO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> (CdS)

### Tabelle 59: Röntgenographische Pulverdaten für Pb(CH<sub>3</sub>SO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>

| Gillerparameter $a = 1430, 02(11) \text{ pm}$ |                |       |       |       |              |         |                     |                    |             |  |  |  |  |
|---|----------------|-------|-------|-------|--------------|---------|---------------------|--------------------|-------------|--|--|--|--|
| b = 533,40(13)  pm                            |                |       |       |       |              |         |                     |                    |             |  |  |  |  |
| <i>c</i> = 2020,80(16) pm                     |                |       |       |       |              |         |                     |                    |             |  |  |  |  |
| $V = 1542,1(5) Å^3$                           |                |       |       |       |              |         |                     |                    |             |  |  |  |  |
| Kristallsystem orthorhombisch Raumgruppe      |                |       |       |       |              |         |                     |                    |             |  |  |  |  |
| Anza  | hl akzeptierte | er Re | eflex | ke    | 30           |         | • • •               |                    |             |  |  |  |  |
| Anza  | hl einfach ind | lizie | rter  | Refle | exe 23       | An      | zahl nich           | nt indizierter Re  | eflexe 0    |  |  |  |  |
| #   | 2θ (obs) /°    | h     | k     | 1     | 2θ (calc) /° | Δ2θ /°  | I <sub>rel</sub> /% | <i>d</i> (obs) /pm | d(calc) /pm |  |  |  |  |
| 1   | 8,747          | 0     | 0     | 2     | 8,745        | 0,0023  | 100                 | 1010,14            | 1010,40     |  |  |  |  |
| 2   | 13,117         | 2     | 0     | 1     | 13,119       | -0,0018 | 6,8                 | 674,40             | 674,31      |  |  |  |  |
| 3   | 17,539         | 0     | 0     | 4     | 17,541       | -0,0019 | 3,5                 | 505,25             | 505,20      |  |  |  |  |
| 4   | 18,080         | 2     | 0     | 3     | 18,075       | 0,0053  | 5,5                 | 490,25             | 490,39      |  |  |  |  |
| 5   | 18,798         | 0     | 1     | 2     | 18,797       | 0,0008  | 4,3                 | 471,69             | 471,71      |  |  |  |  |
| 6   | 21,220         | 2     | 1     | 1     | 21,221       | -0,0014 | 10,2                | 418,37             | 418,34      |  |  |  |  |
| 7   | 24,246         | 0     | 1     | 4     | 24,246       | 0,0006  | 19,0                | 366,79             | 366,80      |  |  |  |  |
| 8   | 24,639         | 2     | 1     | 3     | 24,640       | -0,0011 | 25,5                | 361,02             | 361,01      |  |  |  |  |
| 9   | 25,280         | 4     | 0     | 1     | 25,268       | 0,0120  | 6,1                 | 352,02             | 352,18      |  |  |  |  |
|   |                | 2     | 0     | 5     | 25,290       | -0,0102 |                     |                    | 351,88      |  |  |  |  |
| 10  | 26,412         | 4     | 0     | 2     | 26,414       | -0,0021 | 16,0                | 337,18             | 337,15      |  |  |  |  |
| 11  | 30,411         | 2     | 1     | 5     | 30,408       | 0,0030  | 5,5                 | 293,69             | 293,72      |  |  |  |  |
| 12 31,380 4 1 2 31,362 0,0179 13              |                |       |       |       |              |         | 13,1                | 284,84             | 285,00      |  |  |  |  |
|   |                | 0     | 1     | 6     | 31,387       | -0,0064 |                     |                    | 284,78      |  |  |  |  |
| 13  | 33,448         | 4     | 0     | 5     | 33,428       | 0,0199  | 11,4                | 267,68             | 267,84      |  |  |  |  |

| #  | 2A (obs) /º | h | k | 1  | 2A (calc) /º | <b>∧</b> 2 <b>∂</b> /º | 1.1%     | d(obs)/nm   | d(calc) /nm |
|----|-------------|---|---|----|--------------|------------------------|----------|-------------|-------------|
| π  | 20 (003)7   | 2 |   | 7  | 20 (calc) /  | 0.0027                 | rel / /o | d(ops)/piii | 267 71      |
|    | 25.042      | 2 | 0 | 1  | 35,440       | 0,0027                 |          | 050.07      | 207,71      |
| 14 | 35,013      | 4 | 1 | 4  | 35,013       | 0,0000                 | 5,5      | 256,07      | 256,07      |
| 15 | 39,440      | 0 | 1 | 8  | 39,439       | 0,0016                 | 4,7      | 228,29      | 228,29      |
| 16 | 40,079      | 6 | 0 | 3  | 40,084       | -0,0045                | 2,8      | 224,79      | 224,77      |
| 17 | 40,458      | 4 | 1 | 6  | 40,456       | 0,0017                 | 7,9      | 222,77      | 222,78      |
| 18 | 41,693      | 6 | 1 | 1  | 41,699       | -0,0064                | 6,4      | 216,46      | 216,43      |
| 19 | 42,154      | 2 | 0 | 9  | 42,148       | 0,0066                 | 9,9      | 214,19      | 214,23      |
| 20 | 43,220      | 4 | 2 | 2  | 43,217       | 0,0033                 | 4,7      | 209,16      | 209,17      |
|    |             | 0 | 2 | 6  | 43,236       | -0,0151                |          |             | 209,09      |
| 21 | 43,671      | 6 | 1 | 3  | 43,664       | 0,0064                 | 5,0      | 20710       | 207,13      |
|    |             | 4 | 1 | 7  | 43,687       | -0,0165                |          |             | 207,03      |
| 22 | 44,060      | 6 | 0 | 5  | 44,060       | -0,0005                | 3,4      | 205,36      | 205,36      |
| 23 | 47,189      | 4 | 1 | 8  | 47,193       | -0,0044                | 3,7      | 192,45      | 192,43      |
| 24 | 48,122      | 4 | 2 | 5  | 48,107       | 0,0152                 | 5,1      | 188,93      | 188,99      |
|    |             | 0 | 1 | 10 | 48,111       | 0,0112                 |          |             | 188,97      |
|    |             | 2 | 2 | 7  | 48,120       | 0,0024                 |          |             | 188,94      |
| 25 | 49,532      | 6 | 0 | 7  | 49,544       | -0,0117                | 3,1      | 183,88      | 183,84      |
| 26 | 51,890      | 8 | 0 | 2  | 51,882       | 0,0079                 | 2,8      | 176,07      | 176,09      |
| 27 | 54,313      | 5 | 2 | 6  | 54,297       | 0,0162                 | 3,4      | 168,77      | 168,82      |
|    |             | 2 | 1 | 11 | 54,305       | 0,0077                 |          |             | 168,79      |
| 28 | 54,907      | 4 | 1 | 10 | 54,907       | 0,0006                 | 5,1      | 167,08      | 167,08      |
| 29 | 61,154      | 8 | 1 | 6  | 61,146       | 0,0082                 | 2,7      | 151,43      | 151,44      |
| 30 | 63,640      | 2 | 1 | 13 | 63,642       | -0,0024                | 3,6      | 146,10      | 146,09      |

#### Tabelle 60: Röntgenographische Pulverdaten für Hg(CH<sub>3</sub>SO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>

| Gitterparameter $a = 1459,4(8) \text{ pm}$                             |             |   |   |   |              |                      |                     |                    |             |  |  |
|--|-------------|---|---|---|--------------|----------------------|---------------------|--------------------|-------------|--|--|
|  | •           |   |   |   | b = 504.22   | 2(19) pm             |                     |                    |             |  |  |
|  |             |   |   |   | c = 1991, 4  | 4(5) pm              |                     |                    |             |  |  |
|  |             |   |   |   | V = 1465,    | 4(12) Å <sup>3</sup> |                     |                    |             |  |  |
| Kristallsystem orthorhombisch Raumgruppe Pca                           |             |   |   |   |              |                      |                     |                    |             |  |  |
| Anza   |             |   |   |   |              |                      |                     |                    |             |  |  |
| Anzahl einfach indizierter Reflexe 31 Anzahl nicht indizierter Reflexe |             |   |   |   |              |                      |                     |                    |             |  |  |
| #  | 2θ (obs) /° | h | k | 1 | 2θ (calc) /° | Δ2θ /°               | I <sub>rel</sub> /% | <i>d</i> (obs) /pm | d(calc) /pm |  |  |
| 1  | 8,900       | 0 | 0 | 2 | 8,874        | 0,0258               | 100,0               | 992,82             | 995,70      |  |  |
| 2  | 12,919      | 2 | 0 | 1 | 12,910       | 0,0085               | 11,7                | 684,70             | 685,16      |  |  |
| 3  | 18,063      | 2 | 0 | 3 | 18,051       | 0,0116               | 10,7                | 490,71             | 491,03      |  |  |
| 4  | 19,715      | 0 | 1 | 2 | 19,720       | -0,0053              | 7,1                 | 449,95             | 449,83      |  |  |
| 5  | 21,857      | 2 | 1 | 1 | 21,868       | -0,0116              | 24,6                | 406,32             | 406,11      |  |  |
| 6  | 24,362      | 4 | 0 | 0 | 24,377       | -0,0147              | 34,2                | 365,07             | 364,85      |  |  |
| 7  | 24,774      | 4 | 0 | 1 | 24,789       | -0,0148              | 28,8                | 359,09             | 358,88      |  |  |
| 8  | 25,129      | 0 | 1 | 4 | 25,117       | 0,0124               | 61,5                | 354,09             | 354,26      |  |  |
| 9  | 25,290      | 2 | 1 | 3 | 25,297       | -0,0075              | 65,8                | 351,88             | 351,78      |  |  |
| 10   | 25,977      | 4 | 0 | 2 | 25,989       | -0,0115              | 38,7                | 342,73             | 342,58      |  |  |
| 11   | 31,109      | 2 | 1 | 5 | 31,1105      | 0,0043               | 13,3                | 287,26             | 287,30      |  |  |
| 12   | 31,523      | 4 | 1 | 2 | 31,548       | -0,0248              | 11,9                | 283,58             | 283,36      |  |  |
| 13   | 32,274      | 0 | 1 | 6 | 32,264       | 0,0099               | 39,3                | 277,15             | 277,23      |  |  |
| 14   | 33,806      | 2 | 0 | 7 | 33,790       | 0,0158               | 30,0                | 264,93             | 265,05      |  |  |
| 15   | 35,268      | 4 | 1 | 4 | 35,284       | -0,0168              | 16,9                | 254,28             | 254,16      |  |  |
| 16   | 35,545      | 5 | 1 | 0 | 35,509       | 0,0368               | 18,1                | 252,36             | 252,61      |  |  |
|  |             | 0 | 2 | 0 | 35,581       | -0,358               |                     |                    | 252,11      |  |  |
| 17   | 36,081      | 0 | 0 | 8 | 36,052       | 0,0284               | 9,8                 | 248,73             | 248,92      |  |  |
|  |             | 1 | 2 | 0 | 36,126       | -0,0455              |                     |                    | 248,43      |  |  |
| 18   | 36,706      | 5 | 1 | 2 | 36,673       | 0,0335               | 12,0                | 244,64             | 244,85      |  |  |

