

Synthese von Sulfaten und Sulfatderivaten ausgewählter Metalle unter drastischen Bedingungen

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

Kai Neuschulz

Geboren am 28.06.1983 in Salzwedel

Die Anfertigung der vorliegenden Arbeit erfolgte in der Zeit von April 2010 bis Februar 2015 am Institut für Chemie der *Carl von Ossietzky Universität Oldenburg* unter der Anleitung von *Herrn Prof. Dr. Mathias S. Wickleder*.

Erstgutachter: Prof. Dr. M. S. Wickleder

Zweitgutachter: Prof. Dr. R. Beckhaus

Tag der Disputation: 24.03.2015

meiner Familie

*„Die Neugier steht immer an erster Stelle eines Problems,
das gelöst werden will.“*

Galileo Galilei (1564-1642)

Kurzzusammenfassung

Im Rahmen dieser Arbeit wurden neue Sulfate und Sulfatderivate ausgewählter Metalle unter teilweise drastischen Synthesebedingungen dargestellt. Die erhaltenen Verbindungen, in denen die Metallionen zum Teil ungewöhnliche Oxidationsstufen aufweisen, wurden umfangreich charakterisiert.

Aus Vanadium bzw. Vanadium(V)-oxid und Oleum konnten zwei gemischtvalente Vanadium(IV/V)-oxidsulfate, $(VO)_4(SO_4)_5$ und $(VO)_3(SO_4)_4$, sowie ein Vanadium(V)-oxidsulfat, $(VO)_2(SO_4)_3$, und ein komplexes Vanadium(V)-oxidsulfat, $(NO)[VO(SO_4)_2]$, erhalten werden. Alle Vanadium-oxidsulfate zeigen ein ähnliches thermisches Verhalten und liefern als Zersetzungsrückstand entweder reines Vanadium(V)- bzw. Vanadium(IV)-oxid oder ein in unterschiedlichen Verhältnissen zusammengesetztes Gemisch aus beiden.

Bei der Reaktion von reinem Schwefel(VI)-oxid und Tantal(V)-oxid bei 150 °C gelang es erstmals, ein binäres Tantal(V)-sulfat, $Ta_2(SO_4)_5$, zu synthetisieren und zu charakterisieren. Bemerkenswert ist hier die Abwesenheit von Oxidliganden am Metallatom.

Die Umsetzung von Zinn(II)-sulfat mit Oleum führte zur Bildung von Zinn(IV)-sulfat $Sn(SO_4)_2$. Mit Hilfe der IR-Spektroskopie konnte die Oxidationsstufe von +IV für Zinn bestätigt werden, aufgrund der Abwesenheit einer OH-Bande im IR-Spektrum, welches die Oxidationsstufe +II bedeutet hätte.

Durch Einsatz von Methansulfonsäure als Lösungsmittel und Reaktant konnten auf unterschiedlichen Synthesewegen die wasserfreien Methansulfonate $Mn(CH_3SO_3)_2$ und $Fe(CH_3SO_3)_2$, $Ga(CH_3SO_3)_3$, $In(CH_3SO_3)_3$ und $Tl(CH_3SO_3)_3$, sowie $VO(CH_3SO_3)_2$ und $SnCl_2(CH_3SO_3)_2$ erhalten werden. Für das Element Thallium war es überdies möglich, zwei gemischtanionische Verbindungen der Zusammensetzung $TlX_2(CH_3SO_3)$ ($X = Cl$ oder Br) zu erhalten. Alle Methansulfonate zeigen ein ähnliches thermisches Zersetzungsverhalten und bilden als Zersetzungsrückstand das jeweilige Metalloxid, mit Ausnahme von Thallium, welches sich bei der thermischen Analyse verflüchtigt.

In Analogie zu den Methansulfonaten wurden bei der Synthese mit reiner Trifluormethansulfonsäure die Triflate der Metalle Chrom, Molybdän, Thallium, Zinn und Blei erhalten. Für Chrom konnten zwei komplexionische Verbindungen der Zusammensetzung $(H_3O)_3[Cr(CF_3SO_3)_6]$ und $[Cr(H_2O)_5Cl](CF_3SO_3)_2$ charakterisiert werden, in denen Chrom in der Oxidationsstufe +III vorliegt. In der Verbindung $M[Mo_2(CF_3SO_3)_5] \cdot 2CF_3SO_3H$ ($M = Rb$ oder Cs) wurde eine Mo-Mo-Hantel, in der Molybdän in der Oxidationsstufe +II vorliegt, realisiert, deren spezielle Bindungssituation quantenmechanisch analysiert wurde. Außerdem wurde das Molybdänyl(V)-triflat $K_2[MoO(CF_3SO_3)_5]$ erhalten und magnetisch untersucht. Für die Elemente Zinn und Blei konnten Verbindungen der Formel $Sn(CF_3SO_3)_2$ und $Pb(CF_3SO_3)_2$ erhalten werden, sowie die Addukt $Pb(CF_3SO_3)_2(CF_3SO_3H)$ und $Pb(CF_3SO_3)_2(CF_3SO_3H)_2$. Sämtliche Triflate bilden Schichtstrukturen aus und wurden thermoanalytisch untersucht.

Abstract

In the course of this work sulfates and sulfate derivatives of selected metals were synthesized under harsh conditions. The obtained compounds, in which the metal ions often reveal unusual oxidation states, have been characterized.

Two mixed valent vanadium(IV/V) oxide sulfates $(VO)_4(SO_4)_5$, and $(VO)_3(SO_4)_4$ and a vanadium(V) oxide sulfate $(VO)_2(SO_4)_3$ as well as a complex anionic vanadium(V) oxide sulfate $(NO)[VO(SO_4)_2]$ have been obtained starting from vanadium or vanadium(V) oxide and oleum. All vanadium oxide sulfates reveal a similar thermal behavior. The decomposition residues are either pure vanadium(V) oxide or vanadium(IV) oxide or a mixture of both residues in different ratios.

It was possible to synthesize binary tantalum(V) sulfate $Ta_2(SO_4)_5$ for the first time by reaction of pure sulfur(VI) oxide and tantalum(V) oxide at 150 °C and to characterize. The complete absence of any oxide ligands at the metal center is of special interest in this compound.

The reaction of tin(II) sulfate with oleum led to the formation of tin(IV) sulfate $Sn(SO_4)_2$. Using IR spectroscopy, the oxidation state +IV was confirmed for tin, due to the absence of OH-band in the IR-spectra, which would have meant the oxidation state +II.

Using methanesulfonic acid as solvent and reactant on different synthetic routes the anhydrous methanesulfonates $Mn(CH_3SO_3)_2$, and $Fe(CH_3SO_3)_2$, $Ga(CH_3SO_3)_3$, $In(CH_3SO_3)_3$, and $Tl(CH_3SO_3)_3$, as well as $VO(CH_3SO_3)_2$ and $SnCl_2(CH_3SO_3)_2$ were obtained. For the element thallium it was possible to obtain two mixed anionic compounds with the composition $TlX_2(CH_3SO_3)$ ($X = Cl$ or Br). All methanesulfonates show a similar thermal decomposition behavior forming the metal oxide as decomposition product. The thallium compounds represent an exception, due to sublimation of the residue in the course of the analysis.

In analogy to the methanesulfonates the first structurally characterized triflates could be obtained in the synthesis of pure triflic acid from chromium, molybdenum, thallium, tin, and lead. For chromium(III) two complex ionic compounds $(H_3O)_3[Cr(CF_3SO_3)_6]$ and $[Cr(H_2O)_5Cl](CF_3SO_3)_2$ have been synthesized. In $M[Mo_2(CF_3SO_3)_5] \cdot 2CF_3SO_3H$ ($M = Rb, Cs$) a molybdenum dumbbell was synthesized which molybdenum is in the oxidation state +II. Quantum mechanical calculations on the bonding situation in the molybdenum dumbbell were carried out. In addition, a ternary molybdenyl(V) triflate of the formula $K_2[MoO(CF_3SO_3)_5]$ was obtained and the magnetism was analyzed. For the elements tin and lead compounds of the formula $Sn(CF_3SO_3)_2$, and $Pb(CF_3SO_3)_2$ could be obtained as well as the adducts $Pb(CF_3SO_3)_2(CF_3SO_3H)$, and $Pb(CF_3SO_3)_2(CF_3SO_3H)_2$. All triflates form layered structures and have been studied by thermal analysis.

I.	Einleitung	1
II.	Allgemeiner Teil	3
1.	Apparative Methoden.....	3
1.1	Stickstoff-Handschuhbox.....	3
2.	Präparative Methoden	4
2.1	Duranglasampullen und Abschmelzapparatur.....	4
2.2	Blockthermostat.....	4
2.3	Röhrenöfen	5
2.4	Schwefel(VI)-oxid-Apparatur.....	6
3.	Strukturbestimmung.....	7
3.1	Röntgenstrahlung	7
3.2	Die Bragg'sche Gleichung.....	8
3.3	Die Ewald-Konstruktion	10
3.4	Strukturfaktoren	11
3.5	Einkristallstrukturanalyse	12
3.6	Strukturlösung und Strukturverfeinerung	13
3.7	Pulverdiffraktometrie	15
4.	Thermische Analyse	16
5.	Infrarot- und Raman-Spektroskopie.....	17
6.	Mößbauer-Spektroskopie	19
7.	Magnetische Suszeptibilität.....	21
8.	Verwendete Chemikalien, Geräte und Computerprogramme	22
8.1	Chemikalien	22
8.2	Geräte	23
8.3	Eingesetzte Computerprogramme	24
III.	Spezieller Teil.....	25
A.	Sulfate	25
1.	Sulfate des Vanadiums.....	25
1.1	Allgemeines.....	25
1.2	Synthese	25
1.2.1	Synthese der gemischtvalenten Vanadiumsulfate	25
1.2.2	Synthese von Vanadium(V)-sulfate	26
1.3	Kristallstruktur.....	26
1.3.1	Kristallstruktur der gemischtvalenten Vanadiumsulfate	27

1.3.2	Kristallstruktur der Vanadium(V)-sulfate	29
1.4	Thermoanalyse	31
1.4.1	Thermoanalyse von $(VO)_4(SO_4)_5$	31
1.4.2	Thermoanalyse von $(VO)_3(SO_4)_4$	33
1.4.3	Thermoanalyse von $(VO)_2(SO_4)_3$	34
1.4.4	Thermoanalyse von $(NO)[VO(SO_4)_2]$	36
1.5	Magnetische Untersuchung an $(VO)_3(SO_4)_4$	37
2.	Das Tantal-Sulfat $Ta_2(SO_4)_5$	39
2.1	Allgemeines	39
2.2	Synthese	39
2.3	Kristallstruktur	40
2.4	Thermoanalyse	41
2.5	Raman-Spektroskopie	42
3.	Das Sn(IV)-sulfat $Sn(SO_4)_2$	44
3.1	Allgemeines	44
3.2	Synthese	44
3.3	Kristallstruktur	44
3.4	Thermoanalyse	46
3.5	Infrarot-Spektroskopie	48
B.	Methansulfonate	49
4.	Methansulfonate der Gruppe V-VII	49
4.1	Allgemeines	49
4.2.1	Synthese von $VO(CH_3SO_3)_2$	49
4.3.1	Kristallstruktur von $VO(CH_3SO_3)_2$	49
4.4.1	Thermoanalyse von $VO(CH_3SO_3)_2$	51
4.2.2	Synthese von $Mn(CH_3SO_3)_2$	53
4.3.2	Kristallstruktur von $Mn(CH_3SO_3)_2$	53
4.4.2	Thermoanalyse von $Mn(CH_3SO_3)_2$	54
4.2.3	Synthese von $Fe(CH_3SO_3)_2$	56
4.3.3	Kristallstruktur von $Fe(CH_3SO_3)_2$	56
4.4.3	Thermoanalyse von $Fe(CH_3SO_3)_2$	57
5.	Methansulfonate der Gruppe 13	59
5.1	Allgemeines	59
5.2	Synthese von $Ga(CH_3SO_3)_3$, $In(CH_3SO_3)_3$ und $Tl(CH_3SO_3)_3$	59
5.3	Kristallstruktur von $Ga(CH_3SO_3)_3$, $In(CH_3SO_3)_3$ und $Tl(CH_3SO_3)_3$	60

5.4 Thermoanalyse	63
5.4.1 Thermoanalyse von $\text{Ga}(\text{CH}_3\text{SO}_3)_3$	63
5.4.2 Thermoanalyse von $\text{In}(\text{CH}_3\text{SO}_3)_3$	64
5.4.3 Thermoanalyse von $\text{Tl}(\text{CH}_3\text{SO}_3)_3$	66
6. Zinn(IV)-chlorid-methansulfonat	67
6.1 Allgemeines	67
6.2 Synthese	68
6.3 Kristallstruktur	68
6.4 Thermoanalyse	70
7. Halogenid-Methansulfonate des Thalliums	72
7.1 Allgemeines	72
7.2 Synthesen von $\text{TlCl}_2(\text{CH}_3\text{SO}_3)$ und $\text{TlBr}_2(\text{CH}_3\text{SO}_3)$	72
7.3 Kristallstrukturen von $\text{TlCl}_2(\text{CH}_3\text{SO}_3)$ und $\text{TlBr}_2(\text{CH}_3\text{SO}_3)$	73
7.4 Thermoanalyse von $\text{TlBr}_2(\text{CH}_3\text{SO}_3)$	75
7.5 Infrarot- und Raman-Spektroskopie von $\text{TlCl}_2(\text{CH}_3\text{SO}_3)$ und $\text{TlBr}_2(\text{CH}_3\text{SO}_3)$	76
C. Trifluormethansulfonate	79
Allgemeines	79
8. Triflate der VI. Nebengruppe	79
8.1 Allgemeines	79
8.2 Synthese von $(\text{H}_3\text{O})_3[\text{Cr}(\text{CF}_3\text{SO}_3)_6]$, $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_5\text{Cl}](\text{CF}_3\text{SO}_3)_2$, $\text{Rb}[\text{Mo}_2(\text{CF}_3\text{SO}_3)_5] \cdot 2\text{CF}_3\text{SO}_3\text{H}$, $\text{Cs}[\text{Mo}_2(\text{CF}_3\text{SO}_3)_5] \cdot 2\text{CF}_3\text{SO}_3\text{H}$ und $\text{K}_2[\text{MoO}(\text{CF}_3\text{SO}_3)_5]$	80
8.3 Kristallstruktur	81
8.3.1 Kristallstruktur von $(\text{H}_3\text{O})_3[\text{Cr}(\text{CF}_3\text{SO}_3)_6]$ und $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_5\text{Cl}](\text{CF}_3\text{SO}_3)_2$	81
8.3.2 Kristallstruktur von $\text{Rb}[\text{Mo}_2(\text{CF}_3\text{SO}_3)_5] \cdot 2\text{CF}_3\text{SO}_3\text{H}$ und $\text{Cs}[\text{Mo}_2(\text{CF}_3\text{SO}_3)_5] \cdot 2\text{CF}_3\text{SO}_3\text{H}$	84
8.3.3 Kristallstruktur von $\text{K}_2[\text{MoO}(\text{CF}_3\text{SO}_3)_5]$	87
8.4 Thermoanalyse	90
8.4.1 Thermoanalyse von $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_5\text{Cl}](\text{CF}_3\text{SO}_3)_2$	90
8.4.2 Thermoanalyse von $\text{Rb}[\text{Mo}_2(\text{CF}_3\text{SO}_3)_5] \cdot 2\text{CF}_3\text{SO}_3\text{H}$	91
8.4.3 Thermoanalyse von $\text{Cs}[\text{Mo}_2(\text{CF}_3\text{SO}_3)_5] \cdot 2\text{CF}_3\text{SO}_3\text{H}$	92
8.4.4 Thermoanalyse von $\text{K}_2[\text{MoO}(\text{CF}_3\text{SO}_3)_5]$	94
8.5 Quantenmechanische Analyse	96