| щ   | 20 (aha) /8 | 1- | 1- | ,  | 20 (aala) /º | A 3 0 /8 | 1 /0/               | dia ha) /mm |             |
|-----|-------------|----|----|----|--------------|----------|---------------------|-------------|-------------|
| #   | 29 (005) /  | n  | ĸ  |    | 20 (calc) /  |          | I <sub>rel</sub> /% | a(oos) /pm  | a(caic) /pm |
|     |             | 0  | 2  | 2  | 36,743       | -0,0370  |                     |             | 244,40      |
|     |             | 1  | 1  | 7  | 36,763       | -0,0565  |                     |             | 244,27      |
| 19  | 37,865      | 4  | 1  | 5  | 37,874       | -0,0093  | 12,5                | 237,42      | 237,36      |
| 20  | 40,392      | 0  | 1  | 8  | 40,377       | 0,0159   | 29,4                | 223,12      | 223,21      |
| 21  | 40,839      | 3  | 1  | 7  | 40,839       | -0,0010  | 34,3                | 220,79      | 220,78      |
|     |             | 4  | 1  | 6  | 40,848       | -0,0097  |                     |             | 220,74      |
|     |             | 1  | 1  | 8  | 40.867       | -0.0284  |                     |             | 220.64      |
| 22  | 41.377      | 6  | 1  | 1  | 41,432       | -0.0549  | 20.4                | 218.04      | 217,76      |
| 23  | 42 160      | 6  | 1  | 2  | 42 203       | -0.0428  | 16.3                | 214 17      | 213,96      |
| 24  | 42 685      | 2  | 0  | a  | 42,666       | 0 0101   |                     | 211.66      | 211 75      |
| 25  | 42,000      | 6  | 1  | 2  | 42,000       | 0,0151   | 177                 | 207.70      | 208.04      |
| 23  | 43,319      | 6  |    | 5  | 43,404       | 0,0333   | 17,7                | 201,19      | 200,04      |
| 20  | 44 404      | 4  | 1  | 5  | 43,504       | -0,0440  | 110                 | 204 77      | 207,50      |
| 20  | 44,194      | 4  |    |    | 44,148       | 0,0464   | 14,0                | 204,77      | 204,97      |
| 27  | 44,550      | 4  | 2  | 2  | 44,588       | -0,0383  | 15,6                | 203,22      | 203,05      |
| 28  | 45,141      | 0  | 2  | 6  | 45,125       | 0,0157   | 17,8                | 200,69      | 200,76      |
|     |             | 1  | 1  | 9  | 45,141       | -0,0007  |                     |             | 200,69      |
|     |             | 6  | 1  | 4  | 54,182       | -0,0412  |                     |             | 200,52      |
| 29  | 45,541      | 0  | 0  | 10 | 45,513       | 0,0280   | 12,8                | 199,02      | 199,14      |
|     |             | 1  | 2  | 6  | 45,574       | -0,0330  |                     |             | 198,89      |
| 30  | 47,297      | 2  | 0  | 10 | 47,276       | 0,0207   | 10,4                | 192,03      | 192,11      |
|     |             | 6  | 1  | 5  | 47,318       | -0,0212  |                     |             | 191,95      |
| 31  | 47,725      | 4  | 1  | 8  | 47,728       | -0,0028  | 17,7                | 190,41      | 190,40      |
| 32  | 48,561      | 5  | 2  | 2  | 48,545       | 0,0156   | 6,0                 | 187,33      | 187,38      |
|     |             | 1  | 2  | 7  | 48,617       | -0,0562  |                     |             | 187,12      |
| 33  | 49.187      | 0  | 1  | 10 | 49,151       | 0.0369   | 19.9                | 185.09      | 185.22      |
|     | ,           | 7  | 1  | 3  | 49.204       | -0.0162  | ,                   | ,           | 185.03      |
| 34  | 49.861      | 6  | 1  | 6  | 49,834       | 0.075    | 21.3                | 182.74      | 182.84      |
| •   | ,           | 2  | 2  | 7  | 49,881       | -0.0201  | ,•                  | ,           | 182.67      |
| 35  | 50 118      | 8  | 0  | 1  | 50 177       | -0.0599  | 19.3                | 181 87      | 181 67      |
| 36  | 52 010      | 1  | 2  | 8  | 51,961       | 0.0495   | 23.3                | 175 69      | 175.84      |
| 00  | 02,010      | 2  | 0  | 11 | 52 003       | 0.0074   | 20,0                | 110,00      | 175 71      |
| 37  | 52 304      | 1  | 0  | 10 | 52,000       | 0,0007   | 12.5                | 174 77      | 174.80      |
| 38  | 52,504      | 6  | 0  | 8  | 52 562       | -0.0215  | 16.9                | 174,77      | 173 07      |
| 20  | 55 225      | 0  | 0  | 12 | 55 214       | 0,0210   | 27.5                | 165.90      | 165.05      |
| 39  | 55,555      | 2  | 1  | 14 | 55 222       | 0,0209   | 27,5                | 105,09      | 165.00      |
|     |             | ~  |    | 5  | 55,323       | 0,0114   |                     |             | 105,92      |
|     |             | 0  | 0  | 0  | 55,340       | -0,0131  |                     |             | 100,00      |
| 40  | 50 400      | 0  | 3  | 2  | 55,393       | -0,0566  | 10.0                | 400 70      | 100,73      |
| 40  | 56,133      | 2  | 3  | 0  | 56,109       | 0,0241   | 12,8                | 163,72      | 163,79      |
| 4.4 | 50 740      | 6  | 0  | 9  | 56,150       | -0,0171  | 04.0                | 400.40      | 163,68      |
| 41  | 56,713      | 8  | 1  | 4  | 56,712       | 0,0008   | 21,9                | 162,18      | 162,19      |
|     |             | 4  | 0  | 11 | 56,718       | -0,0053  |                     |             | 162,17      |
|     |             | 2  | 2  | 9  | 56,728       | -0,0154  |                     |             | 162,14      |
| 42  | 57,414      | 6  | 2  | 5  | 57,460       | -0,0458  | 8,5                 | 160,37      | 160,25      |
| 43  | 57,832      | 4  | 2  | 8  | 57,817       | 0,0145   | 9,3                 | 159,31      | 159,35      |
|     |             | 0  | 3  | 4  | 57,857       | -0,0258  |                     |             | 159,24      |
| 44  | 58,490      | 0  | 1  | 12 | 58,506       | -0,0165  | 19,0                | 157,67      | 157,63      |
|     |             | 8  | 1  | 5  | 58,539       | -0,0493  |                     |             | 157,55      |
| 45  | 59,970      | 6  | 0  | 10 | 59,989       | -0,0186  | 11,6                | 154,13      | 154,09      |
|     |             | 2  | 1  | 12 | 59,992       | -0,0219  |                     |             | 154,08      |
| 46  | 62,154      | 1  | 3  | 6  | 62,186       | -0,0317  | 8,9                 | 149,23      | 149,16      |
| 47  | 62,934      | 3  | 3  | 5  | 62,938       | -0,0047  | 12,9                | 147,57      | 147,56      |
|     |             | 9  | 1  | 4  | 62,991       | -0,0575  |                     |             | 147,44      |
| 48  | 64,845      | 2  | 1  | 13 | 64,830       | 0,0155   | 38,1                | 143,67      | 143,70      |
|     |             | 4  | 2  | 10 | 64,856       | -0,0105  |                     |             | 143,65      |
| 49  | 67,372      | 10 | 1  | 2  | 67,408       | -0,0353  | 14,7                | 138,88      | 138,82      |

| #  | 2θ (obs) /° | h  | k | 1  | 2θ (calc) /° | <b>Δ2θ</b> /° | I <sub>rel</sub> /% | <i>d</i> (obs) /pm | d(calc) /pm |
|----|-------------|----|---|----|--------------|---------------|---------------------|--------------------|-------------|
| 50 | 71,188      | 6  | 1 | 12 | 71,227       | -0,0386       | 13,5                | 132,34             | 132,28      |
| 51 | 73,625      | 8  | 0 | 11 | 73,661       | -0,0362       | 6,4                 | 128,55             | 128,50      |
| 52 | 75,078      | 2  | 3 | 10 | 75,027       | 0,0513        | 16,4                | 126,42             | 126,50      |
|    |             | 2  | 1 | 15 | 75,065       | 0,0130        |                     |                    | 126,44      |
|    |             | 3  | 2 | 13 | 75,083       | -0,0054       |                     |                    | 126,42      |
| 53 | 75,358      | 0  | 4 | 0  | 75,335       | 0,0231        | 14,5                | 126,02             | 126,06      |
|    |             | 10 | 2 | 1  | 75,338       | 0,0203        |                     |                    | 126,05      |
|    |             | 11 | 1 | 3  | 75,392       | -0,0340       |                     |                    | 125,97      |
| 54 | 75,656      | 4  | 3 |    | 75,619       | 0,0367        | 12,6                | 125,60             | 125,65      |
|    |             | 1  | 4 | 0  | 75,665       | -0,0088       |                     |                    | 125,59      |
|    |             | 6  | 1 | 13 | 75,699       | -0,0437       |                     |                    | 125,54      |

### Tabelle 61: Röntgenographische Pulverdaten für das DSC/TG-Intermediat von Pb(CH<sub>3</sub>SO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> (PbS)

| Gitte  | rparameter  |       |      |      | a = 59  | 4,43(5) pm             |             |                  |        |  |
|--------|---|-------|------|------|---------|------------------------|-------------|------------------|--------|--|
|        |   |       |      |      | V = 21  | 0,04(3) Å <sup>3</sup> |             |                  |        |  |
| Krista | allsystem   |       |      |      | kubisc  | h Raumo                | gruppe      |                  | Fm-3m  |  |
| Anza   | hl akzeptierte  | r Re  | flex | e    | 10      | _                      |             |                  |        |  |
| Anza   | hl einfach ind  | izier | ter  | Refl | exe 10  | Anzahl                 | I nicht ind | dizierter Reflex | e 0    |  |
| #      | # $2\theta$ (obs) /° $h k l$ $2\theta$ (calc) /° $\Delta 2\theta$ /° $I_{rel}$ /% $d$ (obs) /pm |       |      |      |         |                        |             |                  |        |  |
| 1      | 25,945  | 1     | 1    | 1    | 25,941  | 0,0038                 | 91,0        | 343,15           | 343,20 |  |
| 2      | 30,048  | 2     | 0    | 0    | 30,042  | 0,0065                 | 100,0       | 297,15           | 297,22 |  |
| 3      | 43,004  | 2     | 2    | 0    | 43,003  | 0,0016                 | 66,0        | 210,16           | 210,16 |  |
| 4      | 50,905  | 3     | 1    | 1    | 50,908  | -0,0028                | 41,3        | 179,24           | 179,23 |  |
| 5      | 53,337  | 2     | 2    | 2    | 53,3346 | -0,0094                | 21,0        | 171,63           | 171,60 |  |
| 6      | 62,438  | 4     | 0    | 0    | 62,442  | -0,0037                | 9,8         | 148,62           | 148,61 |  |
| 7      | 68,777  | 3     | 3    | 1    | 68,784  | -0,0070                | 13,3        | 136,38           | 136,37 |  |
| 8      | 70,833  | 4     | 2    | 0    | 70,834  | -0,0010                | 23,6        | 132,92           | 132,92 |  |
| 9      | 78,819  | 4     | 2    | 2    | 78,816  | 0,0036                 | 15,2        | 121,33           | 121,34 |  |
| 10     | 84,660  | 5     | 1    | 1    | 84,652  | 0,0083                 | 8,1         | 114,39           | 114,40 |  |

### Tabelle 62: Röntgenographische Pulverdaten für den Zersetzungsrückstands von Pb(CH<sub>3</sub>SO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> (Pb)

| Gitt  | erparameter                  |      |      |    | <i>a</i> = 49 | 95,41(6) pm         | า      |        |        |  |  |  |
|---|------------------------------|------|------|----|---------------|---------------------|--------|--------|--------|--|--|--|
|   | V = 121,59(3) Å <sup>3</sup> |      |      |    |               |                     |        |        |        |  |  |  |
| Kris  | tallsystem                   |      |      |    | kubiso        | ch Raum             | gruppe |        | Fm-3m  |  |  |  |
| Anz   | ahl akzeptierte              | er R | efle | xe | 6             |                     |        |        |        |  |  |  |
| Anzahl einfach indizierter Reflexe 6 Anzahl nicht indizierter Reflexe 0 |                              |      |      |    |               |                     |        |        |        |  |  |  |
| #   | 2θ (obs) /°                  | h    | k    | 1  | 2θ (calc) /°  | <i>d</i> (calc) /pm |        |        |        |  |  |  |
| 1   | 31,255                       | 1    | 1    | 1  | 31,247        | 0,0085              | 100,0  | 285,95 | 286,02 |  |  |  |
| 2   | 36,235                       | 2    | 0    | 0  | 36,236        | -0,0009             | 35,9   | 247,71 | 247,70 |  |  |  |
| 3   | 52,177                       | 2    | 2    | 0  | 52,181        | -0,0039             | 22,6   | 175,16 | 175,15 |  |  |  |
| 4   | 62,086                       | 3    | 1    | 1  | 62,088        | -0,0020             | 25,4   | 149,37 | 149,37 |  |  |  |
| 5   | 65,173                       | 2    | 2    | 2  | 65,181        | -0,0080             | 8,8    | 143,03 | 143,01 |  |  |  |
| 6   | 88,119                       | 4    | 2    | 0  | 88,113        | 0,0064              | 7,2    | 110,77 | 110,78 |  |  |  |

| Gitte  | rparameter                  |       |      |      | a = 593      | 3,66(7) pm    | 1                   |                    |                     |  |  |  |  |
|--------|-----------------------------|-------|------|------|--------------|---------------|---------------------|--------------------|---------------------|--|--|--|--|
|        | $V = 209,23(4) \text{ Å}^3$ |       |      |      |              |               |                     |                    |                     |  |  |  |  |
| Krista | allsystem                   |       |      |      | kubisc       | h Raumo       | gruppe              |                    | Fm-3m               |  |  |  |  |
| Anza   | hl akzeptierte              | r Re  | flex | e    | 10           | -             |                     |                    |                     |  |  |  |  |
| Anza   | hl einfach ind              | izier | ter  | Refl | exe 10       | Anzahl        | I nicht ind         | dizierter Reflex   | e 0                 |  |  |  |  |
| #      | 2θ (obs) /°                 | h     | k    | 1    | 2θ (calc) /° | <b>Δ2θ</b> /° | I <sub>rel</sub> /% | <i>d</i> (obs) /pm | <i>d</i> (calc) /pm |  |  |  |  |
| 1      | 26,018                      | 1     | 1    | 1    | 25,975       | 0,0426        | 71,6                | 342,20             | 342,75              |  |  |  |  |
| 2      | 30,122                      | 2     | 0    | 0    | 30,082       | 0,0408        | 100,0               | 296,44             | 296,83              |  |  |  |  |
| 3      | 43,087                      | 2     | 2    | 0    | 43,061       | 0,0259        | 47,9                | 209,77             | 209,89              |  |  |  |  |
| 4      | 50,993                      | 3     | 1    | 1    | 50,979       | 0,0143        | 28,7                | 178,95             | 179,00              |  |  |  |  |
| 5      | 53,427                      | 2     | 2    | 2    | 53,421       | 0,0066        | 12,6                | 171,36             | 171,38              |  |  |  |  |
| 6      | 62,534                      | 4     | 0    | 0    | 62,532       | 0,0013        | 8,3                 | 148,41             | 148,42              |  |  |  |  |
| 7      | 68,789                      | 3     | 3    | 1    | 68,886       | -0,0069       | 8,1                 | 136,21             | 136,20              |  |  |  |  |
| 8      | 70,933                      | 4     | 2    | 0    | 70,940       | -0,0068       | 14,5                | 132,76             | 132,75              |  |  |  |  |
| 9      | 78,925                      | 4     | 2    | 2    | 78,938       | -0,0132       | 9,5                 | 121,20             | 121,18              |  |  |  |  |
| 10     | 84,764                      | 5     | 1    | 1    | 84,787       | -0,0235       | 5,9                 | 114,28             | 114,25              |  |  |  |  |

### Tabelle 63: Röntgenographische Pulverdaten für den Zersetzungsrückstand von Pb(CH<sub>3</sub>SO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> (PbS)

### Tabelle 64: Röntgenographische Pulverdaten für Sn(CH<sub>3</sub>SO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>

| Gitte  | rparameter     |       |       |       | a = 747,0(   | (3) pm             |                     |                    |                                  |
|--------|----------------|-------|-------|-------|--------------|--------------------|---------------------|--------------------|----------------------------------|
|        |                |       |       |       | c = 1405,2   | 2(8) pm            |                     |                    |                                  |
|        |                |       |       |       | V = 784,2    | (9) Å <sup>3</sup> |                     |                    |                                  |
| Krista | allsystem      |       |       |       | tetragonal   | Ra                 | umgrupp             | е                  | P4 <sub>3</sub> 2 <sub>1</sub> 2 |
| Anza   | hl akzeptierte | r Re  | flex  | е     | 20           |                    | • • •               |                    |                                  |
| Anza   | hl einfach ind | izier | ter F | Refle | exe 17       | Anz                | zahl nich           | t indizierter Re   | flexe 0                          |
| #      | 2θ (obs) /°    | h     | k     | 1     | 2θ (calc) /° | Δ2θ /°             | I <sub>rel</sub> /% | <i>d</i> (obs) /pm | <i>d</i> (calc) /pm              |
| 1      | 13,430         | 1     | 0     | 1     | 13,413       | 0,0177             | 100,0               | 658,74             | 659,61                           |
| 2      | 17,935         | 1     | 1     | 1     | 17,925       | 0,0100             | 68,8                | 494,17             | 494,45                           |
| 3      | 22,401         | 1     | 0     | 3     | 22,385       | 0,0159             | 31,2                | 396,56             | 396,84                           |
| 4      | 23,804         | 2     | 0     | 0     | 23,803       | 0,0007             | 57,4                | 373,50             | 373,51                           |
| 5      | 25,371         | 0     | 0     | 4     | 25,333       | 0,0377             | 62,5                | 350,78             | 351,29                           |
|        |                | 1     | 1     | 3     | 25,394       | -0,0237            |                     |                    | 350,46                           |
| 6      | 26,658         | 2     | 1     | 0     | 26,662       | -0,0038            | 39,7                | 334,13             | 334,08                           |
| 7      | 27,415         | 2     | 1     | 1     | 27,419       | -0,0041            | 54,4                | 325,07             | 325,02                           |
| 8      | 32,899         | 2     | 1     | 3     | 32,904       | -0,0049            | 32,6                | 272,03             | 271,99                           |
| 9      | 33,899         | 2     | 2     | 0     | 33,914       | -0,0154            | 21,7                | 264,23             | 264,11                           |
| 10     | 34,064         | 1     | 0     | 5     | 34,057       | 0,0064             | 26,3                | 262,99             | 263,04                           |
| 11     | 35,034         | 2     | 0     | 4     | 35,038       | -0,0032            | 22,5                | 255,92             | 255,90                           |
| 12     | 38,298         | 3     | 0     | 2     | 38,319       | -0,0212            | 17,0                | 234,83             | 234,70                           |
| 13     | 38,594         | 3     | 1     | 1     | 38,617       | -0,0225            | 28,9                | 233,09             | 232,96                           |
| 14     | 40,223         | 3     | 1     | 2     | 40,244       | -0,0210            | 31,7                | 224,03             | 223,91                           |
| 15     | 41,966         | 2     | 1     | 5     | 41,977       | -0,0109            | 22,2                | 215,11             | 215,06                           |
| 16     | 42,799         | 2     | 2     | 4     | 42,801       | -0,0022            | 33,9                | 211,12             | 211,11                           |
|        |                | 3     | 1     | 3     | 42,840       | -0,0410            |                     |                    | 210,92                           |
| 17     | 50,353         | 4     | 1     | 0     | 50,321       | 0,0318             | 18,5                | 181,07             | 181,18                           |
| 18     | 53,641         | 3     | 3     | 2     | 53,617       | 0,0246             | 16,8                | 170,72             | 170,79                           |
|        |                | 3     | 0     | 6     | 53,684       | -0,0421            |                     |                    | 170,60                           |
| 19     | 63,531         | 2     | 2     | 8     | 63,562       | -0,0317            | 12,8                | 146,32             | 146,26                           |
| 20     | 68,893         | 5     | 2     | 2     | 68,945       | -0,0521            | 14,9                | 136,18             | 136,09                           |