8.5.1	Quantenmechanische Analyse zur Bindungssituation in [Mo ₂]-haltigen Verbindungen	96
8.6	Magnetische Messung.....	98
8.6.1	Magnetische Messung an Mo ₂ -haltigen Verbindungen.....	98
8.6.2	Magnetische Messung an K ₂ [MoO(CF ₃ SO ₃) ₅].....	99
9.	Triflate der Gruppe 13.....	101
9.1	Allgemeines.....	101
9.2	Synthese von KTI(CF₃SO₃)₄.....	101
9.3	Kristallstruktur von KTI(CF₃SO₃)₄	102
9.4	Thermoanalyse von KTI(CF₃SO₃)₄	104
10	Triflate der schweren Homologen Gruppe 14	105
10.1	Allgemeines.....	105
10.2	Synthese	105
10.2.1	Synthese von Sn(CF ₃ SO ₃) ₂	105
10.2.2	Synthese von Pb(CF ₃ SO ₃) ₂ , Pb(CF ₃ SO ₃) ₂ (CF ₃ SO ₃ H) und Pb(CF ₃ SO ₃) ₂ (CF ₃ SO ₃ H) ₂	105
10.3	Kristallstruktur.....	106
10.3.1	Kristallstruktur von Sn(CF ₃ SO ₃) ₂	106
10.3.2	Kristallstrukturen von Pb(CF ₃ SO ₃) ₂ , Pb(CF ₃ SO ₃) ₂ (CF ₃ SO ₃ H) und Pb(CF ₃ SO ₃) ₂ (CF ₃ SO ₃ H) ₂	108
10.4	Thermoanalyse.....	113
10.4.1	Thermoanalyse von Sn(CF ₃ SO ₃) ₂	113
10.4.2	Thermoanalyse von Pb(CF ₃ SO ₃) ₂	114
10.4.3	Thermoanalyse von Pb(CF ₃ SO ₃) ₂ (CF ₃ SO ₃ H).....	116
10.4.4	Thermoanalyse von Pb(CF ₃ SO ₃) ₂ (CF ₃ SO ₃ H) ₂	117
10.5	Mößbauerspektroskopie	118
10.5.1	Mößbauerspektroskopie von Sn(CF ₃ SO ₃) ₂	118
IV.	Zusammenfassung.....	122
V.	Anhang.....	139
VI.	Literaturverzeichnis.....	148
VII.	Danksagung.....	153
VIII.	Erklärung..	156
IX.	Lebenslauf... ..	157

I. Einleitung

Schwefelsäure, H_2SO_4 , ist eine der bedeutendsten Chemikalien, gleichermaßen in unzähligen technischen Prozessen und im chemischen Laboratorium. Ihre Salze, die Sulfate und Hydrogensulfate, kommen für viele Metalle mineralisch vor und stellen ebenfalls wichtige natürliche und technologische Produkte. Auch Derivate der Schwefelsäure, wie Methansulfonsäure, $\text{CH}_3\text{SO}_3\text{H}$, und Trifluormethansulfonsäure, $\text{CF}_3\text{SO}_3\text{H}$, sind wichtige Substanzen in Chemie und Technik. Sie ergeben sich formal aus der Schwefelsäure durch Ersetzen einer OH-Gruppe mit einer CH_3 - bzw. CF_3 -Gruppe. Alle Säuren können in reiner Form erhalten werden und stellen ausgesprochen starke Brönsted-Säuren dar. H_2SO_4 ist darüber hinaus ein recht starkes Oxidationsmittel. Obwohl die Säuren und ihre Verbindungen entsprechend ihrer Bedeutung bereits intensiv untersucht worden sind, gibt es nach wie vor offene Fragen hinsichtlich ihres chemischen Verhaltens. So sind viele Verbindungen der Schwefelsäure bisher unbekannt, z.B. ihre Kondensationsprodukte, die Polyschwefelsäuren, und ihre Salze, aber auch einfache Sulfate von hochvalenten Metallen. Dasselbe gilt auch für die Schwefelsäurederivate. Für sie sind selbst einfache Salze häufig unbekannt, vor allem strukturell. Insbesondere die Salze der Trifluormethansulfonsäure stellen dabei ein großes Problem dar, zumal sie ausgesprochen schlecht kristallisieren.

Ziel der vorliegenden Arbeit war es, durch die Entwicklung geeigneter Synthesemethoden Zugang zu neuartigen Verbindungen der Schwefelsäure und ihrer Derivate zu gewinnen und diese Verbindungen umfassend zu charakterisieren. Als Ausgangspunkt dienten dabei die Erfahrungen der Arbeitsgruppe Wickleder der vergangenen Jahre. Diese Arbeiten haben gezeigt, dass unter drastischen Bedingungen ungewöhnliche Reaktivitäten der eingesetzten Säuren beobachtet werden. Derartige Bedingungen werden durch Reaktionen im geschlossenen System, in der Regel in Form von abgeschmolzenen dickwandigen Glasampullen, bei hohen Temperaturen erreicht. Als Beispiel für die unerwartete Reaktivität unter diesen Bedingungen mag die Reaktion von Platin mit Schwefelsäure dienen. Obwohl dieses Edelmetall als Inertmaterial sogar zum Bau resistenter Laborapparaturen eingesetzt wird, reagiert es bei 350°C mit H_2SO_4 quantitativ zu $\text{Pt}_2(\text{SO}_4)_2(\text{HSO}_4)_2$.^[1] Es erschien daher sehr lohnenswert, vergleichbare Reaktionen auch mit anderen Metallen oder Metallverbindungen zu untersuchen und auch die Schwefelsäurederivate $\text{CH}_3\text{SO}_3\text{H}$ und $\text{CF}_3\text{SO}_3\text{H}$ als Reaktionsmedien unter diesen Bedingungen einzusetzen. Darüber hinaus sollten Umsetzungen auch mit den Anhydriden dieser Säuren, vor allem mit SO_3 , durchgeführt werden. Diese Option erschien vor allem deshalb interessant, weil so Reaktionen ohne Brönsted-acide Komponente möglich sein sollten, was insbesondere auch im Hinblick auf die Stabilisierung hoher Oxidationsstufen von Bedeutung ist.

Im Verlauf der Arbeiten zu dieser Dissertation wurden zahlreiche Reaktionen mit verschiedensten Metallen durchgeführt. Bei der Auswahl der Metalle lag der Schwerpunkt einerseits auf den Refraktärmetallen, für die bereits einige Sulfate und Methansulfonate in unserer Gruppe dargestellt wurden.^[2-5] Andererseits wurden intensiv Reaktionen mit Hauptgruppenmetallen studiert. Hier ist sowohl die Kenntnis von Verbindungen mit den Metallen in hohen Oxidationsstufen (z.B. Sn^{IV} , Pb^{IV})

als auch mit Methansulfonat- bzw. Trifluormethansulfonat-Anionen ausgesprochen begrenzt. Ausgehend von dem Refraktärmetall Vanadium wurden darüber hinaus weitere Vertreter der ersten Übergangsreihe eingesetzt. Der Aufbau der vorliegenden Arbeit orientiert sich an den jeweiligen Anionen der erhaltenen Verbindungen, wobei jedem Kapitel eine kurze allgemeine Einleitung vorangestellt ist. Zunächst werden neue **Sulfate** im System V/H₂SO₄ vorgestellt. Erstaunlicherweise sind die Sulfate des Vanadiums, obwohl das System V₂O₅/SO₂ eine Schlüsselkomponente des Kontaktverfahrens zur Synthese von Schwefelsäure darstellt, bislang nur unzureichend charakterisiert worden. Mit der Präsentation von Ta₂(SO₄)₅ wird anschließend belegt, dass unter bestimmten Bedingungen selbst hochvalente Metalle reine Sulfate (d.h. keine der häufig beobachteten Oxid-Sulfate) bilden. Ein weiteres Sulfat eines hochvalenten Metalls wird schließlich am Beispiel von Sn(SO₄)₂ gezeigt. Für die Gruppe der **Methansulfonate** konnte ebenfalls eine Vanadiumverbindung erhalten werden, aber die Mehrzahl der Verbindungen wurde für die Hauptgruppenmetalle dargestellt. Hier gelang nicht nur die erstmalige Synthese wasserfreier Vertreter, sondern auch die Charakterisierung Halogenid-derivatisierter Spezies. Auch für die **Trifluormethansulfonate** konnten verschiedene Verbindungen der Hauptgruppenmetalle erhalten werden, darunter sogar erstmalig auch Addukte mit dieser Säure. Darüber hinaus gelang die Synthese verschiedener Übergangsmetalltriflate. Hierbei ist besonders eine Gruppe von Mo(II)-Verbindungen zu erwähnen, die sich durch eine Metall-Metall-Bindung auszeichnen, deren Ordnung genauer untersucht wurde.

Die vorliegende Arbeit hat einen starken präparativen Schwerpunkt. Die Entwicklung und Optimierung neuartiger Synthesemethoden stellt hierbei die Basis für die Darstellung neuer Verbindungen mit ungewöhnlichen Eigenschaften dar. Von diesen Eigenschaften wurde vor allem das thermische Verhalten intensiv studiert. Darüber hinaus kamen bei Vorliegen ungewöhnlicher Oxidationsstufen auch magnetochemische Untersuchungen zum Einsatz und es wurden bei Bedarf quantenchemische Rechnungen durchgeführt. Auf diese Weise wurde ein umfassendes Bild zur Reaktivität von Schwefelsäure und ihren Derivaten einerseits und der Eigenschaften ihrer Verbindungen andererseits erhalten. Dieses Bild belegt, wie lohnenswert und notwendig die Untersuchung dieser vermeintlich gut bekannten Säuren ist.

II. Allgemeiner Teil

1. Apparative Methoden

1.1 Stickstoff-Handschuhbox

Um hydrolyse- und luftempfindliche Substanzen zu handhaben, werden diese unter einer Stickstoff-Atmosphäre in einer Handschuhbox präpariert. Diese Handschuhbox besteht aus einem Metallgehäuse mit einer Frontscheibe aus Acrylglas. Dieser Raum ist gegenüber seiner Umgebung hermetisch abgeschlossen (Abb. 1.1). Um in der Handschuhbox zu arbeiten, weist die Frontscheibe zwei Löcher auf, die mit Gummihandschuhen versehen sind. Mit diesen kann der Präparator in die Box hineingreifen. In der Box herrscht ein geringer Überdruck, so dass bei einem eventuellen Leck keine Luft und Feuchtigkeit einströmen kann. Mit Hilfe der Regenerations- und Umwälzfunktion wird die Stickstoff-Atmosphäre ständig gereinigt und ausgetauscht um die Verunreinigungen so gering wie möglich zu halten. Über ein Schleusensystem, bestehend aus einer großen und einer kleinen Schleuse, werden benötigte Reagenzien und Arbeitsgeräte in die oder aus der Box befördert. Die Schleusen werden vor dem Einschleusen eine gewisse Zeit evakuiert und dann mit Schutzgas gefüllt.

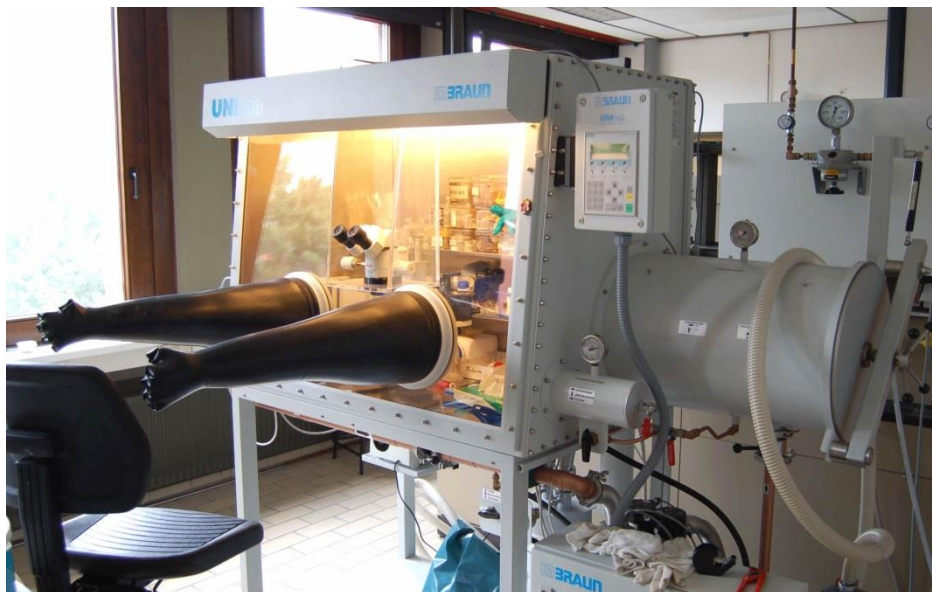


Abb. 1.1: Handschuhbox der Firma MBraun

2. Präparative Methoden

2.1 Duranglasampullen und Abschmelzapparatur

Die in dieser Arbeit vorgestellten Verbindungen wurden alle in Duranglasampullen (Abb. 2.1a) dargestellt, die an einer Abschmelzapparatur (Abb. 2.1b) unter Vakuum präpariert wurden. Gegebenenfalls wurden die Ampullen in flüssigem Stickstoff gekühlt, damit leichtflüchtige Säuren nicht abdestilliert wurden.

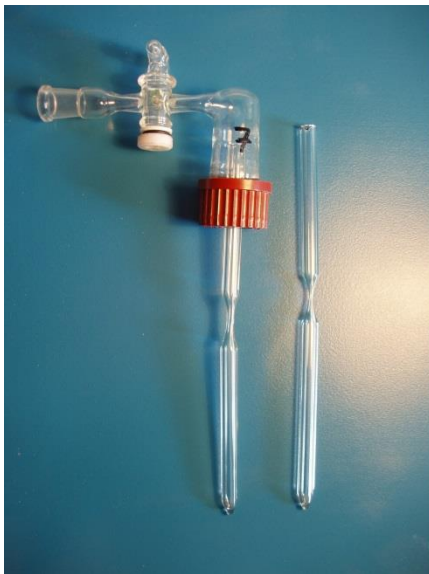


Abb. 2.1a: Duranglasampullen



Abb. 2.1b: Abschmelzapparatur

Die Glasampullen wurden in ein Quickfit geschraubt, um sie evakuieren zu können und anschließend mit einem Methan/Sauerstoff-Brenner abzuschmelzen.

2.2. Blockthermostat

Zum Erhitzen der Ampullen wurden diese einem Temperaturprogramm unterzogen. Um gleichbleibende Bedingungen zu gewährleisten, wurden sie in einen Blockthermostat (Abb. 2.2) der Fa. Liebisch gestellt, in dem die Reaktion ablaufen kann. In dem Blockthermostat herrschen unterschiedliche Temperaturzonen, da die Ampulle nur im unteren Teil erhitzt wird und der Teil Raumtemperatur hat.



Abb. 2.2: Blockthermostat der Firma Liebisch

2.3. Röhrenöfen

Alle Ampullen wurden einem Temperaturprogramm unterzogen. Um gleichbleibende Bedingungen zu gewährleisten, wurden sie in einen Röhrenofen (Abb. 2.2) gestellt, in dem die Reaktion ablief. Diese Öfen wurden in den uniinternen Metallwerkstätten gebaut. Der Vor- oder Nachteil dieses Ofentyps ist, je nachdem was gewünscht ist, dass die komplette Ampulle gleichmäßig erhitzt wird und es keine Zonen unterschiedlicher Temperatur gibt.