| $c = 319,23(3) \text{ pm}$ $V = 71,933(16) \text{ Å}^3$ Kristallavstom   | าฑ |
|--|----|
| $\frac{V = 71,933(16) \text{ Å}^3}{\text{Kristallaystam}}$   | าฑ |
| Kristallevstom totragonal Paumgruppo P4 /m   | าฑ |
|  |    |
| Anzahl akzeptierter Reflexe 8  |    |
| Anzahl einfach indizierter Reflexe 8 Anzahl nicht indizierter Reflexe 0  |    |
| # $2\theta$ (obs) /° $h$ $k$ $l$ $2\theta$ (calc) /° $\Delta 2\theta$ /° $I_{rel}$ /% $d$ (obs) /pm $d$ (calc) / | m  |
| 1 26,538 1 1 0 26,534 0,0038 100 335,61 335,66   |    |
| 2 33,809 1 0 1 33,810 -0,0008 79,6 264,91 264,90   |    |
| 3 37,875 2 0 0 37,876 -0,0016 20,7 237,36 237,35   |    |
| 4 51,663 2 1 1 51,668 -0,0050 56,5 176,79 176,77   |    |
| 5 54,641 2 2 0 54,643 -0,0015 13,5 167,83 167,83   |    |
| 6 61,752 3 1 0 61,748 0,0040 11,2 150,10 150,11  |    |
| 7 64,606 1 1 2 64,604 0,0019 11,9 144,14 144,15  |    |
| 8 65,822 3 0 1 65,823 -0,0009 14,01 141,77 141,77  |    |

#### Tabelle 65: Röntgenographische Pulverdaten für den Zersetzungsrückstand von Sn(CH<sub>3</sub>SO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> (SnO<sub>2</sub>)

### Tabelle 66: Röntgenographische Pulverdaten für Zn(CH<sub>3</sub>SO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>(CH<sub>3</sub>SO<sub>3</sub>H)<sub>2</sub>

| <u></u> |                 |      |       |      |                   | · / `             |                     |                    |                     |  |  |  |
|---------|-----------------|------|-------|------|-------------------|-------------------|---------------------|--------------------|---------------------|--|--|--|
| Gitte   | rparameter      |      |       |      | a = 1067,7        | a = 1067,7(7)  pm |                     |                    |                     |  |  |  |
|         |                 |      |       |      | b = 1290,9        | D = 1290,9(6)  pm |                     |                    |                     |  |  |  |
|         |                 |      |       |      | <i>c</i> = 1045,1 | (9) pm            |                     |                    |                     |  |  |  |
|         |                 |      |       |      |                   |                   |                     |                    |                     |  |  |  |
| Krista  |                 | Pccn |       |      |                   |                   |                     |                    |                     |  |  |  |
| Anza    | hl akzeptierte  | r Re | flex  | е    | 16                |                   |                     |                    |                     |  |  |  |
| Anza    | hl einfach indi | zier | ter I | Refl | exe13             | Anza              | ahl nicht i         | indizierter Refl   | exe O               |  |  |  |
| #       | 2θ (obs) /°     | h    | k     | 1    | 2θ (calc) /°      | <b>Δ2θ</b> /°     | I <sub>rel</sub> /% | <i>d</i> (obs) /pm | <i>d</i> (calc) /pm |  |  |  |
| 1       | 10,772          | 1    | 1     | 0    | 10,744            | 0,0275            | 100,0               | 820,68             | 822,77              |  |  |  |
| 2       | 13,726          | 1    | 1     | 1    | 13,686            | 0,0393            | 6,,1                | 6644,63            | 646,48              |  |  |  |
|         |                 | 2    | 0     | 0    | 13,708            | 0,0179            |                     |                    | 645,47              |  |  |  |
| 3       | 16,601          | 0    | 2     | 0    | 16,592            | 0,0084            | 14,2                | 533,59             | 533,86              |  |  |  |
| 4       | 18,902          | 0    | 1     | 2    | 18,892            | 0,0100            | 5,9                 | 469,12             | 469,36              |  |  |  |
| 5       | 19,892          | 1    | 2     | 1    | 19,885            | 0,0068            | 8,2                 | 445,98             | 446,13              |  |  |  |
| 6       | 21,591          | 2    | 2     | 0    | 21,584            | 0,0067            | 7,5                 | 411,26             | 411,38              |  |  |  |
| 7       | 21,876          | 2    | 0     | 2    | 21,866            | 0,0103            | 13,6                | 405,96             | 406,15              |  |  |  |
| 8       | 22,269          | 3    | 1     | 0    | 22,256            | 0,0128            | 12,1                | 398,89             | 399,12              |  |  |  |
| 9       | 23,814          | 0    | 2     | 2    | 23,808            | 0,0065            | 40,5                | 373,34             | 373,44              |  |  |  |
|         |                 | 3    | 1     | 1    | 23,846            | -0,0313           |                     |                    | 372,86              |  |  |  |
| 10      | 27,609          | 2    | 2     | 2    | 27,573            | 0,0360            | 30,2                | 322,83             | 323,24              |  |  |  |
|         |                 | 4    | 0     | 0    | 27,617            | -0,0079           |                     |                    | 322,74              |  |  |  |
| 11      | 28,104          | 3    | 1     | 2    | 28,110            | -0,0065           | 7,7                 | 317,26             | 317,19              |  |  |  |
| 12      | 31,133          | 1    | 3     | 2    | 31,159            | -0,0258           | 13,5                | 287,04             | 286,81              |  |  |  |
| 13      | 34,270          | 0    | 0     | 4    | 34,293            | -0,0233           | 9,9                 | 261,45             | 261,28              |  |  |  |
| 14      | 35,739          | 5    | 1     | 0    | 35,751            | -0,0112           | 4,9                 | 251,03             | 250,96              |  |  |  |
| 15      | 37,769          | 0    | 4     | 2    | 37,815            | -0,0470           | 9,3                 | 238,00             | 237,71              |  |  |  |
| 16      | 48,749          | 0    | 4     | 4    | 48,729            | 0,0192            | 5,2                 | 186,65             | 186,72              |  |  |  |

| Gitterparameter $a = 1071,13(21) \text{ pm}$ |                |       |       |       |              |                                 |           |                  |             |  |  |
|--|----------------|-------|-------|-------|--------------|---------------------------------|-----------|------------------|-------------|--|--|
| •  |                |       |       |       | h = 1293.0   | (4)  pm                         |           |                  |             |  |  |
|  |                |       |       |       | c = 1051.4   | (3) pm                          |           |                  |             |  |  |
|  |                |       |       |       | V = 1456.2   | (0) pin<br>P(10) Å <sup>3</sup> |           |                  |             |  |  |
| Krist  | allsystem      |       |       |       | orthorhom    | oisch Rau                       | maruppe   | 1                | Pccn        |  |  |
| Anza   | hl akzentierte | r Re  | flexe | 2     | 21           | 21                              |           |                  |             |  |  |
| Anza   | hl einfach ind | izier | ter F | Refle | exe 21       | Anza                            | ahl nicht | indizierter Refl | lexe 0      |  |  |
| #  | 2θ (obs) /°    | h     | k     | 1     | 2θ (calc) /° | Δ2θ /°                          | Irel /%   | d(obs)/pm        | d(calc) /pm |  |  |
| 1  | 10,716         | 1     | 1     | 0     | 10,717       | -0,0006                         | 100,0     | 824,91           | 824,86      |  |  |
| 2  | 13,666         | 0     | 2     | 0     | 13,686       | -0,0203                         | 5,9       | 647,46           | 646,51      |  |  |
| 3  | 16,543         | 2     | 0     | 0     | 16,539       | 0,0042                          | 13,2      | 535,43           | 535,57      |  |  |
| 4  | 18,780         | 1     | 0     | 2     | 18,788       | -0,0077                         | 10,6      | 472,14           | 471,94      |  |  |
| 5  | 19,817         | 2     | 1     | 1     | 19,815       | 0,0021                          | 13,7      | 447,66           | 447,70      |  |  |
| 6  | 21,535         | 2     | 2     | 0     | 21,529       | 0,0061                          | 12,4      | 412,32           | 412,43      |  |  |
| 7  | 21,772         | 0     | 2     | 2     | 21,771       | 0,0000                          | 21,6      | 407,89           | 407,89      |  |  |
| 8  | 22,220         | 1     | 3     | 0     | 22,215       | 0,0053                          | 12,0      | 399,76           | 399,85      |  |  |
| 9  | 23,310         | 1     | 2     | 2     | 23,317       | -0,0077                         | 8,5       | 381,31           | 381,18      |  |  |
| 10   | 23,710         | 2     | 0     | 2     | 23,696       | 0,0141                          | 42,1      | 374,95           | 375,17      |  |  |
| 11   | 25,867         | 3     | 1     | 0     | 25,867       | 0,0003                          | 4,1       | 344,16           | 344,16      |  |  |
| 12   | 27,582         | 0     | 4     | 0     | 27,572       | 0,0103                          | 30,6      | 323,14           | 323,25      |  |  |
| 13   | 28,006         | 1     | 3     | 2     | 28,014       | -0,0077                         | 6,7       | 318,34           | 318,26      |  |  |
| 14   | 31,034         | 3     | 1     | 2     | 31,033       | 0,0012                          | 15,6      | 287,94           | 287,95      |  |  |
| 15   | 33,541         | 2     | 2     | 3     | 33,527       | 0,0142                          | 5,4       | 266,96           | 267,07      |  |  |
| 16   | 34,075         | 0     | 0     | 4     | 34,081       | -0,0057                         | 12,4      | 262,90           | 262,86      |  |  |
| 17 35,246 4 1 1                              |                |       |       |       | 35,247       | -0,0006                         | 3,5       | 254,43           | 254,43      |  |  |
| 18 35,687 1 5 0                              |                |       |       |       | 35,688       | -0,0010                         | 4,7       | 251,39           | 251,38      |  |  |
| 19   | 36,283         | 4     | 2     | 0     | 36,282       | 0,0010                          | 4,0       | 247,39           | 247,40      |  |  |
| 20   | 37,670         | 4     | 0     | 2     | 37,668       | 0,0026                          | 10,8      | 238,60           | 238,61      |  |  |
| 21   | 53,174         | 6     | 2     | 0     | 53,184       | -0,0099                         | 4,2       | 172,11           | 172,08      |  |  |