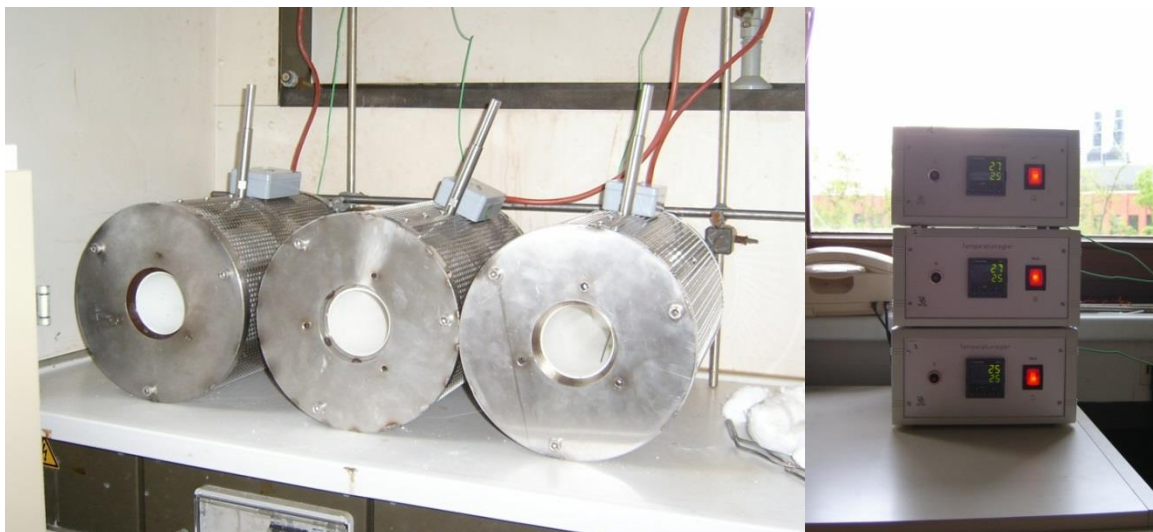


Abb. 2.3: Röhrenöfen (links) mit externem Temperaturregler (rechts)

2.4 Schwefel(VI)-oxid-Apparatur

Für die Synthese in reinem Schwefel(VI)-oxid wurde eine Apparatur entwickelt (Abb. 2.4a), mit der man sauberes SO_3 in speziell gebauten Ampullen (Abb. 2.4b) aufkondensieren kann. Nach Befüllen dieser Ampullen werden diese zugeschmolzen. Anschließend kann die Synthese in diesen Ampullen durchgeführt werden. Der Dreihalskolben wird mit P_4O_{10} halb gefüllt und der Tropftrichter mit Oleum (65% freies SO_3 in Schwefelsäure). Nachdem die Ampullen befestigt wurden, wird die Apparatur komplett mit verschraubbaren Gabelklemmen verschlossen. Alle Schliffe bis auf einen sollten mit den verschraubten Gabelklemmen gesichert werden. Der eine mit einer nicht verschraubten Gabelklemme gesicherte Schliff dient als sogenannte Sollbruchstelle, falls der Druck in der Apparatur zu hoch sein sollte. Es bietet sich an, für diese Sollbruchstelle einen Schliff mit einer Ampulle zu benutzen. Sobald alle Schliffe gesichert sind, kann der Dreihalskolben in einem Ölbad auf $130\text{ }^\circ\text{C}$ erhitzt werden. Sobald der Kolben die Temperatur erreicht hat, kann langsam angefangen werden, Oleum auf das P_4O_{10} zu tropfen. Gleichzeitig werden die Ampullen mit wenig flüssigem Stickstoff gekühlt. Die Ampullen dürfen nicht komplett mit flüssigem Stickstoff gekühlt werden, weil das SO_3 sonst am oberen Ende schon fest werden würde und die Ampulle somit nicht weiter befüllt würde. Das Zutropfen von Oleum muss so geregelt werden, dass die Ampullen schrittweise bis oben hin gekühlt werden. Falls sich im oberen Teil der Ampulle festes SO_3 absetzt, kann mit einem Heizluftfön dieses vorsichtig geschmolzen werden und in die Ampulle fließen. Anschließend sollte die Ampulle mit etwas flüssigem Stickstoff wieder gekühlt werden. Nachdem die Ampullen mit SO_3 befüllt wurden und komplett mit flüssigem Stickstoff gekühlt sind, kann das Ölbad entfernt werden und die Apparatur abkühlen. Anschließend können die Ampullen vorsichtig abgenommen und zugeschmolzen werden. Während die geschlossene Apparatur erhitzt wird, ist äußerste Vorsicht im Umgang mit dieser angesagt. Ein Vorgang zum Befüllen dauert im Durchschnitt circa 5 h.



Abb. 2.4a: SO₃-Apparatur mit Tropftrichter, Schlenkampullen und Dewar-Gefäß zur Kühlung



Abb. 2.4b: spezielles Übergangsstück und dazugehörige Schlenkampulle



Abb. 2.4c: mit flüssigem SO₃ und Edukt befüllte, zugeschmolzene Schlenkampulle

3. Strukturbestimmung

3.1. Röntgenstrahlung^[6]

Dank der Entdeckung von Wilhelm Konrad Röntgen können wir die nach ihm benannte Strahlung heute zur Aufklärung von Kristallstrukturen benutzen. Die Röntgenstrahlung wird in Röntgenröhren, die im Hochvakuum abgeschmolzenen wurden, erzeugt. Durch eine angelegte Hochspannung von ca. 30-60 kV wird ein fein fokussierter Elektronenstrahl erzeugt. Dieser wird auf eine ebene Platte eines hochreinen Metalls (meist Mo oder Cu) gelenkt und es entsteht auf kleiner Fläche der typische „Feinfocus“ (Brennfleck 0,4 x 8 mm) bis zu 3 kW Wärme, die mit Hilfe einer Wasserkühlung auf der Rückseite abgeleitet wird. In den obersten Schichten wird Röntgenstrahlung durch zwei Prozesse freigesetzt. Als erstes wird durch Abbremsen der Elektronen in elektrischen Feldern der Metallionen die kinetische Energie teilweise in Strahlung (Bremsstrahlung) umgesetzt. Diese Strahlung besitzt eine kontinuierliche Energieverteilung, weil die Elektronen unterschiedlich stark abgebremst werden. Wenn die gesamte kinetische Energie der Elektronen verbraucht wird, entsteht die kürzeste Wellenlänge gemäß Gl.1:

$$\lambda_{\min} = \frac{hc}{eU} \quad (\text{Gl. 1})$$

Die wichtige „charakteristische“ Röntgenstrahlung wird von der Bremsstrahlung überlagert. Charakteristische Röntgenstrahlung entsteht z.B. durch Herausschlagen eines Elektrons aus der K-Schale, wobei das Atom ionisiert wird. Der dadurch entstandene instabile Zustand relaxiert sofort durch Wechsel eines Elektrons aus einer höheren Schale in die Lücke der K-Schale. Die dadurch emittierte Röntgenstrahlung besitzt eine scharf definierte Wellenlänge. Es entsteht Strahlung mit mehreren benachbarten Wellenlängen (Abb.3.1) auf deren Ursprung hier nicht näher eingegangen werden soll. Die entstandene Strahlung ist eine Mischung aus $K\alpha$ -Strahlung und $K\beta$ -Strahlung. Um eine genau definierte Wellenlänge zu erhalten, wird die schwächere $K\beta$ -Strahlung von der stärkeren $K\alpha$ -Strahlung abgetrennt. Die $K\alpha$ -Strahlung besteht wiederum aus $K\alpha_1$ -Strahlung und $K\alpha_2$ -Strahlung. Diese Strahlung wird nicht weiter aufgetrennt, sondern es wird das Intensitätsmittel ($K\bar{\alpha}$) benutzt. Diese Strahlung verlässt die Röntgenröhre durch ein Berylliumfenster, da der Absorptionskoeffizient von Beryllium gegenüber Röntgenstrahlung sehr klein ist. Um die Strahlung zu monochromatisieren, wird sie durch einen Monochromator geleitet. Einkristall-Monochromatoren sind einige cm^2 große dünne Einkristalle und bestehen meistens aus Graphit, Quarz, Germanium, Lithiumfluorid oder anderen Stoffen. Die monochromatisierte Röntgenstrahlung wird dann zur Messung verwendet.

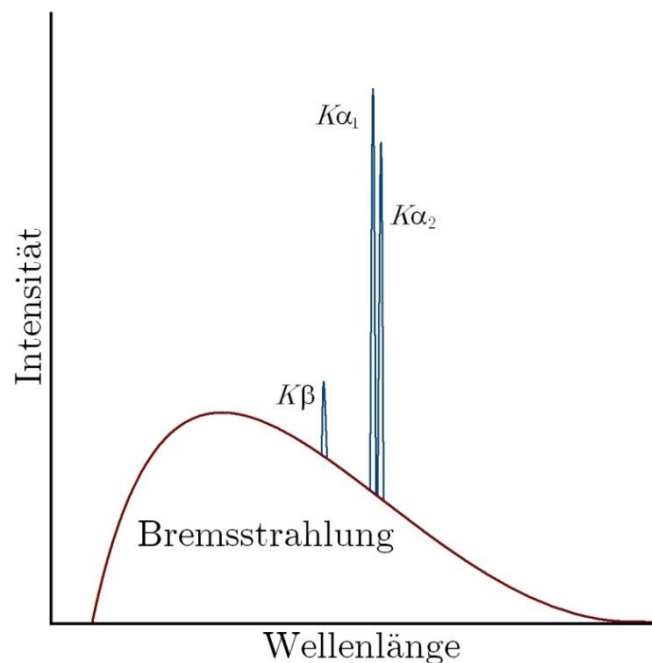


Abb. 3.1: Spektrum einer Mo-Röntgenröhre

3.2 Die Bragg'sche Gleichung^[7,8]

Kristallstrukturen können beschrieben werden, indem man die kleinste Einheit der Struktur (Elementarzelle) kennt und sie immer wiederholt. Mehrere Ebenen in der Elementarzelle lassen sich parallel in Abstand d zueinander legen. Diese Ebenen bezeichnet man als Netzebenenscharen. Es sind verschiedene Orientierungen dieser Netzebenenscharen in der Elementarzelle möglich. Man bezeichnet sie mit dem Kehrwert des Achsenabschnittspunkts (Miller'sche Indizes – hkl). Um die Bragg'sche Gleichung herleiten zu können, denkt man sich eine Netzebene wie eine Ebene mit Punkten, wobei die Punkte Spiegel darstellen, die einen Teil der Röntgenstrahlung reflektieren, aber den größten Teil durchlassen (Abb.3.2).

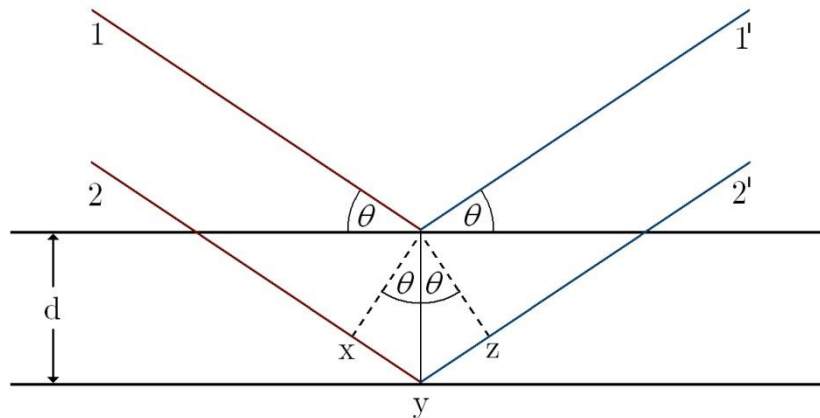


Abb. 3.2.: Reflexion von Röntgenstrahlung an zwei Netzebenen

So ist es zu erklären, dass die Röntgenstrahlung mehrere Millionen Netzebenen durchdringt. Werden zwei benachbarte Netzebenen betrachtet, kann konstruktive Interferenz der beiden reflektierten Röntgenstrahlen nur dann auftreten, wenn die Bedingung erfüllt ist, dass der Gangunterschied Δx der Wellenlänge ein ganzzahliges Vielfaches der Wellenlänge ist.

$$\Delta x = n\lambda \quad (\text{Gl.2})$$

Der zweite Röntgenstrahl aus Abbildung 3.2 legt zusätzlich die Strecke xyz zurück und es ergibt sich dadurch die Gleichung $xyz = 2d \sin \theta$. Hieraus folgt direkt die Bragg'sche Reflexionsbedingung:

$$2d \sin \theta = n\lambda \quad (\text{Gl.3})$$

Im Realfall findet an sehr vielen Netzebenen im Kristall Reflexion statt. Weicht der Einfallswinkel nur ein wenig von dem Bragg'schen Winkel ab, tritt vollständige Auslöschung ein. Daher ist es sinnvoll, keine Wellenlängen hoher Ordnung zu verwenden, sondern n in die Indizierung der Netzebenen einzubeziehen. Dann ergibt sich folgende Bragg-Gleichung:

$$2d_{hkl} \sin \theta_{hkl} = \lambda \quad (\text{Gl.4})$$

Zur Vereinfachung und Veranschaulichung wurde die Annahme gemacht, dass Röntgenstrahlung an Netzebenen reflektiert wird. Diese Annahme ist physikalisch nicht korrekt, denn der Röntgenstrahl wird nicht wirklich reflektiert, sondern er wechselwirkt mit den Atomen und streut in den ganzen Raum. Wird die Röntgenbeugung streng mathematisch behandelt, führt diese aber zu demselben Ergebnis, wie das anschauliche Modell der Reflexion an Netzebenen.

3.3. Die Ewald-Konstruktion^[7]

Die Bragg'sche Gleichung lässt sich auch formulieren als:

$$\sin \theta_{hkl} = \frac{\lambda}{2} = \frac{1}{\frac{2}{\lambda}} = \frac{1}{\frac{2}{d_{hkl}}} \quad (\text{Gl.5})$$

Diese Gleichung lässt sich graphisch darstellen, indem man einen Kreis mit $1/\lambda$ als Radius zeichnet und ein rechtwinkliges Dreieck mit der Hypotenuse $2r$ und der Gegenkathete $1/d_{hkl}$ zeichnet (Abb.3.3a). Somit ist der der Seite $1/d_{hkl}$ gegenüberliegende Winkel der Bragg'sche Winkel θ .

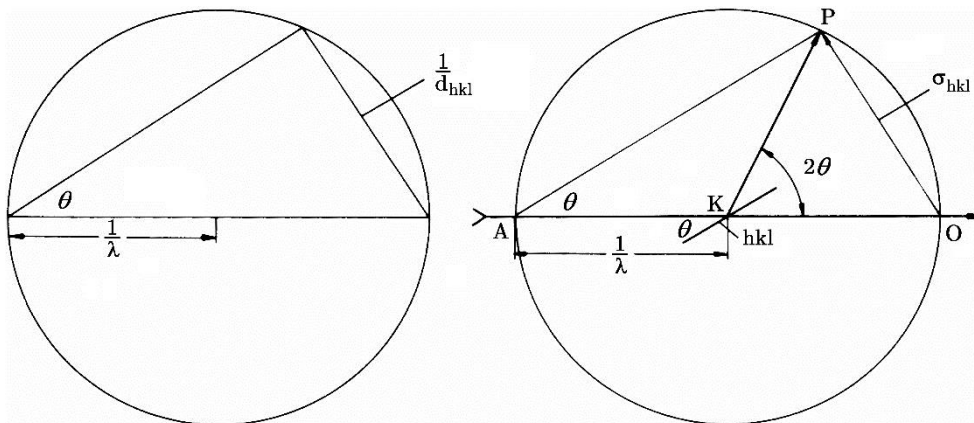


Abb. 3.3a: Graphische Darstellung der Ewald-Konstruktion

Wird nun der reziproke Gittervektor $\sigma_{hkl} = \frac{K}{d_{hkl}}$ eingeführt und die Bedingung $K = 1$ gilt, ergibt sich folgende Bragg'sche Reflektionsbedingung:

$$\sin \theta = \frac{\lambda}{2} \sigma_{hkl} \quad (\text{Gl.6})$$

Wie in der Abbildung 3.3a links dargestellt ist, denkt man sich eine Gerade AO als Richtung der einfallenden Röntgenstrahlung, die mit der Strecke AP den Bragg'schen Winkel θ einschließt. Setzt man auf den Kreismittelpunkt K einen Kristall, so bildet der einfallende Röntgenstrahl mit der reflektierenden Netzebene ebenfalls den Winkel θ . Die unter dem Winkel θ gebildete Strecke OP entspricht dem reziproken Gittervektor σ_{hkl} , der senkrecht auf der reflektierenden Netzebene steht. Daraus folgt, dass die Strecke KP dem reflektierten Röntgenstrahl entspricht.

Vom zweidimensionalen Raum übertragen auf den dreidimensionalen Raum entspricht der Mittelpunkt des Kreises K dem Mittelpunkt der Kugel K mit dem Radius $1/\lambda$. Der Punkt O ist dann der Ursprung des reziproken Gitters (Abb3.3a). Wenn die Bragg'sche Reflektionsbedingung erfüllt ist, liegen die reziproken Gitter, die durch die jeweiligen reziproken Vektoren σ_{hkl} beschrieben werden, auf der Kugeloberfläche.

Mit Hilfe dieser dreidimensionalen Konstruktion (Ewald-Kugel) können Röntgenuntersuchungen interpretiert werden.

3.4 Strukturfaktoren^[8]

Ein Problem bei der Bragg'schen Gleichung ist, dass sie nur über die Geometrie der Reflexe eine Auskunft gibt, nicht aber über die Intensität. Es wurde zur Herleitung der Bragg'schen Gleichung die Annahme gemacht, dass die Atome punktförmig sind. Die Röntgenstrahlung wechselwirkt aber mit den Elektronen der Atomhülle und nicht mit dem Atomkern. Diese Elektronen besitzen eine gewisse radiale Ausdehnung und somit kommt es zu Elektronendichteinkrementen. Zu einer beobachteten Phasenverschiebung der gestreuten Röntgenstrahlung kommt es, da die Position der Elektronendichteinkremente von der reflektierten Netzebenenfläche abweicht. Die Phasenverschiebung wird mit wachsendem $\sin \frac{\theta}{\lambda}$ größer. Will man nun zur Streuamplitude f der Atome gelangen, müssen unter Berücksichtigung der Phasenverschiebung alle Elektronendichteinkremente aufsummiert werden. Die Streuamplitude wird mit zunehmendem Beugungswinkel kleiner. Da die Streuamplitude f von der Elektronendichteverteilung abhängt und damit von der „Atomform“, werden die Streuamplituden auch als Atomformfaktoren bezeichnet. Diese werden durch quantenmechanische Rechnungen ermittelt und sind in den *International Tables of Crystallography* tabelliert. Atome sind durch Eigenschwingung nicht auf ihre Lage fixiert, sondern wandern um ihre Nullpunktlage. Dadurch kann es passieren, dass ein Atom nicht in seiner Netzebene liegt und der gestreute Röntgenstrahl eine weitere Phasenverschiebung erleidet. Daraus ergibt sich eine Beeinflussung der Atomformfaktoren und es gilt:

$$f' = f \cdot \exp(-2\pi^2 U d^{*2}) \quad (\text{Gl.7})$$

U wird als Auslenkungsfaktor bezeichnet. Für die Gl.7 wurden die Atome als isotrop schwingend angenommen. Um die anisotrope Auslenkung zu berücksichtigen, müssen für jedes Atom $6U^{ij}$ -Parameter definiert werden. Diese Parameter beschreiben ein Schwingungsellipsoid für das jeweilige Atom, sie werden auch anisotrope Auslenkungsparameter genannt. Wird nun der einfachste Fall betrachtet, dass eine Struktur nur eine Atomsorte enthält, kann für jeden Reflex hkl die Streuamplitude F_c berechnet werden. Dazu wird der Atomformfaktor f für den jeweiligen Beugungswinkel mit der den Auslenkungsparameter enthaltenden Exponentialfunktion aus Gl. 7 multipliziert. Wird nun eine zweite Atomsorte mit einem um x_2, y_2, z_2 verschobenen Translationsgitter hinzugefügt und stellt die Netzebene hkl in den richtigen Winkel θ zum einfallenden Röntgenstrahl, so sind alle Streuwellen der Atome 1 und 2 in Phase, aber die Streuwelle 2 erfährt eine Phasenverschiebung, weil das Translationsgitter um x_2, y_2, z_2 verschoben wurde. Die Streuwelle F_c des Reflexes hkl ergibt sich durch Summierung über alle i Atome (Gl.8):

$$F_c = \sum_i f_i \left\{ \cos 2\pi (hx_i + ky_i + lz_i) + i \sin 2\pi (hx_i + ky_i + lz_i) \right\} \quad (\text{Gl.8})$$

Die Streuwelle F_c kann auch als Strukturfaktor bezeichnet werden und ihr Betrag $|F_c|$ ist die Amplitude der jeweiligen Streuwelle. Die beobachtete Reflexintensität im Beugungsbild ist das Quadrat F_c^2 der Streuwelle.

3.5 Einkristallstrukturanalyse^[8]

Zur Einkristallstrukturbestimmung wird ein Einkristall der Verbindung benötigt. Dieser wird unter dem Mikroskop mit polarisiertem Licht präpariert und sollte 0.1-0.5 mm groß sein. Für luftempfindliche Verbindungen wird die Kristallsuche auf einem Objektträger unter perfluoriertem Öl durchgeführt. Der Einkristall wird an einer Glaskapillare befestigt. Die Kapillare befindet sich im Mittelpunkt eines Goniometerkopfes und die Kapillare wird in den Röntgenstrahl des Diffraktometers justiert.

Die heutigen Diffraktometer besitzen einen Flächenzähler, der eine große Anzahl an Reflexen gleichzeitig bestimmen kann. Dabei gibt es zwei Detektionsmöglichkeiten. Die erste Möglichkeit ist die Detektion mit einem CCD-Sensor und die zweite mit einer Bildplatte („imaging plate“). Bei dem CCD-Detektor werden die Reflexe in Echtzeit registriert. Die Bildplatte ist mit einer dünnen Schicht aus BaClF (Eu²⁺ dotiert) beschichtet und hat einen Durchmesser von 180-350 mm. Trifft ein Röntgenquant auf die Platte, wird ein Eu²⁺ zu Eu³⁺ oxidiert und das freiwerdende Elektron besetzt einen Zwischengitterplatz. Die Rückreaktion verläuft sehr langsam, so dass die gespeicherte Information für Stunden erhalten bleibt. Durch Reaktion, des im Kristall entstandenen Reflexes, auf

der Bildplatte entstehen Elektron-Loch Paare und es wird ein latentes Beugungsbild erzeugt. Die Bildplatte wird mit einem roten Laserlicht ausgelesen und die Rekombination von Eu^{3+} -Elektron-Paar wird induziert, wobei ein blaugrünes Licht abgestrahlt wird. Die Intensität des Lichts wird mit einer Photozelle bestimmt. Damit die Bildplatte für die nächste Messung bereit ist, wird sie mit weißem Licht bestrahlt und somit die alten Signale gelöscht. Bevor die nächste Messung gestartet wird, muss der Kristall um $0.5\text{-}2^\circ$ gedreht werden. Um die Raumgruppe und Gitterkonstanten zu bestimmen, sind nur wenige Beugungsaufnahmen notwendig. Um die Gitterkonstanten zu bestimmen, müssen erst die Reflexe indiziert werden. Dazu werden die Streuvektoren im reziproken Raum ermittelt und die reziproken Basisvektoren errechnet. Daraus wird die Metrik der Zelle erhalten. Anschließend werden die Daten gesammelt und es folgt die Integration. Bei der Integration werden die Beträge für jeden Reflex hkl auf den einzelnen Aufnahmen zur Gesamtintensität aufsummiert. Zur Bestimmung wird die Lauegruppe durch Suchen nach asymmetrieäquivalenten Reflexen ermittelt. Dadurch wird die Zahl der möglichen Raumgruppen eingeschränkt. Die Anzahl der möglichen Raumgruppen wird durch Betrachtung der systematischen Reflexauslöschungen weiter verkleinert. Bevor nun die Struktur gelöst werden kann, werden die Daten einer Datenreduktion und Polarisations- und Lorentz-Korrektur unterzogen.

3.6. Strukturlösung und Strukturverfeinerung^[7,8]

Nach dem Vermessen des Kristalls, der Datensammlung und der Datenreduktion wird eine Strukturlösung vorgenommen. Dabei wird aus den gesammelten Reflex-Intensitätsdaten ein Modell berechnet, in dem die Lageparameter der Atome in der Elementarzelle schon korrekt wiedergegeben werden, aber noch fehlerbehaftet sind.

Der Beugungsvorgang lässt sich als Fouriertransformation eines kohärenten Röntgenstrahls auffassen. Dieser Röntgenstrahl wird in lauter Einzelwellen F_o (hkl) durch die periodische Elektronendichtefunktion des Kristalls beschrieben. Mit Hilfe der Einzelwellen F_o , deren Phase und der Fouriersynthese ist es möglich, die Elektronendichtefunktion zurück zu berechnen:

$$\rho_{xyz} = \frac{1}{V} \sum_{hkl} F_{hkl} \cdot \left\{ \cos \left[2\pi (hX + kY + lZ) \right] + i \sin \left[2\pi (hX + kY + lZ) \right] \right\} \quad (\text{Gl.9})$$

Ein Problem bei der Messung ist es, dass nur die Intensität F_o^2 bestimmt werden kann und die Phaseninformation von F_o verloren geht. Dadurch lässt sich keine Fouriersynthese zur Kristallstrukturbestimmung anwenden. Dieses wird auch als Phasenproblem bezeichnet.

Das Phasenproblem kann gelöst werden, indem man versucht, in einem konkreten Strukturmodell, das ein Teil der richtigen Atomlagen enthält, mit Hilfe von Gl. 8 die theoretischen Strukturformfaktoren F_c zu berechnen. Sind ausreichend korrekte Informationen im Modell berechnet worden, gelangt man zum

II. Allgemeiner Teil

gesuchten Phasensatz, indem man den Phasensatz auf die gesamten F_c -Werte überträgt. Anschließend kann die gesamte Struktur mit der Fouriersynthese bestimmt werden.

Es gibt zwei Methoden, um das Strukturmodell zu erhalten. Eine Methode ist die nach *Patterson*. Bei dieser Methode wird eine zu Gl. 9 analoge Fouriersynthese durchgeführt. Als Fourierkoeffizient werden direkt die gemessenen F_o^2 -Werte eingesetzt und man erhält folgende Gleichung:

$$P_{uvw} = \frac{1}{V^2} \sum_{hkl} F_{hkl}^2 \cdot \left\{ \cos \left[2\pi (hu + kv + lw) \right] \right\} \quad (\text{Gl.10})$$

Die in der Gleichung 10 eingeführten Koordinaten u , v , w beziehen sich zwar auf die Achsen der Elementarzelle, sie korrelieren aber nicht mit den Atomkoordinaten a , b , c . Der Grund dafür liegt darin, dass der Nullpunkt des Pattersonraumes im höchsten Peak liegt. Nach Berechnung mit der Patterson Methode werden nur die Teile der Strukturinformation erhalten, die in den Reflex-Intensitäten verborgen sind. Das sind die interatomaren Abstandsvektoren.

Der Vorteil der Methode ist, dass Abstandsvektoren von Schweratomen sich von leichten Atomen gut absetzen. Kennt man die Lage der Schweratome, so lassen sich die fehlenden Leichtatome durch die Fourier-Methode gut finden, da die Phase vieler Interferenzen durch das hohe Streuvermögen an Schweratomen bestimmt ist (Schweratommethode).

Die andere Methode zur Lösung des Phasenproblems ist die der *Direkten Methode*. Dabei wird ausgenutzt, dass nur wenige Parameter bestimmt werden müssen, gegenüber einer großen Anzahl an gemessenen Reflex-Intensitäten. Hierbei wird auf statistische Methoden der Phasenbestimmung zurückgegriffen. Zuerst wird ein Startsatz mit bekannter Phase erstellt und damit gleichzeitig der Nullpunkt festgelegt. Anschließend werden die Intensitätsdaten zu den sogenannten E -Werten normalisiert, um somit die Winkelabhängigkeit der Atomformfaktoren zu berücksichtigen. Die erhaltenen E -Werte werden nach Reflextripletts durchsucht. Aus denen werden mit Hilfe des Standardsatzes neue Phasen ermittelt.

Wenn für genügend E -Werte die Phasen ermittelt worden sind, kann eine strukturfaktorenanalogue Fouriersynthese durchgeführt werden und ein Strukturmodell berechnet werden. Diese Rechnung wird in mehreren Computerprogrammen z.B. *SHELXS* durchgeführt.

Das erhaltene Modell aus der Strukturlösung weist in den meisten Fällen Fehler auf und ist unvollständig. Durch die Differenz-Fouriersynthese lassen sich fehlende Atome finden. Mit der *Methode der kleinsten Fehlerquadrate* kann die Struktur verfeinert werden. Dabei werden in kleinen Schritten die Parameter variiert, um die Abweichung der beobachteten Strukturfaktoren von den berechneten ($\|F_o - F_c\|$, Verfeinerung gegen F_o -Daten) bzw. umgekehrt, die beobachteten gegen die berechneten ($|F_o^2 - F_c^2|$, Verfeinerung gegen F_o^2 -Daten) zu minimieren.

II. Allgemeiner Teil

Um nun die Qualität der Kristallstrukturbestimmung zu beurteilen, werden verschiedene Zuverlässigkeitsfaktoren definiert. Einer ist der R-Wert, der die Abweichung der berechneten zu den beobachteten Struktur Faktoren wiedergibt. Dieser R-Wert berechnet sich nach folgender Gleichung:

$$R = \frac{\sum_{hkl} \left| |F_o| - |F_c| \right|}{\sum_{hkl} |F_o|} \quad (\text{Gl.11})$$

Es können auch die Fehler gewichtet werden, dass bedeutet, dass weniger gut bestimmte Reflexe weniger zählen als die gut bestimmten Reflexe. So gelangt man zum gewichteten R-Wert für die Verfeinerung von F_o -Daten:

$$wR_1 = \sqrt{\frac{\sum_{hkl} w(F_o - F_c)}{\sum_{hkl} w(F_o)^2}} \quad (\text{Gl.12})$$

Für die Verfeinerung gegen F_o^2 -Daten gilt die Gleichung:

$$wR_2 = \sqrt{\frac{\sum_{hkl} w(F_o^2 - F_c^2)}{\sum_{hkl} w(F_o^2)^2}} \quad (\text{Gl.13})$$

Für die Strukturverfeinerung gilt das Gleiche wie für die Strukturmodellberechnung. Diese Arbeit wird auch mit Computerprogrammen z.B. *SHELXL* durchgeführt.

3.7 Pulverdiffraktometrie^[6]

Das Pulverdiffraktometer (Abb.3.7) ermöglicht die Messung von kristallinen nicht amorphen Pulvern. Diese Methode gibt keinen Aufschluss über enthaltene Elemente, sondern zeigt vielmehr Informationen über die kristallinen Phasen der Verbindung. Es können sogar Modifikationen von nur einer Verbindung unterschieden werden. Um eine Aussage über das gemessene Pulverdiffraktogramm machen zu können, werden diese mit simulierten Daten aus Datenbanken oder mit erzeugten Diffraktogrammen aus Einkristallstrukturanalysen verglichen. Die pulverdiffraktometrischen Untersuchungen werden mit $K\alpha$ -Röntgenstrahlung aus einer Cu-Quelle vorgenommen. Wie schon bei der Einkristallstrukturanalyse werden auch beim Pulverdiffraktogramm die Röntgenstrahlen an allen

II. Allgemeiner Teil

Netzebenen gebeugt, die die Bragg'sche Gleichung (Gl.3) erfüllen. Um die gebeugte Strahlung zu messen, können zwei Methoden verwendet werden. Die eine Methode zur Detektion ist ein fotografischer Film, oder wie im verwendeten Diffraktometer ein Geigerzähler (Zählelektronik) nach der Debye-Scherrer-Methode. Um mögliche Textureffekte einzuschränken, wird die Probe gedreht. Die Pulver können auf zwei Arten aufgenommen werden. Hydrolyse- und luftempfindliche Proben werden unter Schutzgas in Markröhrchen (Glaskapillare mit einem Durchmesser von 0,1-0,7 mm) abgefüllt. Eine andere Methode wird bei nicht luftempfindlichen Verbindungen angewandt. Diese werden gemörsert und auf eine Adhäsivfolie aufgebracht. Die Folie wird auf einen Flachbettprobenträger fixiert und dann in die Haltevorrichtung des Pulverdiffraktometers gesetzt. Anschließend wird die Probe gemessen.