# Tabelle 68: Röntgenographische Pulverdaten für das DSC/TG Intermediat von $Zn(CH_3SO_3)_2(CH_3SO_3H)_2$ ( $Zn_3O(SO_4)_2$ )

| Gitterparameter |                 |        |       |       | a = 794.0(4  | 4) pm                              |                     |                    |             |  |
|-----------------|-----------------|--------|-------|-------|--|------------------------------------|---------------------|--------------------|-------------|--|
|                 |                 |        |       |       | $b = 671.2(3) \text{ pm } \beta = 124.449(16)^{\circ}$ |                                    |                     |                    |             |  |
|                 |                 |        |       |       | c = 787,1(4)   | 4) pm                              | , (                 | ,                  |             |  |
|                 |                 |        |       |       |  |                                    |                     |                    |             |  |
| Krist           | allsystem       |        |       |       | monoklin   | Rau                                | $P2_1/m$            |                    |             |  |
| Anza            | ahl akzeptierte | r Re   | flex  | е     | 21   |                                    | 0 11                |                    | ·           |  |
| Anza            | hl einfach ind  | iziert | ter F | Refle | exe 18   | Anzahl nicht indizierter Reflexe 0 |                     |                    |             |  |
| #               | 2θ (obs) /°     | h      | k     | 1     | 2θ (calc) /°   | Δ2θ /°                             | I <sub>rel</sub> /% | <i>d</i> (obs) /pm | d(calc) /pm |  |
| 1               | 12,660          | -1     | 0     | 1     | 12,646   | 0,0139                             | 24,5                | 698,65             | 699,42      |  |
| 2               | 13,560          | 1      | 0     | 0     | 13,512   | 0,0475                             | 25,6                | 652,48             | 654,77      |  |
| 3               | 13,610          | 0      | 0     | 1     | 13,632   | -0,0223                            | 26,2                | 650,10             | 649,04      |  |
| 4               | 18,930          | 1      | 1     | 0     | 18,919   | 0,0108                             | 27,5                | 468,43             | 468,69      |  |
| 5               | 22,440          | -2     | 0     | 1     | 22,438   | 0,0020                             | 30,6                | 395,88             | 395,91      |  |
| 6               | 22,660          | -1     | 0     | 2     | 22,658   | 0,0019                             | 26,5                | 392,09             | 392,12      |  |
| 7               | 24,130          | 1      | 0     | 1     | 24,139   | -0,0090                            | 93,2                | 368,53             | 368,39      |  |
| 8               | 25,460          | -2     | 0     | 2     | 25,450   | 0,0101                             | 41,2                | 349,57             | 349,71      |  |
| 9               | 26,530          | 0      | 2     | 0     | 26,539   | -0,0085                            | 82,8                | 335,71             | 335,60      |  |
| 10              | 27,213          | 2      | 0     | 0     | 27,217   | -0,0047                            | 23,2                | 327,44             | 327,38      |  |
| 11              | 27,469          | 0      | 0     | 2     | 27,462   | 0,0072                             | 29,5                | 324,44             | 324,52      |  |
| 12              | 28,750          | -2     | 1     | 2     | 28,763   | -0,0122                            | 26,0                | 310,27             | 310,14      |  |

| #  | 24 (aba) /º | h  | k | 1 | 20 (aala) /º | A20 /º  | I /0/                 | d(aba) /nm  | d(aala) /nm   |
|----|-------------|----|---|---|--------------|---------|-----------------------|-------------|---------------|
| #  | 20 (005) /  | п  | ĸ | 1 | 20 (Calc) /  | Δ20/    | I <sub>rel</sub> / 70 | a(one) /huu | a(caic) /pill |
| 13 | 29,480      | -1 | 2 | 1 | 29,498       | -0,0179 | 26,2                  | 302,75      | 302,57        |
| 14 | 29,910      | 1  | 2 | 0 | 29,894       | 0,0162  | 69,9                  | 298,50      | 298,66        |
|    |             | 0  | 2 | 1 | 29,950       | -0,0402 |                       |             | 298,11        |
| 15 | 34,129      | -3 | 0 | 2 | 34,132       | -0,0032 | 17,6                  | 262,50      | 262,48        |
| 16 | 34,370      | -2 | 0 | 3 | 34,382       | -0,0115 | 13,6                  | 260,71      | 260,63        |
| 17 | 35,160      | -3 | 0 | 1 | 35,167       | -0,0066 | 42,3                  | 255,03      | 254,99        |
|    |             | -1 | 2 | 2 | 35,169       | -0,0094 |                       |             | 254,97        |
| 18 | 35,555      | -1 | 0 | 3 | 35,555       | 0,0001  | 36,7                  | 252,29      | 252,29        |
| 19 | 36,170      | 1  | 2 | 1 | 36,178       | -0,0080 | 100,0                 | 248,14      | 248,09        |
| 20 | 37,085      | 2  | 0 | 1 | 37,068       | 0,0169  | 43,4                  | 242,23      | 242,33        |
|    |             | -2 | 2 | 2 | 37,099       | -0,0140 |                       |             | 242,14        |
| 21 | 39,500      | 2  | 1 | 1 | 39,504       | -0,0042 | 11,3                  | 227,96      | 227,93        |

Tabelle 69: Röntgenographische Pulverdaten für den Zersetzungsrückstand von Zn(CH<sub>3</sub>SO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>(CH<sub>3</sub>SO<sub>3</sub>H)<sub>2</sub> (ZnS)

| Gitterparameter               |                              |       |      |     | a = 382,7    | <i>a</i> = 382,79(18) pm               |                     |                    |             |  |  |
|-------------------------------|------------------------------|-------|------|-----|--------------|--|---------------------|--------------------|-------------|--|--|
|                               |                              |       |      |     | c = 626,80   | c = 626.8(5)                           |                     |                    |             |  |  |
|                               | V = 79,54(10) Å <sup>3</sup> |       |      |     |              |  |                     |                    |             |  |  |
| Kristallsystem                |                              |       |      |     | hexagona     | hexagonal Raumgruppe                   |                     |                    |             |  |  |
| Anzahl akzeptierter Reflexe 5 |                              |       |      |     |              |  |                     |                    |             |  |  |
| Anz                           | ahl einfach ind              | dizie | rter | Ref | lexe 5       | e 5 Anzahl nicht indizierter Reflexe 0 |                     |                    |             |  |  |
| #                             | 2θ (obs) /°                  | h     | k    | 1   | 2θ (calc) /° | Δ2θ /°                                 | I <sub>rel</sub> /% | <i>d</i> (obs) /pm | d(calc) /pm |  |  |
| 1                             | 26,867                       | 1     | 0    | 0   | 26,872       | -0,0057                                | 68,7                | 331,58             | 331,51      |  |  |
| 2                             | 28,474                       | 0     | 0    | 2   | 28,458       | 0,0167                                 | 100,0               | 313,21             | 313,39      |  |  |
| 3                             | 30,477                       | 1     | 0    | 1   | 30,480       | -0,0030                                | 25,9                | 293,07             | 293,05      |  |  |
| 4                             | 51,661                       | 1     | 0    | 3   | 51,673       | -0,0117                                | 14,7                | 176,79             | 176,75      |  |  |
| 5                             | 88,391                       | 3     | 0    | 0   | 88,387       | 0,0037                                 | 8,9                 | 110,50             | 110,50      |  |  |

Tabelle 70: Röntgenographische Pulverdaten für den Zersetzungsrückstand von Zn(CH<sub>3</sub>SO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>(CH<sub>3</sub>SO<sub>3</sub>H)<sub>2</sub> (ZnO)

| Gitterparameter |                |       |      |      | a = 325,55      | a = 325,55(3) pm                   |                     |                    |                     |  |  |  |
|-----------------|----------------|-------|------|------|-----------------|------------------------------------|---------------------|--------------------|---------------------|--|--|--|
| •               |                |       |      |      | c = 521.56      | c = 521.56(3)                      |                     |                    |                     |  |  |  |
|                 |                |       |      |      | V = 47,870      | $V = 47.870(9) Å^3$                |                     |                    |                     |  |  |  |
| Krista          | allsystem      |       |      |      | hexagonal       | Rau                                | $P6_3mc$            |                    |                     |  |  |  |
| Anza            | hl akzeptierte | r Re  | flex | e    | 13 <sup>ĭ</sup> | 13                                 |                     |                    |                     |  |  |  |
| Anza            | hl einfach ind | izier | ter  | Refl | exe13           | Anzahl nicht indizierter Reflexe 0 |                     |                    |                     |  |  |  |
| #               | 2θ (obs) /°    | h     | k    | 1    | 2θ (calc) /°    | Δ2θ /°                             | I <sub>rel</sub> /% | <i>d</i> (obs) /pm | <i>d</i> (calc) /pm |  |  |  |
| 1               | 31,715         | 1     | 0    | 0    | 31,712          | 0,0029                             | 62,8                | 281,91             | 281,93              |  |  |  |
| 2               | 34,361         | 0     | 0    | 2    | 34,361          | 0,0006                             | 49,2                | 260,78             | 260,78              |  |  |  |
| 3               | 36,189         | 1     | 0    | 1    | 36,189          | -0,0000                            | 100,0               | 248,02             | 248,02              |  |  |  |
| 4               | 47,460         | 1     | 0    | 2    | 47,453          | 0,0079                             | 25,3                | 191,41             | 197,44              |  |  |  |
| 5               | 56,483         | 1     | 1    | 0    | 46,489          | -0,0061                            | 30,1                | 162,79             | 162,77              |  |  |  |
| 6               | 62,733         | 1     | 0    | 3    | 62,737          | 0,0037                             | 24,2                | 147,99             | 147,98              |  |  |  |
| 7               | 66,247         | 2     | 0    | 0    | 66,247          | 0,007                              | 3,8                 | 140,96             | 140,97              |  |  |  |
| 8               | 67,808         | 1     | 1    | 2    | 67,815          | -0,0066                            | 19,0                | 138,09             | 138,08              |  |  |  |
| 9               | 68,950         | 2     | 0    | 1    | 68,950          | -0,0002                            | 9,4                 | 136,08             | 136,08              |  |  |  |
| 10              | 72,418         | 0     | 0    | 4    | 72,422          | -0,0046                            | 1,8                 | 130,40             | 130,39              |  |  |  |
| 11              | 76,804         | 2     | 0    | 2    | 76,803          | 0,0008                             | 3,0                 | 124,01             | 124,01              |  |  |  |
| 12              | 81,219         | 1     | 0    | 4    | 81,217          | 0,0025                             | 1,6                 | 118,34             | 118,35              |  |  |  |
| 13              | 89,423         | 2     | 0    | 3    | 89,417          | 0,0058                             | 5,6                 | 109,49             | 109,50              |  |  |  |
| Gitterparameter |                 |       |       |       | <i>a</i> = 960,76 | <i>a</i> = 960,76(15) pm |                     |                 |             |  |  |
|-----------------|-----------------|-------|-------|-------|-------------------|--------------------------|---------------------|-----------------|-------------|--|--|
|                 | •               |       |       |       | b = 871,29        | (11) pm β                | $= 117,5^{\circ}$   | 18(12)°         |             |  |  |
|                 |                 |       |       |       | c = 944,01        | (13) pm                  |                     | ( )             |             |  |  |
|                 |                 |       |       |       | V = 700,83        | (12) Å <sup>3</sup>      |                     |                 |             |  |  |
| Krist           | allsystem       |       |       |       | monoklin          | Rau                      | mgruppe             | Э               | C2/c        |  |  |
| Anza            | ahl akzeptierte | r Re  | flex  | е     | 48                |                          | 0 11                |                 |             |  |  |
| Anza            | ahl einfach ind | izier | ter F | Refle | exe 36            | Anz                      | ahl nicht           | indizierter Ref | lexe 2      |  |  |
| #               | 2θ (obs) /°     | h     | k     | 1     | 2θ (calc) /°      | <b>Δ2θ</b> /°            | I <sub>rel</sub> /% | d(obs) /pm      | d(calc) /pm |  |  |
| 1               | 14,541          | 1     | 1     | 0     | 14,529            | 0,0121                   | 68.3                | 608,68          | 609,18      |  |  |
| 2               | 14,888          | -1    | 1     | 1     | 14,880            | 0,0072                   | 100.0               | 594,58          | 594,86      |  |  |
| 3               | 19,454          | -     | ni    | icht  | indiziert         | ,                        | 3,3                 | 455,92          | ,           |  |  |
| 4               | 20,833          | 2     | 0     | 0     | 20,834            | -0,0009                  | 9,7                 | 426,05          | 426,03      |  |  |
| 5               | 21,214          | 0     | 0     | 2     | 21,207            | 0,0067                   | 40.3                | 418,47          | 418,61      |  |  |
| 6               | 23,01           | 0     | 2     | 1     | 22,995            | 0,0147                   | 5,0                 | 386,21          | 386,46      |  |  |
| 7               | 24.072          | _     | ni    | icht  | indiziert         | - , -                    | 2.8                 | 369,40          | , -         |  |  |
| 8               | 27.647          | -2    | 2     | 1     | 27.637            | 0.0096                   | 92.4                | 322,39          | 322.50      |  |  |
| 9               | 29,303          | 2     | 2     | 0     | 29,298            | 0,0050                   | 11.8                | 304,54          | 304,59      |  |  |
| 10              | 29,599          | 0     | 2     | 2     | 29.571            | 0.0282                   | 47.2                | 301,56          | 301.84      |  |  |
| -               | -,              | 1     | 1     | 2     | 29,593            | 0.0057                   | ,                   |                 | 301.62      |  |  |
| 11              | 29.968          | -3    | 1     | 1     | 29.952            | 0.0157                   | 11.6                | 297.93          | 298.08      |  |  |
| 12              | 30.489          | -3    | 1     | 2     | 30,484            | 0.0047                   | 27.8                | 29.296          | 293.00      |  |  |
|                 | ,               | -1    | 1     | 3     | 30,485            | 0.0041                   | ,_                  | ,               | 293.00      |  |  |
| 13              | 32.547          | 1     | 3     | 0     | 32.546            | 0.0010                   | 6.5                 | 274.89          | 274.90      |  |  |
| 14              | 34.519          | 2     | 2     | 1     | 34,471            | 0.0477                   | 6.3                 | 259.62          | 259.97      |  |  |
| 15              | 35,729          | -2    | 2     | 3     | 35,714            | 0.0159                   | 9.3                 | 251.10          | 251,21      |  |  |
| 16              | 37.472          | -4    | 0     | 2     | 37,465            | 0.0073                   | 5.1                 | 239.87          | 239.86      |  |  |
| 17              | 38,136          | -2    | Ō     | 4     | 38,122            | 0.0146                   | 4.2                 | 235.79          | 235.88      |  |  |
| 18              | 39,696          | 1     | 1     | 3     | 39,689            | 0.0076                   | 4.7                 | 226.87          | 226.92      |  |  |
| 19              | 41,416          | 0     | 4     | Ő     | 41,420            | -0.0034                  | 5.0                 | 217.84          | 217.82      |  |  |
| 20              | 42,142          | -3    | 3     | 1     | 42,151            | -0.0085                  | 3.6                 | 214.25          | 214.21      |  |  |
| 21              | 42 554          | -3    | 3     | 2     | 42 548            | 0.0057                   | 26.7                | 212 28          | 212,30      |  |  |
| - ·             | .2,001          | -1    | 3     | 3     | 42 549            | 0.0053                   | _0,.                | 2:2,20          | 212,30      |  |  |
| 22              | 43,195          | 0     | 0     | 4     | 43,188            | 0.0064                   | 3.9                 | 209.27          | 209.30      |  |  |
| 23              | 44,586          | 3     | 3     | 0     | 44,586            | 0.0005                   | 6,6                 | 203.06          | 203.06      |  |  |
| 24              | 47.333          | -2    | 4     | 2     | 47,292            | 0.0416                   | 3.0                 | 191,90          | 192,06      |  |  |
|                 | 17,000          | 3     | 1     | 2     | 47,367            | -0.0340                  | 0,0                 | 101,00          | 191 77      |  |  |
| 25              | 48 193          | 0     | 2     | 4     | 48 197            | -0.0033                  | 28                  | 188 67          | 188.66      |  |  |
| 26              | 49,176          | -5    | 1     | 3     | 49,161            | 0.0150                   | 5.8                 | 185,13          | 185,18      |  |  |
| 27              | 49,531          | 3     | 3     | 1     | 49.522            | 0.0087                   | 6.3                 | 183,88          | 183,91      |  |  |
| 28              | 50,504          | -5    | 1     | 1     | 50 531            | -0.0278                  | 4 1                 | 180,57          | 180,48      |  |  |
|                 | 00,001          | 1     | 1     | 4     | 50,533            | -0.0287                  | .,.                 | ,               | 180,47      |  |  |
| 29              | 51,266          | -3    | 3     | 4     | 51,261            | 0.0049                   | 7.4                 | 178.06          | 178.08      |  |  |
| 30              | 51,590          | -1    | 1     | 5     | 51,566            | 0.0246                   | 4.0                 | 177.02          | 177,10      |  |  |
| 31              | 53 291          | 4     | 2     | 1     | 53,308            | -0.0171                  | 4.0                 | 171 76          | 171 71      |  |  |
| 01              | 00,201          | 0     | 4     | 3     | 53,308            | -0.0179                  | 1,0                 |                 | 171.71      |  |  |
| 32              | 53,749          | -1    | 5     | 1     | 53,751            | -0.0023                  | 5.6                 | 170.41          | 170,40      |  |  |
| 33              | 55,916          | 1     | 5     | 1     | 55,906            | 0.0099                   | 10.9                | 164.30          | 164.33      |  |  |
| 00              | 00,010          | -4    | 2     | 5     | 55,936            | -0.0197                  | . 0,0               | ,               | 164.25      |  |  |
| 34              | 56 469          | 3     | 3     | 2     | 56,479            | -0.0106                  | 5.8                 | 162.83          | 162.80      |  |  |
| 35              | 57,529          | -5    | 1     | 5     | 57,536            | -0.0070                  | 8.6                 | 160.07          | 160.06      |  |  |
|                 | 0,020           | -5    | 3     | 2     | 57,543            | -0.0136                  | 5,5                 |                 | 160.04      |  |  |
|                 |                 | -2    | 4     | 4     | 57.5488           | -0.0190                  |                     |                 | 160.03      |  |  |
| 36              | 57,804          | -4    | 4     | 1     | 57,798            | 0,0059                   | 5,5                 | 159.38          | 159.39      |  |  |