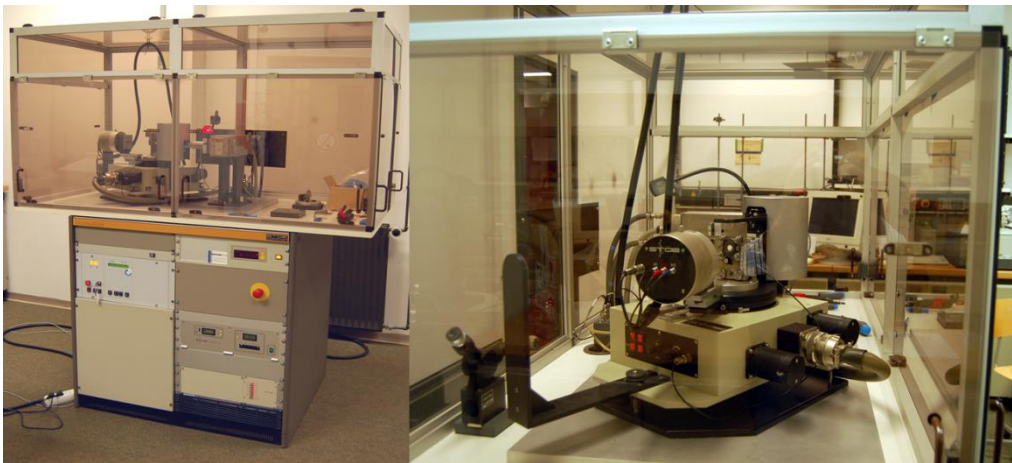


Abb. 3.7: Pulverdiffraktometer der Firma STOE

4. Thermische Analyse^[6]

Mit Hilfe der thermischen Analyse lassen sich Phasenumwandlungen, Festkörperreaktionen und Zersetzungsreaktionen von Substanzen in Abhängigkeit von der Temperatur beobachten und messen. Diese Analyse stellt eine wichtige Methode in der Festkörperforschung dar. Es werden zwei Methoden unterschieden. Die eine ist die Thermogravimetrie (TG), die die Massenänderung als Funktion der Temperatur aufzeichnet. Die andere Methode ist die sich auf eine Referenzquelle beziehende Differenzthermoanalyse (DTA). Ein Vorteil der DTA ist, dass sie nicht nur Gewichtsänderungseffekte aufzeichnet, sondern auch z.B. polymorphe Umwandlungen. Bei einer DTA wird die Temperaturdifferenz der Probe zu einer inerten Referenzprobe gemessen, während beide erhitzt werden. Damit wird die Wärmekapazität der Probe bestimmt. Es kann auch die Temperaturdifferenz von Ofentemperatur (Soll-Wert) und Proben temperatur (Ist-Wert) für das DTA-Signal gemessen werden ohne einen Referenztiegel. Diese Methode wird auch als Simultane Differenzthermoanalyse

II. Allgemeiner Teil

(SDTA) bezeichnet. Die modernen Geräte (Abb.4.1) können gleichzeitig TG- und DTA-Messungen durchführen. Für eine Messung werden in einem Korundtiegel zwischen 10-15 mg der Probe eingewogen und in die Apparatur auf den integrierten Feinwaagenhalter gestellt. Dieser Halter dient gleichzeitig zur Ermittlung der Temperatur. Die Apparatur kann wahlweise mit Stickstoff als Schutzgas betrieben werden. Das Schutzgas soll das Edukt vor Zersetzung durch Sauerstoff und Wasser schützen.

Das in dieser Arbeit verwendete Gerät zur Messung von DTA/TG-Diagrammen ist ein SDTA/TG-Messgerät der Firma Mettler-Toledo GmbH.



Abb. 4.1: SDTA/TG-Messgerät

5. Infrarot- und Raman-Spektroskopie

Bei der Infrarot-Spektroskopie können funktionelle Gruppen durch Absorption von elektromagnetischer Strahlung geeigneter Frequenz (10^{12} - 10^{13} Hz) zur Schwingung und Rotation angeregt und so mit Hilfe charakteristischer Banden charakterisiert werden. Die Methode bietet viele Vorzüge wie schnelle und einfache Präparation der Probe, sowie hohen Informationsgehalt des Spektrums und selektiver Anregbarkeit der „funktionalen Gruppe“. Es werden zwei Arten von Infrarotspektroskopie unterschieden. Bei der ersten wird die Intensität der Absorption gemessen (IR-Spektroskopie) und bei der Zweiten die Intensität der Streuung (Raman-Spektroskopie). Die Intensität der Absorption bzw. der Streuung kann als Funktion oder Wellenzahl erhalten werden. Für die IR-Spektroskopie ist die IR-Aktivität einer einzelnen Gruppe entscheidend, welche vom Dipolmoment abhängt. Dieses muss sich während der Messung ändern und tritt in einem Bereich von 4000 - 400 cm^{-1} auf. Die Intensität der erscheinenden Bande im Spektrum ist dabei proportional zu dieser Änderung (Gl. 14).

II. Allgemeiner Teil

$$\left(\frac{\partial \mu}{\partial \Delta r}\right) \neq 0 \quad (\text{Gl.14})$$

mit μ : reduzierter Masse

Δr : Gleichgewichtsabstandsänderung

Für die Schwingungsfrequenz eines zweiatomigen Moleküls ergibt sich unter Vereinfachung und unter Zuhilfenahme des Modells des harmonischen Oszillators folgende Gleichung:

$$\nu_{osc} = \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{k}{\mu}} \quad (\text{Gl.15})$$

mit ν_{osc} : Schwingungsfrequenz des Oszillators

k : Kraftkonstante

Die Schwingungsfrequenz ν ist umso höher, je größer die Kraftkonstante k und somit die resultierende Bindungsstärke ist.

Für die möglichen Schwingungen in komplexen Molekülen gilt eine einfache Beziehung. Ein Molekül, das aus N Atomen besteht, kann Bewegungen in drei Raumrichtungen ausführen und hat damit $3 \cdot N$ Freiheitsgrade. Einige Freiheitsgrade entfallen auf Rotation und Translationsbewegung und somit ergeben sich für die Schwingungsgrade n die Gl. 16 und 17.

$$\text{lineare Moleküle} \quad n = 3N - 5 \quad (\text{Gl.16})$$

$$\text{nichtlineare Moleküle} \quad n = 3N - 6 \quad (\text{Gl.17})$$

Diese zu errechnenden Schwingungen eines Moleküls werden als Grund- und Normalschwingungen bezeichnet.

Der Unterschied von IR- und Raman-Spektroskopie besteht darin, dass beim Erzeugen eines IR-Spektrums das infrarote Licht nur anregt, während bei der Raman-Spektroskopie eine Wechselwirkung zwischen dem eingestrahnten Licht und der Polarisierbarkeit des Moleküls stattfindet, der sogenannte Raman-Effekt. Somit sind Raman-Spektren Emissionsspektren und werden seltener zur Strukturlösung herangezogen, sondern dienen zur Ergänzung von IR-Spektren.

Das Auftreten des Raman-Effekts geschieht dann, wenn Moleküle mit monochromatischem Licht, z.B. einem Argon-Laser bestrahlt werden. Dabei wird ein Teil des eingestrahnten Lichts (Faktor 10^{-4}) mit einer bestimmten Frequenzverteilung gestreut. Nach anschließender spektraler Zerlegung der Streustrahlung und photoelektronischer Detektion zeigen sich neben der Spektrallinie der Lichtquelle weitere Spektrallinien, die Raman-Linien. Es kann durch bestimmte Auswahlregeln eine Vorhersage bezüglich der Infrarot- bzw. Raman-Aktivität getroffen werden. Bei symmetrischen Molekülen weisen die Schwingungen, die symmetrisch zum Symmetriezentrum erfolgen, IR-Inaktivität auf, sind aber damit Raman-aktiv. Umgekehrt sind die antisymmetrischen Schwingungen im Raman-Spektrum damit verboten.

6. Mößbauer-Spektroskopie^[9,10]

Bei dem Mößbauer-Effekt handelt es sich um ein Resonanzphänomen. Die physikalisch sinnvolle Bezeichnung dafür ist eine rückstoßfreie Kernresonanzabsorption von γ -Strahlen. Die Art und Stärke der Wechselwirkung, die zwischen Atomkern und elektrischen und magnetischen Feldern am Ort des Atomkerns auftreten, werden entscheidend von den Valenzelektronen beeinflusst. Mit dieser Methode lassen sich Fragen zu Bindungsverhältnissen, die Molekülsymmetrie, magnetische Erscheinungen und dynamische Vorgänge in Funktionsmaterialien klären. Bis heute sind 49 Elemente bekannt, bei denen der Mößbauer-Effekt beobachtet bzw. für möglich gehalten wird.

Um den Mößbauer-Effekt zu beobachten, braucht man einen angeregten Atomkern (z.B. radioaktives Nuklid) welcher in den Grundzustand übergeht und die freiwerdende Energie (E_0) in Form eines γ -Quants abgibt (Gl. 18).

$$E_0 = E_a - E_g \quad (\text{Gl. 18})$$

mit E_a : Energie im angeregten Zustand

E_g : Energie im Grundzustand

Anschließend kann ein identischer Atomkern um die Energie E_0 vom Grundzustand in den angeregten Zustand angehoben werden. Für das Gelingen dieses Resonanzvorgangs ist entscheidend, dass die Energie des transmittierten γ -Quant exakt der Energiedifferenz nach Gl. 17 zwischen dem angeregten und dem Grundzustand entspricht und sowohl beim Emissions- als auch Absorptionsprozess praktisch unverändert bleibt (Abb. 6a).

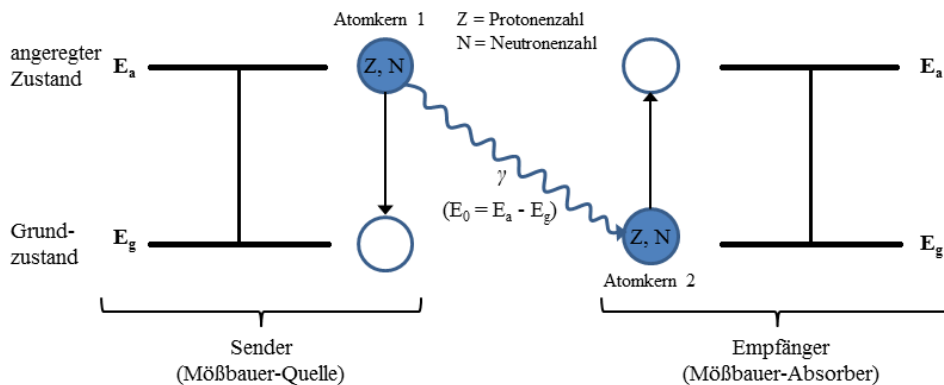


Abb. 6a: Prinzip der Kernresonanzabsorption von γ -Strahlen

Da weder die rückstoßfreie Emission noch Absorption praktisch stattfinden kann, muss das γ -Quant die durch den Rückstoß verlorengegangene Energie zusätzlich mitbringen, um Resonanzabsorption stattfinden zu lassen.

Im Idealfall überlappen sich die Emissions- und Absorptionslinien von rückstoßfrei emittierten und absorbierten γ -Quanten, wenn sich die Quelle und Absorber in Ruhe befinden, es gilt $v = 0$ (Abb. 6b, rot umrandetes Bild). Dieser Idealfall von maximaler Resonanzabsorption lässt sich in kontrollierter Weise zerstören, indem man die Quelle und den Absorber mit konstanter Relativgeschwindigkeit

II. Allgemeiner Teil

gegeneinander bewegt. Wird die Quelle in Richtung Absorber bewegt, so erhalten die rückstoßfrei emittierten γ -Quanten durch den Doppler-Effekt einen zusätzlichen Impuls in Emissionsrichtung $v > 0$ (Abb. 6b, grün umrandetes Bild). Bewegt man die Quelle weg vom Absorber, so erhalten die γ -Quanten einen Impuls entgegengesetzt zur Emissionsrichtung $v < 0$ (Abb. 6b, blau umrandetes Bild). Diese Bewegung führt bei hoher Relativgeschwindigkeit zu keiner Überlappung der Emissions- und Absorptionslinie. Dadurch kann man die Resonanzen „abtasten“. Trägt man die relative Transmission als Funktion der Relativgeschwindigkeit (Dopplergeschwindigkeit) auf, so erhält man ein Mößbauer-Spektrum (Abb. 6b, unteres Bild).

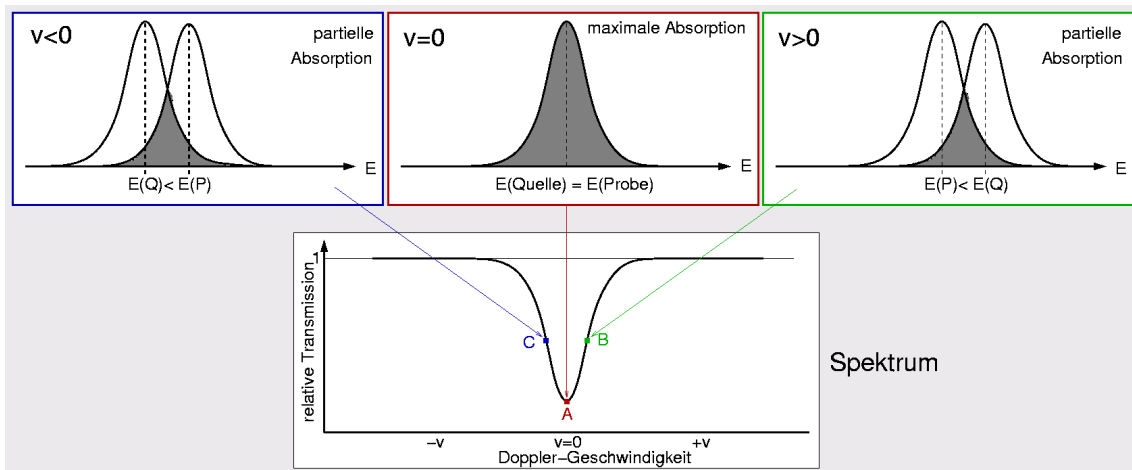


Abb. 6b: Prinzip der Resonanz beim Mößbauer-Effekt

* Bildquelle: http://ruby.chemie.uni-freiburg.de/Vorlesung/methoden_I_5.xhtml

Die angeregten Energieniveaus der Kerne werden durch die chemische Umgebung der Kerne beeinflusst. Der Kern des Mößbauer-Atoms wechselwirkt mit den umgebenden Elektronen des Mößbauer-Atoms oder anderer Atome der Umgebung. Aus dieser Wechselwirkung lassen sich chemische Informationen ableiten. Es gibt drei Arten von Wechselwirkungen.

Als erstes wird die elektrische Monopol-Wechselwirkung zwischen Atomkern und den s-Elektronen am Kern betrachtet. Dabei werden die Energie des Grundzustands und die des angeregten Zustands unterschiedlich verändert. Die so veränderte Übergangsenergie wird durch die Isomerieverschiebung δ registriert. Somit liefert die Isomerieverschiebung δ Informationen über die s-Elektronendichte und lässt Rückschlüsse über die Oxidationsstufe, Koordination, Elektronegativität von Liganden und π -Akzeptoreigenschaften von Liganden in Komplexen schließen.

Die zweite Wechselwirkung ist die elektrische Quadrupolwechselwirkung. Dabei wechselwirkt ein elektrisches Quadrupolmoment des Kerns mit einem inhomogenen elektrischen Feld am Kernort. Das Energieniveau des angeregten Kerns z.B. ^{57}Fe spaltet dabei symmetrisch auf (Quadrupolaufspaltung Δ). Aus der Größe und dem Vorhandensein der Quadrupolaufspaltung kann man Informationen über die Molekülsymmetrie, Platzsymmetrie, Oxidationszustand, Koordination und der Ligandenaufspaltung erhalten.

II. Allgemeiner Teil

Bei der dritten Wechselwirkung handelt es sich um die magnetische Dipolwechselwirkung. Dabei wechselwirkt ein magnetisches Dipolmoment eines Kerns mit einem magnetischen Feld am Kernort. Die Energieniveaus des Grundzustands und des angeregten Zustands werden dabei aufgespalten (Magnetische Aufspaltung ΔE_M). Aus der magnetischen Aufspaltung lassen sich Informationen über den magnetischen Zustand (Ferromagnetismus, Ferrimagnetismus) und die Stärke innerer Magnetfelder erhalten.