Tabelle 71: Röntgenographische Pulverdaten für das DSC/TG Intermediat von Co(CH $_3$ SO $_3$ ) $_2$ (CH $_3$ SO $_3$ H) $_2$  (Co(CH $_3$ SO $_3$ ) $_2$ )

| #  | 2θ (obs) /° | h  | k | 1 | 2θ (calc) /° | <b>Δ2θ</b> /° | I <sub>rel</sub> /% | <i>d</i> (obs) /pm | d(calc) /pm |
|----|-------------|----|---|---|--------------|---------------|---------------------|--------------------|-------------|
| 37 | 58,606      | -4 | 4 | 3 | 58,638       | -0,0318       | 2,6                 | 157,39             | 157,31      |
| 38 | 59,068      | 0  | 2 | 5 | 59,056       | 0,0119        | 3,6                 | 156,27             | 156,30      |
| 39 | 60,398      | 1  | 5 | 2 | 60,371       | 0,0273        | 2,6                 | 153,14             | 153,20      |
| 40 | 61,737      | -6 | 2 | 3 | 61,748       | -0,0115       | 3,4                 | 150,14             | 150,11      |
| 41 | 65,463      | -2 | 4 | 5 | 65,484       | -0,0204       | 4,1                 | 142,46             | 142,42      |
| 42 | 66,754      | 1  | 5 | 3 | 66,774       | -0,0206       | 3,6                 | 140,02             | 139,98      |
| 43 | 67,672      | -3 | 3 | 6 | 67,704       | -0,0325       | 3,0                 | 138,34             | 138,28      |
| 44 | 68,180      | 2  | 6 | 0 | 68,170       | 0,0102        | 3,1                 | 137,43             | 137,45      |
| 45 | 69,183      | -6 | 0 | 6 | 69,179       | 0,0042        | 4,4                 | 135,68             | 135,69      |
| 46 | 70,147      | 4  | 2 | 3 | 70,178       | -0,0317       | 5,0                 | 134,05             | 134,00      |
| 47 | 77,278      | -4 | 6 | 1 | 77,275       | 0,0028        | 2,9                 | 123,36             | 123,37      |
|    |             | -7 | 1 | 6 | 77,317       | -0,0389       |                     |                    | 123,31      |
| 48 | 83,855      | -8 | 2 | 3 | 83,806       | 0,0491        | 3,4                 | 115,28             | 115,34      |
|    |             | 0  | 2 | 7 | 83,808       |               |                     |                    | 115,33      |
|    |             | 2  | 4 | 5 | 83,828       |               |                     |                    | 115,31      |
|    |             | -7 | 1 | 7 | 83,854       | 0,0008        |                     |                    | 115,28      |
|    |             | -5 | 1 | 8 | 83,855       | -0,0001       |                     |                    | 115,28      |
|    |             | 5  | 5 | 1 | 83,872       | -0,0169       |                     |                    | 115,26      |

| Tabelle                           | 72: Röntgenographische | Pulverdaten für den | Zersetzungsrückstand v | von Co(CH <sub>3</sub> SO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> (CH <sub>3</sub> SO <sub>3</sub> H) <sub>2</sub> |
|-----------------------------------|------------------------|---------------------|------------------------|--|
| (Co <sub>9</sub> S <sub>8</sub> ) |                        |                     |                        |  |

| Gitterparameter a = 9              |                 |      |      |    | <i>a</i> = 993,4 | (3) pm                             |                     |                    |                     |
|------------------------------------|-----------------|------|------|----|------------------|------------------------------------|---------------------|--------------------|---------------------|
|                                    |                 |      |      |    | V = 980,3        | $(4) Å^3$                          |                     |                    |                     |
| Kris                               | tallsystem      |      |      |    | kubisch          | Rau                                | umgrupp             | е                  | Fm-3m               |
| Anz                                | ahl akzeptierte | er R | efle | xe | 6                |                                    | • • • •             |                    |                     |
| Anzahl einfach indizierter Reflexe |                 |      |      |    | flexe6           | Anzahl nicht indizierter Reflexe 0 |                     |                    |                     |
| #                                  | 2θ (obs) /°     | h    | k    | 1  | 2θ (calc) /°     | Δ2θ /°                             | I <sub>rel</sub> /% | <i>d</i> (obs) /pm | <i>d</i> (calc) /pm |
| 1                                  | 15,477          | 1    | 1    | 1  | 15,437           | 0,0404                             | 43,7                | 572,05             | 573,54              |
| 2                                  | 29,822          | 3    | 1    | 1  | 29,805           | 0,0171                             | 100,0               | 299,35             | 299,52              |
| 3                                  | 31,170          | 2    | 2    | 2  | 31,163           | 0,0068                             | 26,5                | 286,71             | 286,77              |
| 4                                  | 39,516          | 3    | 3    | 1  | 39,510           | 0,0065                             | 21,8                | 227,87             | 227,90              |
| 5                                  | 47,506          | 5    | 1    | 1  | 47,521           | -0,0153                            | 39,7                | 191,24             | 191,18              |
| 6                                  | 52,019          | 4    | 4    | 0  | 52,035           | -0,0153                            | 98,6                | 175,66             | 175,61              |

Tabelle 73: Röntgenographische Pulverdaten für den Zersetzungsrückstand von Co(CH<sub>3</sub>SO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>(CH<sub>3</sub>SO<sub>3</sub>H)<sub>2</sub> im Sauerstoffstrom (CoO)

| Gitterparameter a =             |                            |   |   | <i>a</i> = 426,2 | (3) pm       |   |                     |                    |                     |  |
|---------------------------------|----------------------------|---|---|------------------|--------------|---|---------------------|--------------------|---------------------|--|
|                                 | V = 77,40(9)Å <sup>3</sup> |   |   |                  |              |   |                     |                    |                     |  |
| Kristallsystem ku               |                            |   |   | kubisch          | Rai          | umgrupp                                 | e                   | Fm-3m              |                     |  |
| Anzahl akzeptierter Reflexe 4   |                            |   |   |                  |              |   |                     |                    |                     |  |
| Anzahl einfach indizierter Refl |                            |   |   | Ref              | flexe4       | (e 4 Anzahl nicht indizierter Reflexe 0 |                     |                    |                     |  |
| #                               | 2θ (obs) /°                | h | k | 1                | 2θ (calc) /° | <b>Δ2θ</b> /°                           | I <sub>rel</sub> /% | <i>d</i> (obs) /pm | <i>d</i> (calc) /pm |  |
| 1                               | 36,499                     | 1 | 1 | 1                | 36,489       | 0,0107                                  | 97,2                | 245,98             | 246,05              |  |
| 2                               | 42,381                     | 2 | 0 | 0                | 42,385       | -0,0038                                 | 100,0               | 213,10             | 213,08              |  |
| 3                               | 61,473                     | 2 | 2 | 0                | 61,493       | -0,0201                                 | 54,7                | 150,72             | 150,67              |  |
| 4                               | 73,679                     | 3 | 1 | 1                | 73,666       | 0,0132                                  | 27,1                | 128,47             | 128,49              |  |

Tabelle 74: Röntgenographische Pulverdaten für den Zersetzungsrückstand von  $Co(CH_3SO_3)_2(CH_3SO_3H)_2$  im Sauerstoffstrom ( $Co_3O_4$ )

| Gitterparameter |                 |       |       |      | <i>a</i> = 808,90 | )(7) pm       |                     |                    |                     |
|-----------------|-----------------|-------|-------|------|-------------------|---------------|---------------------|--------------------|---------------------|
|                 |                 |       |       |      | V = 529,28        | $B(8) Å^{3}$  |                     |                    |                     |
| Krista          | allsystem       |       |       |      | kubisch           | Rau           | mgruppe             | 9                  | Fd-3m               |
| Anza            | ahl akzeptierte | r Re  | flex  | е    | 11                |               |                     |                    |                     |
| Anza            | hl einfach indi | izier | ter l | Refl | exe11             | Anza          | ahl nicht           | indizierter Ref    | lexe 0              |
| #               | 2θ (obs) /°     | h     | k     | 1    | 2θ (calc) /°      | <b>Δ2θ</b> /° | I <sub>rel</sub> /% | <i>d</i> (obs) /pm | <i>d</i> (calc) /pm |
| 1               | 18,982          | 1     | 1     | 1    | 18,987            | -0,0054       | 24,0                | 467,15             | 467,02              |
| 2               | 31,249          | 2     | 2     | 0    | 31,251            | -0,0015       | 37,7                | 286,00             | 285,99              |
| 3               | 36,824          | 3     | 1     | 1    | 36,823            | 0,0010        | 100,0               | 243,89             | 243,89              |
| 4               | 38,530          | 2     | 2     | 2    | 38,523            | 0,0068        | 11,1                | 233,47             | 233,51              |
| 5               | 44,783          | 4     | 0     | 0    | 44,780            | 0,0030        | 17,0                | 202,21             | 202,22              |
| 6               | 55,610          | 4     | 2     | 2    | 55,517            | -0,0074       | 9,3                 | 165,14             | 165,12              |
| 7               | 59,322          | 5     | 1     | 1    | 59,316            | 0,0061        | 25,5                | 155,66             | 155,67              |
| 8               | 65,190          | 4     | 4     | 0    | 65,089            | 0,0005        | 30,2                | 142,99             | 142,99              |
| 9               | 74,018          | 6     | 2     | 0    | 74,066            | -0,0480       | 2,7                 | 127,97             | 127,90              |
| 10              | 77,291          | 5     | 3     | 3    | 77,284            | 0,0070        | 6,9                 | 123,35             | 123,36              |
| 11              | 78,337          | 6     | 2     | 2    | 78,347            | -0,0099       | 3,3                 | 121,96             | 121,95              |