In den meisten Spektren kommt es zu einer Überlagerung der verschiedenen Wechselwirkungen.

7. Magnetische Suszeptibilität^[10]

Beim Magnetismus wird zwischen zwei Zuständen unterschieden. Beim Diamagnetismus heben sich Spinmoment und Bahnmoment gegenseitig auf. Dadurch entsteht kein magnetisches Moment. Die meisten Substanzen sind diamagnetisch. Stoffe in denen ungepaarte Elektronen vorhanden sind, besitzen von sich aus ein permanentes magnetisches Moment. Diese sind statistisch verteilt und heben sich daher gegenseitig auf. Wird ein äußeres Feld angelegt, so richten sich die magnetischen Momente in Feldrichtung aus und es entsteht ein Magnetfeld, das dem äußeren Feld gleichgerichtet ist. Ein solcher Stoff ist paramagnetisch. Dieser Zustand wird Paramagnetismus genannt.

Bei der magnetischen Suszeptibilität handelt es sich um eine physikalische Größe, die die Magnetisierbarkeit von Materialien mit einem extern angelegten Magnetfeld wiedergibt (Gl. 19 und 20).

$$\chi_{Masse} = \chi_V / \rho \quad (\text{Gl.19})$$

$$\chi_{mol} = M \cdot \chi_{Masse} = M \cdot \chi_V / \rho \quad (\text{Gl.20})$$

mit χ_{Masse} : magnetische Massensuszeptibilität

χ_V : magnetische Volumensuszeptibilität

ρ : Dichte

χ_{mol} : molare Suszeptibilität

Festkörper mit einer magnetischen Ordnung reagieren auf starke Magnetfelder. Die magnetische Suszeptibilität dieser Festkörper zeigt dabei ein kompliziertes Verhalten. Alles oberhalb einer bestimmten Schwellentemperatur verhält sich paramagnetisch, unterhalb dieser Temperatur hängt sie von weiteren Faktoren ab. Man unterscheidet dabei den Ferromagnetismus, den Ferrimagnetismus und den Antiferromagnetismus.

Beim Ferromagnetismus richten sich die magnetischen Momente parallel zum äußeren Magnetfeld aus. Dies geschieht auf eine stark verstärkende Weise. Ferromagneten können komplett magnetisiert werden, so dass die Suszeptibilität einen Sättigungseffekt zeigt. Dieser Sättigungseffekt hängt von der

II. Allgemeiner Teil

vorherigen Magnetisierung ab und kann durch eine Hystereseschleife beschrieben werden. Typische Beispiele für Ferromagneten sind α -Eisen, Kobalt und Nickel.

Der Ferrimagnetismus ist ein kooperatives, magnetisches Phänomen, durch das ferrimagnetische Stoffe eine Magnetisierung aufweisen. Die Suszeptibilität hängt beim Ferrimagneten, wie beim Ferromagneten, von der vorherigen Magnetisierung ab. Hierbei richten sich unterschiedlich große magnetische Momente im Kristall antiparallel aus. Bei einem ferrimagnetischen Stoff lässt sich das Kristallgitter in zwei ineinander gestellte Untergitter beschreiben. Die magnetischen Momente der beiden Untergitter stehen genau antiparallel zueinander. Die Untergitter besitzen dabei unterschiedliche Beträge und ohne angelegtes Feld ist eine spontane Magnetisierung vorhanden.

Beim Antiferromagnetismus handelt es sich um ein kooperatives, magnetisches Phänomen. Die magnetischen Momente oder Spins der Atome sind mit einem konstanten, von Null verschiedenen Drehwinkel zueinander ausgerichtet und kompensieren sich über den gesamten Kristall. Die Spins benachbarter Atome sind antiparallel, wenn der Drehwinkel bei 180° liegt. Die resultierende Magnetisierung der Spins bei einem Antiferromagneten ist ohne angelegtes Magnetfeld Null. Dieses unterscheidet ihn von einem Ferromagneten, in dem die Spins meistens parallel ausgerichtet sind. Wobei sie bei einem Ferrimagneten antiparallel ausgerichtet sein können, aber dort überwiegt eine Richtung und die resultierende Magnetisierung ist ungleich Null.

8. Verwendete Chemikalien, Geräte und Computerprogramme

8.1 Chemikalien

Tab.8.1: Verwendete Chemikalien

Bezeichnung	Formel	Reinheit	Herkunft
Vanadium	V	99.5%	Alfa Aesar, Karlsruhe, Deutschland
Brom	Br ₂	99.9%	VWR, Darmstadt, Deutschland
Vanadium(V)-oxid	V ₂ O ₅		
Tantal(V)-oxid	Ta ₂ O ₅	99%	Alfa Aesar, Karlsruhe, Deutschland
Gallium(III)-sulfat	Ga ₂ (SO ₄) ₃	99.995%	Aldrich, Seelze, Deutschland
Zinn(II)-sulfat	SnSO ₄	99%	Carl Roth, Karlsruhe, Deutschland
Zinn(IV)-chlorid	SnCl ₄	99%	Fluka, Buchs, Schweiz
Zinn(IV)-iodid	SnI ₄		selber hergestellt im Arbeitskreis Wickleder
Indium(III)-oxid	In ₂ O ₃	99.5%	Aldrich
Thallium(I)-nitrat	TlNO ₃	99%	MERCK, Darmstadt, Deutschland
Kaliumchlorid	KCl	99.5%	MERCK, Darmstadt, Deutschland

II. Allgemeiner Teil

Natriumchlorid	NaCl	99.9%	MERCK, Darmstadt, Deutschland
Chrom(II)-chlorid	CrCl ₂		selber hergestellt im Arbeitskreis
Chrom(III)-chlorid-Hexahydrat	CrCl ₃ ·6 H ₂ O	98%	MERCK, Darmstadt, Deutschland
Eisen(II)-chlorid-Tetrahydrat	FeCl ₂ ·4 H ₂ O	98%	J. T. Baker, Devender, Niederlande
Mangan(III)-acetat	Mn(CH ₃ COO) ₃	98%	MERCK, Darmstadt, Deutschland
Blei(II)-chlorid	PbCl ₂	98%	Fluka, Buchs, Schweiz
Blei(II)-carbonat	PbCO ₃	99%	MERCK, Darmstadt, Deutschland
Kaliumcarbonat	K ₂ CO ₃	99%	Riedel, Seelze, Deutschland
Rubidiumcarbonat	Rb ₂ CO ₃	99.9%	ChemPur, Karlsruhe, Deutschland
Cäsiumcarbonat	Cs ₂ CO ₃	99.8%	ABCR, Karlsruhe, Deutschland
Trifluormethansulfonsäure	CF ₃ SO ₃ H	≥98%	ABCR, Karlsruhe, Deutschland
Trifluormethansulfonsäure-anhydrid	(CF ₃ SO ₂) ₂ O	≥98%	ABCR, Karlsruhe, Deutschland
Methansulfonsäure	CH ₃ SO ₃ H	100%	Aldrich, Seelze, Deutschland
Schwefelsäure, rauchend	H ₂ SO ₄	65% SO ₃	MERCK, Darmstadt, Deutschland
Salpetersäure, rauchend	HNO ₃	100%	MERCK, Darmstadt, Deutschland
Dimolybdäntetraacetat	Mo ₂ (CH ₃ COO) ₄		selber hergestellt im Arbeitskreis Wickleder
Kaliumtetrasulfato-molybdat(II)	K ₄ [Mo ₂ (SO ₄) ₄]		selber hergestellt im Arbeitskreis Wickleder
Natriumtrifluormethansulfonat	CF ₃ SO ₃ Na		selber hergestellt im Arbeitskreis Wickleder

8.2 Geräte

Tab.8.2: Verwendete Geräte

<i>Bezeichnung</i>	<i>Typ</i>	<i>Herkunft</i>
Stickstoff-Handschuh-Box	Unilab	Braun, Garching, Deutschland
Blockthermostat	Gefran 800P	Liebisch Labortechnik, Bielefeld, Deutschland
Image-Plate-Diffraction-System	IPDS I	Stoe & Cie, Darmstadt, Deutschland
Bruker Diffraktometer	Bruker κ Apex2	Bruker AXS GmbH, Karlsruhe, Deutschland
Pulverdiffraktometer	STADI P	Stoe & Cie, Darmstadt, Deutschland

SDTA/TGA	TGA/SDTA 851 ^e	Mettler-Toledo GmbH, Schwerzenbach, Schweiz
Polarisationsmikroskop	KL 1500	Schott, Deutschland

8.3. Eingesetzte Computerprogramme

Folgende PC-Software wurde im Rahmen dieser Arbeit verwendet:

- STOE X-RED 1.22 ^[11]
Programm zur Aufbereitung von Einkristall-Diffraktometer-Daten.
- STOE X-SHAPE 1.06 ^[12]
Programm zur Optimierung der Gestalt von Einkristallen zur anschließenden numerischen Absorptionskorrektur.
- STOE X-STEP32 1.06f ^[13]
Benutzeroberfläche für Strukturlösungs- und -verfeinerungsprogramme.
- STOE WIN X-POW 2.20 ^[14]
Programmpaket zur Steuerung von Pulverdiffraktometern und zur graphischen Darstellung und Auswertung von Pulverdaten.
- SHELXS-97 & SHELXL-97 ^[15]
Programm zur Berechnung eines Strukturvorschlags aus Intensitätsdaten unter Verwendung von Patterson- oder direkten Methoden bzw. Programm zur Strukturverfeinerung nach dem „least-squares“-Verfahren.
- Diamond 3.2 ^[16]
Visualisierungsprogramm für Kristallstrukturen.

III. Spezieller Teil

A. Sulfate

1. Sulfate des Vanadiums

1.1 Allgemeines

Vanadium ist das erste und somit leichteste Element der fünften Nebengruppe. Das Element wurde 1801 von dem Mineralogen *Andrés Manuel del Rio* entdeckt und seine Existenz später aufgrund der Ähnlichkeit mit Chrom widerrufen. Seinen Namen erhielt das Element erst 1830 von *Nils Gabriel Sefström*. Die bekannteste Vanadiumverbindung ist wohl V_2O_5 , welches als Katalysator in der Schwefelsäureherstellung im Rahmen des Doppel-Kontakt-Verfahrens eingesetzt wird. V_2O_5 ist dabei im eigentlichen Sinne nicht der Katalysator, sondern es reagiert mit den zugesetzten Alkalimetallsulfaten und dem gebildeten SO_3 zu ternären Vanadiumsulfaten. Mögliche katalytische Verbindungen werden in der Literatur schon länger diskutiert, z.B. $Na_2[V^{IV}O(SO_4)_2]$, $K[V^{III}(SO_4)_2]$ und $K_4[(V^{IV}O)_3(SO_4)_5]$.^[17-19] Der Mechanismus der Katalysatoren konnte bis heute nicht eindeutig geklärt werden. Fest steht nur, dass reduzierte Vanadiumspezies eine Rolle spielen. Die in dem System $V_2O_5-SO_2-SO_3-O_2-M_2SO_4$ ($M = \text{Alkalimetall}$) *in situ* gebildeten Vanadium(V)-sulfate werden reduziert und im letzten Schritt mit O_2 wieder oxidiert.^[20] Dagegen sind binäre Vanadiumsulfate nur wenig bekannt, z.B. das von *Kirkegaard* et al. beschriebene $VO(SO_4)$ und das von *Richter* et al. dargestellte $(VO)_2(\mu-O)(SO_4)_2$.^[21,22] Aufgrund der wenigen bekannten binären Vanadiumsulfate und der katalytischen Eigenschaften der ternären Vanadiumsulfate soll in dieser Arbeit die Chemie der Vanadiumsulfate detailliert untersucht werden.

1.2 Synthese

1.2.1 Synthese der gemischtvalenten Vanadiumsulfate

Für die Synthese von $(VO)_4(SO_4)_5$ wurden 200 mg Vanadium-Pulver in eine Glasampulle eingewogen, mit 3 ml Oleum (konz. Schwefelsäure mit 65% freiem SO_3) versetzt und anschließend unter vermindertem Druck zuge-schmolzen. Danach wurde das Gemisch in einem Blockthermostat über 120 h auf $300\text{ }^\circ\text{C}$ erhitzt, 80 h bei der Temperatur gehalten und innerhalb von 160 h auf Raumtemperatur abgekühlt. Es bildeten sich hellgrüne Kristalle (Abb. 1.2a).

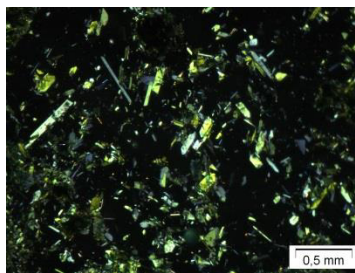


Abb. 1.2a: Lichtmikroskopische Aufnahme der hellgrünen Kristalle von $(VO)_4(SO_4)_5$

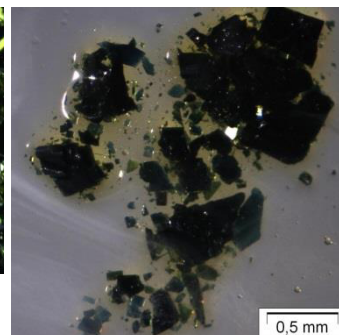


Abb. 1.2b: Lichtmikroskopische Aufnahme der grünblauen Kristalle von $(VO)_3(SO_4)_4$

Für die Synthese von $(VO)_3(SO_4)_4$ wurden 180 mg Vanadium(V)-oxid und 2 ml Oleum in eine Ampulle gefüllt und diese zugeschmolzen. Anschließend wurde die Ampulle innerhalb von 120 h auf 300 °C erhitzt und für 80 h bei der Temperatur gehalten. Innerhalb von 160 h wurde das Reaktionsgemisch in der Ampulle auf Raumtemperatur abgekühlt, wobei sich dunkle, grünblaue Kristalle von $(VO)_3(SO_4)_4$ bildeten (siehe Abb. 1.2b).

1.2.2 Synthese von Vanadium(V)-sulfate

Das $(VO)_2(SO_4)_3$ wurde aus 200 mg fein gepulvertem Vanadium(V)-oxid mit 4 ml Oleum (Schwefelsäure mit 65% freiem SO_3) in einer abgeschmolzenen Glasampulle erhalten. Die Ampulle wurde anschließend in einem Blockthermostat innerhalb von 60 h auf 300 °C erhitzt, 12 h bei dieser Temperatur gehalten und innerhalb von 144 h auf Raumtemperatur abgekühlt. Es bildeten sich orange Kristalle von $(VO)_2(SO_4)_3$ (Abb. 1.2c).

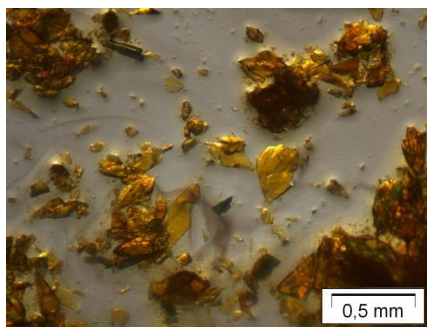


Abb. 1.2c: Lichtmikroskopische Aufnahme der orangen Kristalle von $(VO)_2(SO_4)_3$

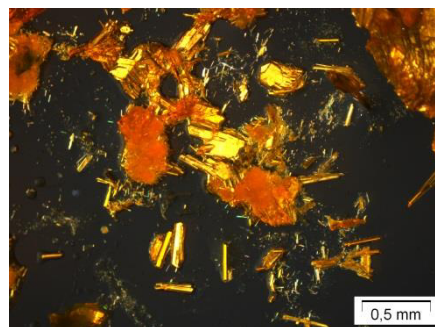


Abb. 1.2d: Lichtmikroskopische Aufnahme der orangen Nadeln von $(NO)[VO(SO_4)_2]$

Für die Synthese von $(NO)[VO(SO_4)_2]$ wurden die gleichen Edukte in gleicher Menge wie für $(VO)_2(SO_4)_3$ beschrieben eingesetzt, jedoch unter Zusatz von 1 ml rauchender Salpetersäure. Die Ampulle wurde dann in einem Blockthermostat innerhalb von 60 h auf 250 °C erhitzt, für 100 h bei der Temperatur gehalten und anschließend innerhalb von 250 h auf Raumtemperatur abgekühlt. Hier bildete sich das Produkt der Zusammensetzung $(NO)[VO(SO_4)_2]$ in Form orangener Nadeln (Abb. 1.2d).

1.3 Kristallstruktur

Das gemischtvalente $(VO)_4(SO_4)_5$ kristallisiert orthorhombisch in der Raumgruppe $Pccn$ mit vier Formeleinheiten pro Elementarzelle (Tab. 1.3a). Weitere kristallographische Daten befinden sich in Tab. 1.1A im Anhang. Das gemischtvalente Vanadylsulfat $(VO)_3(SO_4)_4$ kristallisiert monoklin in der Raumgruppe $P2_1$ mit zwei Formeleinheiten pro Elementarzelle (Tab. 1.3a). Weitere kristallographische Daten befinden sich in der Tab. 1.1A im Anhang.

Tab. 1.3a: Kristallographische Daten der Vanadylsulfate

	(VO) ₄ (SO ₄) ₅	(VO) ₃ (SO ₄) ₄	(VO) ₂ (SO ₄) ₃	(NO)[VO(SO ₄) ₂]
molare Masse / g·mol⁻¹	748.09	585.08	422.08	289.08
Raumgruppe	<i>Pccn</i> (Nr. 56)	<i>P2₁</i> (Nr. 4)	<i>P2₁/c</i> (Nr. 14)	<i>P2₁/n</i> (Nr. 14)
Kristallsystem	orthorhombisch	monoklin	monoklin	monoklin
Gitterkonstanten / Å	<i>a</i> = 8,303(1) <i>b</i> = 23,081(3) <i>c</i> = 8,715(1)	<i>a</i> = 5,0599(1) <i>b</i> = 14,8800(3) <i>c</i> = 8,8447(2) <i>β</i> = 101,241(1)°	<i>a</i> = 11,843(1) <i>b</i> = 8,322(1) <i>c</i> = 9,637(1) <i>β</i> = 91,68(1)°	<i>a</i> = 4,9219(2) <i>b</i> = 16,4922(7) <i>c</i> = 8,6456(4) <i>β</i> = 90,173(2)°
Volumen / Å³	1670,0(4)	653,14(2)	949,3(2)	701,79(5)
Z	4	2	4	4

1.3.1 Kristallstruktur der gemischtvalenten Vanadiumsulfate

In der Verbindung (VO)₄(SO₄)₅ befinden sich zwei kristallographisch unterscheidbare Vanadium-Atome auf der allgemeinen Wyckoff-Lage *8e* der Raumgruppe *Pccn*, während in (VO)₃(SO₄)₄ drei kristallographisch unterscheidbare Vanadium-Atome auf der allgemeinen Wyckoff-Lage *2a* der Raumgruppe *P2₁* liegen. Beide Verbindungen bestehen aus Vanadyl-Kationen und Sulfat-Anionen (gelbe Tetraeder). Jedes Vanadium-Atom wird von fünf einzähnig angreifenden (SO₄)-Gruppen und einem Oxid-Ion oktaedrisch koordiniert. Diese bilden ein [VO₆]-Oktaeder (blauer Oktaeder)

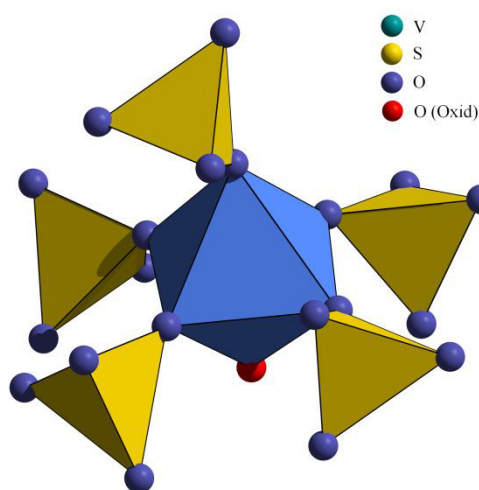


Abb. 1.3.1a: [VO₆]-Oktaeder mit koordinierenden Sulfat-Anionen in (VO)₄(SO₄)₅ und (VO)₃(SO₄)₄

(siehe Abb.1.3.1a). Der [VO₆]-Oktaeder wird von fünf Sulfat-Anionen einzähnig koordiniert (Abb. 1.3.1a). Der terminale Oxid-Ligand (rot) zeigt die erwarteten Abstände zwischen 1,551(8) und 1,570(7) Å für ein doppelt gebundenes Sauerstoffatom. Dieses deckt sich mit den literaturbekannten V-O-Abstand von 1,565(6) Å in V₂O₃(SO₄)₂.^[22] Die Abstände für die Sauerstoffatome in der equatorialen Ebene des [V^{IV}O₆]-Oktaeders liegen im Bereich von V^{IV}-O_{eq} 2,017(6) - 2,151(6) Å für (VO)₄(SO₄)₅ und V^{IV}-O_{eq} 2,048(1) - 2,072(1) Å für (VO)₃(SO₄)₄. Die Bindungslängen für die axialen Sauerstoffatome liegen für V^{IV}-O_{ax} im Bereich von 2,235(7) bis 2,298(1) Å und für V^V-O_{ax} bei 2,194(1) - 2,236(7) Å. Die Verlängerung der axialen V-O-Bindung kann durch den Oxidliganden erklärt werden, der in *trans*-Stellung die gegenüberliegende Bindung schwächt („Trans-Effekt“). Dies führt zu einer leichten Verzerrung des [VO₆]-Oktaeders. Neuere Berechnungen sprechen nicht nur von einer V-O-Doppelbindung, sondern sogar von einer V-O-Dreifachbindung. Die Verknüpfung der Polyeder in (VO)₄(SO₄)₅ resultiert daraus, dass jedes Sulfat-Anion an vier [VO₆]-Oktaeder koordiniert. Aufgrund der V-O-Bindungslängen lassen sich die Oxidationsstufen des jeweiligen Vanadium-Atoms eindeutig zuordnen. Es bilden sich Doppelschichten aus, welche über Sulfat-Anionen miteinander verbunden sind (Abb.1.3.1b). Im Gegensatz dazu bilden im

Vanadium(IV)-ärmeren $(VO)_3(SO_4)_4$ die $[V^{IV}O_6]$ -Oktaeder einen Strang entlang der $[100]$ -Richtung aus (Abb. 1.3.1c). Um den Aufbau zu verdeutlichen, werden in Abb. 1.3.1d die $[V^{IV}O_6]$ -Oktaeder in hellblauer Farbe dargestellt. So lassen sich die Stränge entlang $[100]$ -Richtung erkennen, die von den dunkelblau dargestellten $[V^VO_6]$ -Oktaeder-Strängen umgeben sind (Abb. 1.3.1e). Die Vanadium(V)-sulfate bilden dreidimensionale Strukturen aus, welche durch die Niggli-Formeln ${}^3_{\infty}[V^{1,2}O_{1/1}(SO_4)_{5/4}]$ für $(VO)_4(SO_4)_5$ und ${}^3_{\infty}[V^{1,2}O_{1/1}(SO_4)_{4/4}(SO_4)_{1/3}]$ für $(VO)_3(SO_4)_4$ beschrieben werden können (die Exponenten 1 und 2 an den Vanadium-Ionen in der Niggli-Formel beziehen sich auf die kristallographisch unterscheidbaren Vanadium-Atome in den Strukturen). Betrachtet man nun die Summenformeln unter Einbeziehung der Oxidationsstufen, so muss die Formel für $(VO)_4(SO_4)_5$ als $(V^{IV}O)_2(V^VO)_2(SO_4)_5$ geschrieben werden. Das Gleiche gilt für $(VO)_3(SO_4)_4$, wobei hier die Summenformel $(V^{IV}O)(V^VO)_2(SO_4)_4$ die Oxidationsstufen besser beschreibt. Die beiden Verbindungen können nach *Robin* und *Day* als Klasse I Verbindung eingestuft werden.^[23] Jedem Metallzentrum kann aufgrund seiner M-O-Bindungslängen die korrekte Oxidationsstufe zugeordnet werden.

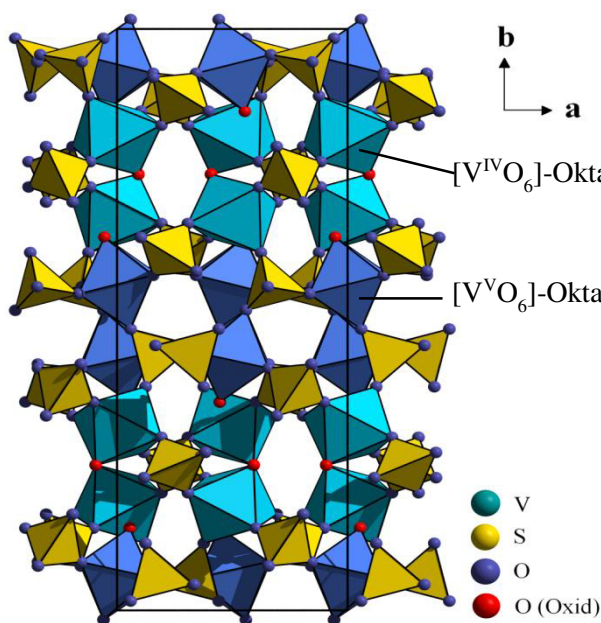


Abb. 1.3.1b: Schichten mit $[V^{IV}O_6]$ - und $[V^VO_6]$ -Oktaeder mit Wuchsrichtung in der $[101]$ -Ebene in $(VO)_4(SO_4)_5$

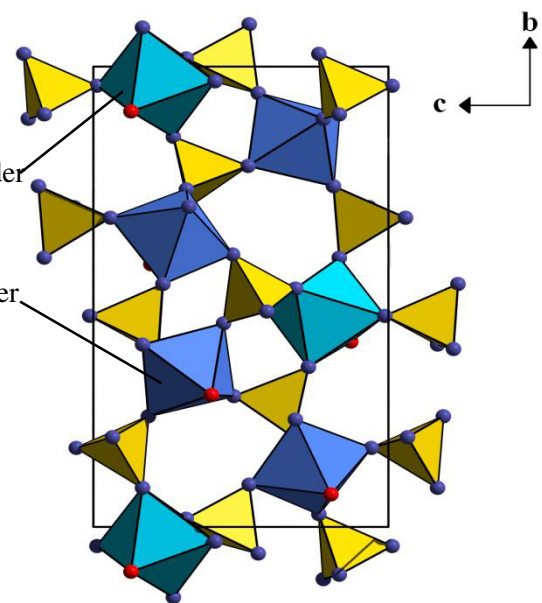


Abb. 1.3.1c: Projektion der Schichten mit $[V^{IV}O_6]$ - und $[V^VO_6]$ -Oktaeder entlang der $[100]$ -Richtung in $(VO)_3(SO_4)_4$

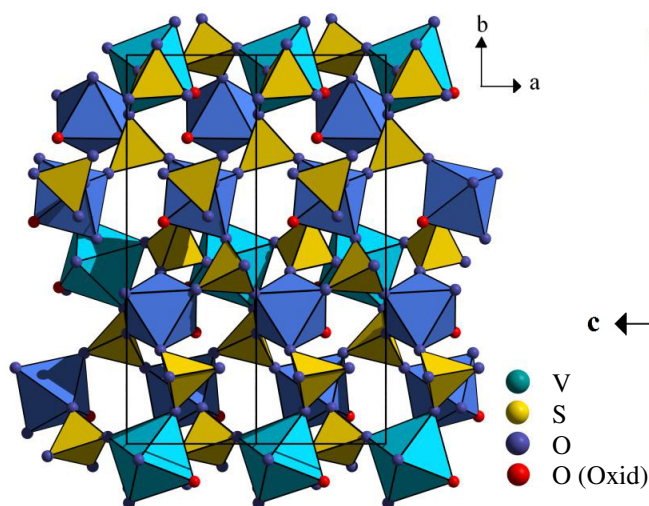


Abb. 1.3.1d: Darstellung der $[V^{IV}O_6]$ -Stränge entlang der $[100]$ -Richtung in der Kristallstruktur von $(VO)_3(SO_4)_4$

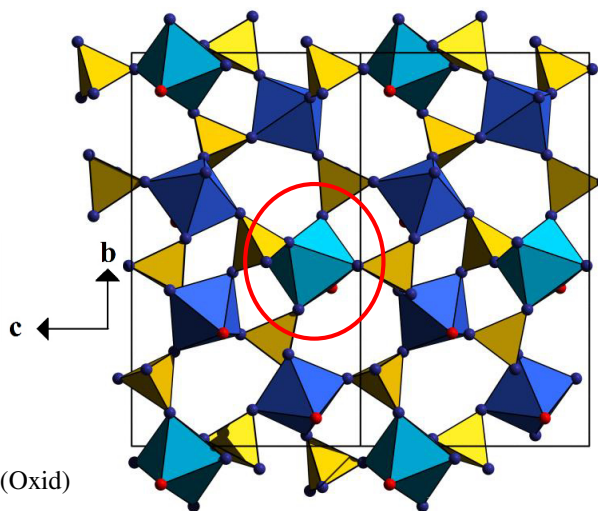


Abb. 1.3.1e: Blick auf die isolierten $[V^{IV}O_6]$ -Stränge (rot umkreist) auf die (100) -Ebene in $(VO)_3(SO_4)_4$

1.3.2 Kristallstruktur der Vanadium(V)-sulfate

In den Vanadyl(V)-sulfaten liegen analog zu den Befunden für $(VO)_4(SO_4)_5$ und $(VO)_3(SO_4)_4$ Vanadyl-Kationen und Sulfat-Anionen vor. In der Struktur von $(VO)_2(SO_4)_3$ befinden sich zwei kristallographisch unterscheidbare Vanadium-Atome auf der allgemeinen *Wyckoff*-Lage $4e$ der Raumgruppe $P2_1/c$. Im Gegensatz dazu weist $(NO)[VO(SO_4)_2]$ nur ein kristallographisch unterscheidbares Vanadium-Atom auf, das sich ebenfalls auf der allgemeinen *Wyckoff*-Lage $4e$ der Raumgruppe $P2_1/n$ befindet. Die V-O-Bindungslänge beträgt $1,569(1) \text{ \AA}$, ähnlich zu $V_2O_3(SO_4)_2$, das einen Wert von $1,56 \text{ \AA}$ zeigt.^[22] $(VO)_2(SO_4)_3$ kann als Derivat des bekannten $(VO)_2(\mu-O)(SO_4)_2$ angesehen werden, in dem das Brückensauerstoff-Atom gegen ein Sulfat-Anion ausgetauscht wurde, was keinen Einfluss auf die Ladung oder die Oxidationsstufe des Vanadiums ausübt (siehe Abb.1.3.2f).^[22] Im Fall von $(VO)_2(SO_4)_3$ kann man erkennen, dass kein $[VO_6]$ -Oktaeder über eine Kante mit einem anderen verknüpft ist, sondern lediglich über Sulfat-Anionen im Gegensatz zu der Struktur von $(VO)_2(\mu-O)(SO_4)_2$ (Abb. 1.3.2g). Die Bindungslängen für V-O_{eq} liegen im für V^V-O-Bindungen typischen Bereich mit Werten von $1,886(6)$ - $1,981(6) \text{ \AA}$ und $2,196(6)$ - $2,266(6) \text{ \AA}$ für V-O_{ax} (Tab. 1.3b). Die Schichten werden parallel zu der (100) -Ebene ausgebildet und können durch die Niggli-Formel $\left[V^1O(SO_4)_{4/3} (SO_4)_{1/4} V^2O(SO_4)_{2/3} (SO_4)_{3/4} \right]$ beschrieben werden.