#### Tabelle 75: Röntgenographische Pulverdaten für Ni(CH<sub>3</sub>SO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>(CH<sub>3</sub>SO<sub>3</sub>H)<sub>2</sub>

| Gitte   | rparameter                  |       |       |      | <i>a</i> = 1068,7 | '(3) pm |                     |                    |             |
|---|-----------------------------|-------|-------|------|-------------------|---------|---------------------|--------------------|-------------|
| · .   |                             |       |       |      | b = 1284,8        | 3(3) pm |                     |                    |             |
| c = 1041.8 (3) pm                             |                             |       |       |      |                   |         |                     |                    |             |
|   | $V = 1430.4(9) \text{ Å}^3$ |       |       |      |                   |         |                     |                    |             |
| Kristallsystem orthorhombisch Raumgruppe Pccn |                             |       |       |      |                   |         |                     |                    | Pccn        |
| Anza  | hl akzeptierte              | r Re  | flex  | e    | 21                |         | • • •               |                    |             |
| Anza  | hl einfach indi             | izier | ter l | Refl | exe19             | Anza    | ahl nicht           | indizierter Ref    | lexe 1      |
| #   | 2θ (obs) /°                 | h     | k     | 1    | 2θ (calc) /°      | Δ2θ /°  | I <sub>rel</sub> /% | <i>d</i> (obs) /pm | d(calc) /pm |
| 1   | 10,761                      | 1     | 1     | 0    | 10,759            | 0,0016  | 100,0               | 821,48             | 821,60      |
| 2   | 13,755                      | 0     | 2     | 0    | 13,774            | -0,0193 | 4,9                 | 643,29             | 642,39      |
| 3   | 16,581                      | 2     | 0     | 0    | 16,577            | 0,0039  | 11,7                | 534,21             | 534,33      |
| 4   | 17,928                      |       |       |      |                   |         | 7,2                 | 494,36             |             |
| 5   | 18,946                      | 1     | 0     | 2    | 18,938            | 0,0086  | 6,8                 | 468,02             | 468,23      |
| 6   | 19,893                      | 2     | 1     | 1    | 19,896            | -0,0032 | 12,5                | 445,96             | 445,89      |
| 7   | 21,619                      | 2     | 2     | 0    | 21,615            | 0,0039  | 9,5                 | 410,72             | 410,80      |
| 8   | 21,949                      | 0     | 2     | 2    | 21,951            | -0,0022 | 17,9                | 404,63             | 404,59      |
| 9   | 22,342                      | 1     | 3     | 0    | 22,346            | -0,0039 | 9,9                 | 397,60             | 397,53      |
| 10  | 23,501                      | 1     | 2     | 2    | 23,492            | 0,0087  | 6,6                 | 378,25             | 378,38      |
| 11  | 23,852                      | 2     | 0     | 2    | 23,837            | 0,0149  | 31,5                | 372,76             | 372,99      |
| 12  | 25,930                      | 3     | 1     | 0    | 25,935            | -0,0049 | 3,7                 | 343,34             | 343,27      |
| 13  | 27,758                      | 0     | 4     | 0    | 27,752            | 0,0060  | 22,9                | 321,13             | 321,19      |
| 14  | 28,216                      | 1     | 3     | 2    | 28,217            | -0,0008 | 6,5                 | 316,02             | 316,01      |
| 15  | 31,179                      | 3     | 1     | 2    | 31,179            | 0,0003  | 11,8                | 286,63             | 286,63      |
| 16  | 33,800                      | 1     | 4     | 2    | 33,815            | -0,0151 | 4,3                 | 264,98             | 264,87      |
|   |                             | 3     | 3     | 1    | 33,815            | -0,0151 |                     |                    | 264,87      |
| 17  | 34,396                      | 0     | 0     | 4    | 34,406            | -0,0101 | 10,3                | 260,52             | 260,45      |
| 18  | 35,349                      | 4     | 1     | 1    | 35,351            | -0,0028 | 3,9                 | 253,72             | 253,70      |
| 19  | 35,917                      | 1     | 5     | 0    | 35,916            | 0,0006  | 4,5                 | 249,83             | 249,84      |
| 20  | 37,811                      | 4     | 0     | 2    | 37,814            | -0,0035 | 7,9                 | 237,74             | 237,72      |
| 21  | 49,016                      | 2     | 6     | 2    | 49,014            | 0,0024  | 4,0                 | 185,69             | 185,70      |

#### Erklärung

Hiermit versichere ich, dass die von mir vorgelegte Dissertation selbständig verfasst und ich keine anderen Quellen und Hilfsmittel als die angegebenen verwendet habe.

Oldenburg, Mai 2012

## Liste der Publikationen, Tagungsbeiträge, Seminare und Workshops

#### Publikationen:

Steffen Gagelmann, Katja Rieß, Mathias S. Wickleder;

Metal Oxidation with  $N_2O_5$ : The Nitrosylium Nitrates (NO)Cu(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>, (NO)<sub>2</sub>[Zn(NO<sub>3</sub>)<sub>4</sub>] and (NO)<sub>6</sub>[Ni<sub>4</sub>(NO<sub>3</sub>)<sub>12</sub>](NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>·(HNO<sub>3</sub>)

Eur. J. Inorg. Chem., 2011, 33, 5160 - 5166.

Mathias S. Wickleder, Frauke Gerlach, Steffen Gagelmann, Jörn Bruns, Mandus Fenske, Katharina Al-Shamery;

Thermolabile Edelmetallvorstufen:  $(NO)[Au(NO_3)_4]$ ,  $(NO)_2[Pd(NO_3)_4]$  und  $(NO)_2[Pt(NO_3)_6]$ 

Angew. Chem., 2012, 124, 9, 2242 - 2246.

Angew. Chem. Int. Ed., **2012**, 51, 9, 2199 - 2203.

#### Tagungsbeiträge:

Katja Rieß, Steffen Gagelmann, Jörn Bruns, M. S. Wickleder;

#### (NO)<sub>2</sub>[Zn(NO<sub>3</sub>)<sub>4</sub>], (NO)<sub>2</sub>[Pd(NO<sub>3</sub>)<sub>4</sub>] und (NO)Cu(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>:

#### Synthese, Struktur und thermischer Abbau.

17. Jahrestagung der Deutschen Gesellschaft für Kristallographie, 2009.

Katja Rieß, Steffen Gagelmann, M. S. Wickleder;

# Crystal Structures and Thermal Decomposition of $(NO)_2[Al(NO_3)_5]$ and $(NO)_2[Zn(NO_3)_4]$ .

ECSSC XII - European Conference on Solid State Chemistry, 2009.

Steffen Gagelmann, M. S. Wickleder;

#### (NO)<sub>2</sub>[Pt(NO<sub>3</sub>)<sub>6</sub>] Kristallstruktur eines neuen Nitrosyliumnitratometallats.

15. Vortragstagung der Fachgruppe "Festkörperchemie und Materialforschung" der Gesellschaft Deutscher Chemiker, **2010**.

Steffen Gagelmann, M. S. Wickleder; (NO)<sub>2</sub>[Pt(NO<sub>3</sub>)<sub>6</sub>] und (NO)<sub>2</sub>[Zn(NO<sub>3</sub>)<sub>4</sub>]: Kristallstrukturen von zwei neuen Nitrosyliumnitratometallaten.

12. Norddeutsches Doktorandenkolloquium, 2009.

Steffen Gagelmann, M. S. Wickleder;
Ungewöhnliche Sn<sup>2+</sup>-Koordination in Sn(CH<sub>3</sub>SO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>.
13. Norddeutsches Doktorandenkolloguium, 2010.

Seminare und Workshops

*"9. Seminar für anorganische und physikalische Festkörperchemie zu Rothenberge"* der Westfälischen Wilhelms-Universität Münster, **2009**.

"10. Seminar für anorganische und physikalische Festkörperchemie zu Rothenberge" der Westfälischen Wilhelms-Universität Münster, 2010.

"11. Seminar für anorganische und physikalische Festkörperchemie zu Rothenberge" der Westfälischen Wilhelms-Universität Münster, 2011.

8. Kieler Workshop über "Fehler, Fallen und Probleme in der Einkristallstrukturanalyse" des Arbeitskreises Chemische Kristallographie der Fachgruppe Analytische Chemie der Gesellschaft Deutscher Chemiker und des Gesellschaft Arbeitskreises "Molekülverbindungen" Deutschen der für Kristallographie, 2010.

### Darstellung des bisherigen Lebens- und Studienweges



| Persönliche Angaben     |  |  |  |  |  |  |
|-------------------------|--|--|--|--|--|--|
| Name:                   | DiplChem. Steffen Gagelmann  |  |  |  |  |  |
| Anschrift:              | Bürgereschstr. 55  |  |  |  |  |  |
|                         | 26123 Oldenburg  |  |  |  |  |  |
|                         | Telefon: 0441/8007272  |  |  |  |  |  |
| _                       | E-Mail: Steffen.Gagelmann@uni-oldenburg.de                                   |  |  |  |  |  |
| Geburtsdatum:           | 07.12.1981   |  |  |  |  |  |
| Geburtsort:             | 06217 Merseburg  |  |  |  |  |  |
| Staatsangehörigkeit:    | Deutsch  |  |  |  |  |  |
| Familienstand:          | ledig  |  |  |  |  |  |
| Schulischer Werdegang   | g  |  |  |  |  |  |
| Grundschule:            | 1988 – 1989 Salvador Allende Schule, Bad Lauchstädt                          |  |  |  |  |  |
|                         | 1989 – 1992 Grundschule Hage   |  |  |  |  |  |
| Orientierungsstufe:     | 1992 – 1994 Orientierungsstufe Wildbahn, Norden                              |  |  |  |  |  |
| Gymnasium:              | 1994 – 2001 Ulrichsgymnasium, Norden   |  |  |  |  |  |
| Studium                 |  |  |  |  |  |  |
| Okt. 2002 – Nov. 2008   | Studium des Diplomstudienganges Chemie an der Carl von                       |  |  |  |  |  |
|                         | Ossietzky Universität, Oldenburg   |  |  |  |  |  |
| 22.11.2005              | Vordiplom  |  |  |  |  |  |
| 07.11.2008              | Diplomabschluss, Titel der Diplomarbeit:                                     |  |  |  |  |  |
|                         | "Versuche zur Synthese komplexer Nitrate mit N <sub>2</sub> O <sub>5</sub> " |  |  |  |  |  |
| Dezember 2008           | Beginn des Promotionsstudiums an der Carl von Ossietzky                      |  |  |  |  |  |
|                         | Universität, Oldenburg   |  |  |  |  |  |
| Tätigkeiten an der Univ | ersität  |  |  |  |  |  |
| Dezember 2008 –         | Wissenschaftlicher Mitarbeiter im Institut für Reine und                     |  |  |  |  |  |
|                         | Angewandte Chemie, Arbeitsgruppe Prof. Dr. Wickleder                         |  |  |  |  |  |
|                         | Betreuung des integrierten Synthesepraktikums in der                         |  |  |  |  |  |
|                         | anorganischen Chemie   |  |  |  |  |  |
|                         | Betreuung des Anorganisch-chemischen Grundpraktikums                         |  |  |  |  |  |
|                         | für den fachwissenschaftlichen und 2-Fächer-Bachelor                         |  |  |  |  |  |
|                         | Studiengang Chemie   |  |  |  |  |  |
|                         | Betreuung einer Bachelor Kandidatin wahrend der                              |  |  |  |  |  |
|                         | Antertigung Inter Bachelorarbelt   |  |  |  |  |  |
|                         | betreuung des arbeitskreiseigenen Pulverdiffraktometers                      |  |  |  |  |  |

inklusive Probenpräparation und Auswertung