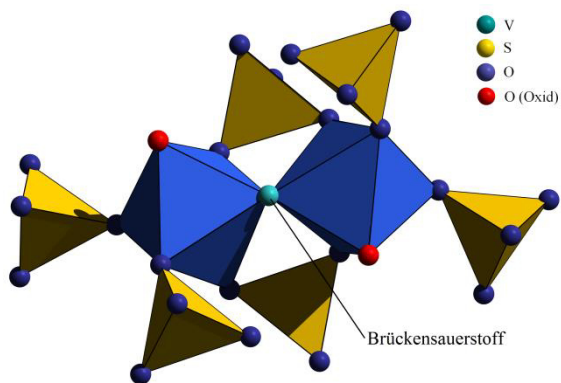


Abb. 1.3.2f: Kantenverknüpfte $[VO_6]$ -Oktaeder mit Sulfat-Anionen in $(VO)_2(\mu-O)(SO_4)_2$ [22]

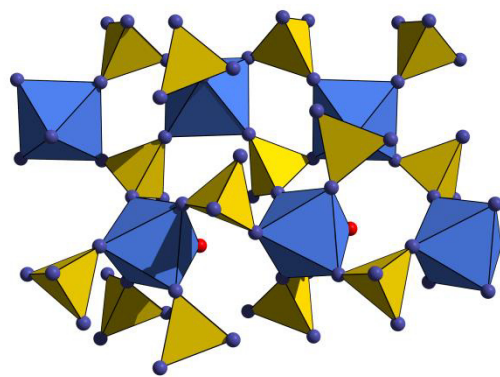


Abb. 1.3.2g: Sulfatverknüpfte $[VO_6]$ -Oktaeder in $(VO)_2(SO_4)_3$

$(NO)[VO(SO_4)_2]$ ist eine Komplexverbindung, die aus $[VO(SO_4)_2]^-$ -Anionen und NO^+ -Kationen aufgebaut ist. Die N-O-Bindungslänge liegt mit $1,052 \text{ \AA}$ im literaturbekannten Bereich für das NO^+ -Kation. Die komplexen $[VO(SO_4)_2]$ -Anionen sind aus $[VO]^{3+}$ -Kationen und Sulfat-Anionen aufgebaut, wobei die V-O-Bindungslänge rund $1,567(6) \text{ \AA}$ beträgt (siehe Tab. 1.3.2a). [22] Die $[VO]^{3+}$ -Kationen werden von fünf Sulfat-Anionen einzählig verbrückend koordiniert. Dadurch werden auch hier $[VO_6]$ -Oktaeder gebildet. Diese $[VO_6]$ -Oktaeder und die Sulfat-Tetraeder bilden Schichten aus, die entlang der (010)-Ebene wachsen (Abb. 1.3.2h). Drei Sulfat-Tetraeder koordinieren an drei $[VO_6]$ -Oktaeder und zwei Sulfate-Anionen koordinieren an zwei $[VO_6]$ -Oktaeder. Diese Verknüpfung spiegelt sich in der Niggli-Formel ${}_{\infty}^2[VO_{1/1}(SO_4)_{3/3}(SO_4)_{2/2}]$ wider. Die Schichten sind entlang [010] gestapelt und in ihren Zwischenräumen befinden sich die freien NO^+ -Kationen (Abb. 1.3.2i).

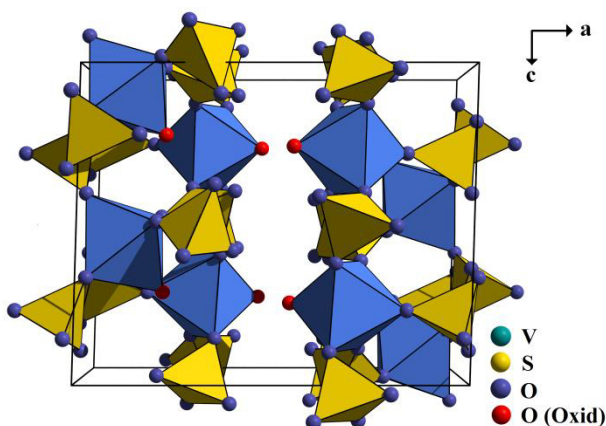


Abb. 1.3.2h: Schichtenstruktur in $(VO)_2(SO_4)_3$ mit Elementarzelle entlang der [010]-Richtung

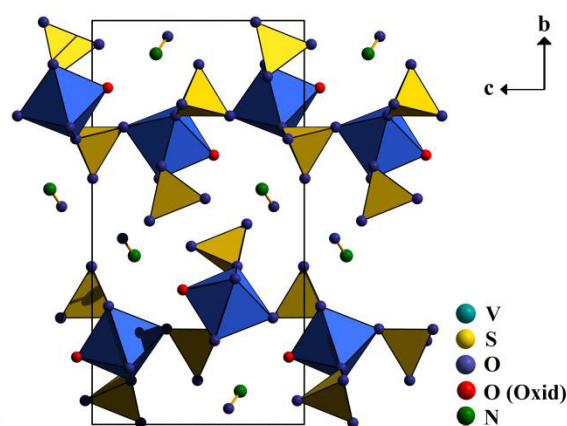


Abb. 1.3.2i: Ketten in der Struktur von $(NO)[VO(SO_4)_2]$ entlang der [100]-Richtung

Tab. 1.3.2a: Übersicht der V-O-Bindungslängen in den Vanadylsulfaten im Vergleich zu $V_2O_3(SO_4)_2$ [22]

Abstände	$(VO)_4(SO_4)_5$	$(VO)_3(SO_4)_4$
V=O	1,551(8) Å	1,562(1) Å
V ^{IV} -O _{eq}	2,017(6) – 2,151(6) Å	2,049(1) Å
V ^{IV} -O _{ax}	2,235(7) Å	2,298(1) Å
V ^V -O _{eq}	1,875(6) – 1,962(6) Å	1,882(1) – 1,974(1) Å
V ^V -O _{ax}	2,236(7) Å	2,194(1) Å

Abstände	$(VO)_2(SO_4)_3$	$(NO)[VO(SO_4)_2]$	$V_2O_3(SO_4)_2$ [22]
V=O	1,567(6) Å	1,569(1) Å	1,567(6) Å
V ^V -O _{eq}	1,886(6) – 1,981(6) Å	1,849(1) – 1,978(1) Å	
V ^V -O _{ax}	2,196(6) – 2,266(6) Å	2,274(1) Å	2,29 – 2,37 Å

1.4 Thermoanalyse

1.4.1 Thermoanalyse von $(VO)_4(SO_4)_5$

In einen Korundtiegel wurden 14,4 mg von $(VO)_4(SO_4)_5$ eingewogen und mit $10\text{ °C}\cdot\text{min}^{-1}$ im Stickstoffstrom auf 1050 °C erhitzt. Die Verbindung zersetzt sich ab 120 °C in drei endothermen Stufen (Abb. 1.4.1a) bis 900 °C . In der I. Stufe mit 1% Massenverlust wurde vermutlich anhaftende Säure abgegeben. Die II. Stufe mit T_{max} bei 250 °C und einem Massenverlust von 6% entspricht formal der Abgabe von $1\frac{1}{2}$ Molekülen O_2 pro Formeleinheit. In der III. Stufe von $280\text{--}900\text{ °C}$ mit einem Massenverlust von 45% werden vermutlich vier Moleküle SO_2 und einem Molekül SO_3 abgegeben. Der Gesamtmassenverlust beträgt 51%, in guter Übereinstimmung mit der Theorie. Der Rückstand wurde pulverdiffraktometrisch untersucht und als eine Mischung von V_2O_5 und VO_2 identifiziert (Abb. 1.4.1b).^[24,25] Die Reflexverteilung und -breite zeigt eine gute Übereinstimmung des gemessenen Pulvers mit den Literaturdaten.

Tab. 1.4.1: Daten zum thermischen Abbau von $(VO)_4(SO_4)_5$

Stufe	$T_{\text{Beginn}} / \text{°C}$	$T_{\text{Ende}} / \text{°C}$	$T_{\text{max}} / \text{°C}$	berechneter Massenverlust	gemessener Massenverlust
I	120	170	150	-	1%
II	170	280	250	6%	6%
III	280	900	630	45%	45%
Σ				51%	52%

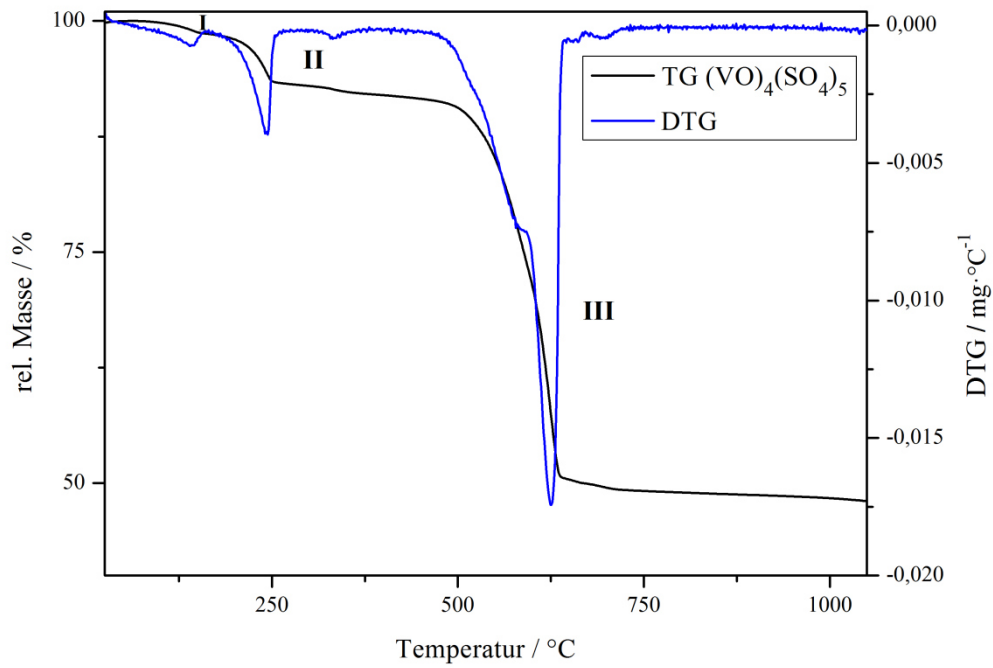


Abb.1.4.1a: DTG/TG-Diagramm von $(VO)_4(SO_4)_5$

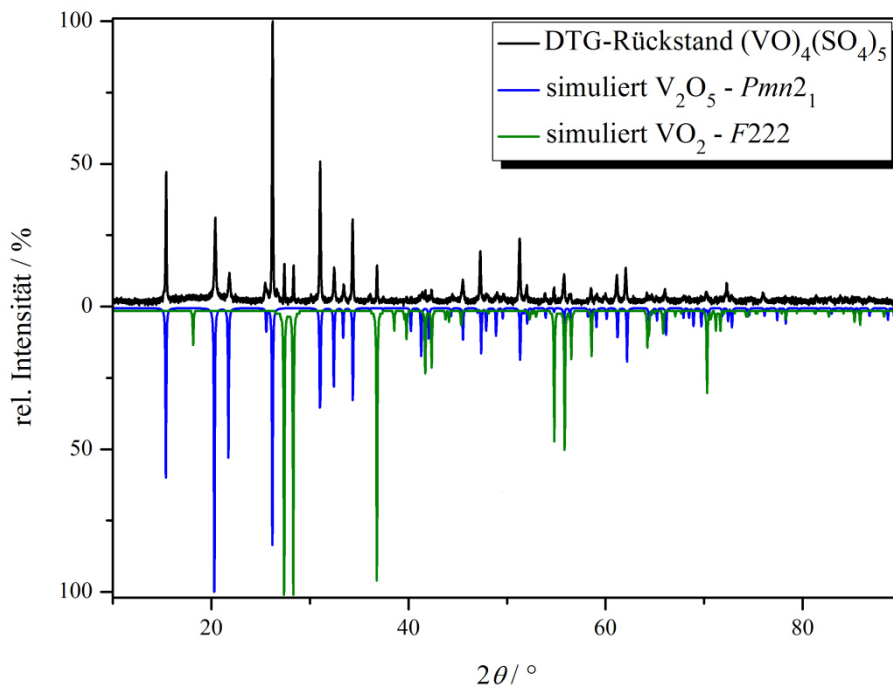


Abb. 1.4.1b: Pulverdiffraktogramm des DTG-Rückstands der thermischen Analyse von $(VO)_4(SO_4)_5$ im Vergleich mit simulierten Diffraktogrammen von V_2O_5 [24] und VO_2 [25]

1.4.2 Thermoanalyse von $(VO)_3(SO_4)_4$

In einen Korundtiegel wurden 17 mg von $(VO)_3(SO_4)_4$ eingewogen und mit $10\text{ °C}\cdot\text{min}^{-1}$ im Stickstoffstrom auf 1050 °C erhitzt. Die Verbindung zersetzt sich ab 130 °C in drei endothermen Schritten bis 1000 °C (Abb. 1.4.2a). Die I. Stufe von $130\text{--}320\text{ °C}$ mit einem Massenverlust von 10% könnte der Abgabe von $0,87\text{ mol SO}_3$ entsprechen. In der II. Stufe mit $T_{\text{max}} = 475\text{ °C}$ mit 20% Massenverlust werden formal ein Äquivalent SO_3 sowie $0,85\text{ mol O}_2$ abgegeben. In der III. Stufe von $500\text{--}1000\text{ °C}$ werden bei einem gemessenen Massenverlust von 27% je ein Molekül SO_2 und SO_3 abgegeben, was rechnerisch einem Verlust von 21% entsprechen würde. Der Gesamtmassenverlust beträgt gemessen 57% und berechnet 52%. Das Endprodukt wurde pulverdiffraktometrisch untersucht und als eine Mischung von V_2O_5 und VO_2 identifiziert (Abb. 1.4.2b).^[24,25] Das Verhältnis von V_2O_5 zu VO_2 wurde mit Hilfe des Programms Match aus dem Pulverdatensatz bestimmt und beträgt 4:1.^[16b]

Tab. 1.4.2: Daten zum thermischen Abbau von $(VO)_3(SO_4)_4$

Stufe	$T_{\text{Beginn}} / \text{°C}$	$T_{\text{Ende}} / \text{°C}$	$T_{\text{max}} / \text{°C}$	berechneter Massenverlust	gemessener Massenverlust
I	130	320	270	11%	10%
II	320	500	475	20%	20%
III	500	1000	600	21%	27%
Σ				52%	57%

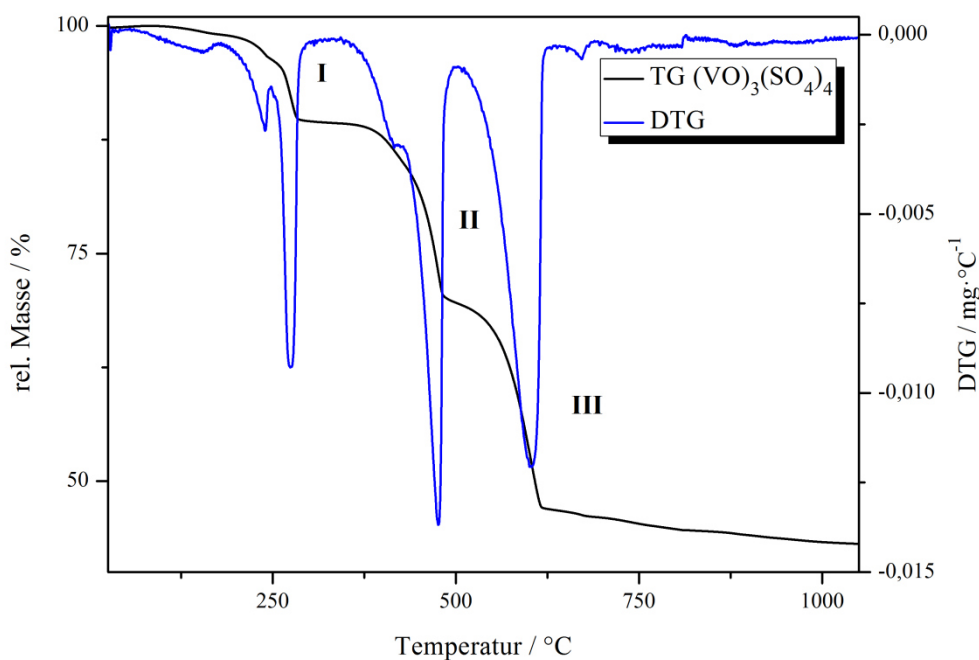


Abb. 1.4.2a: DTG/TG-Diagramm von $(VO)_3(SO_4)_4$

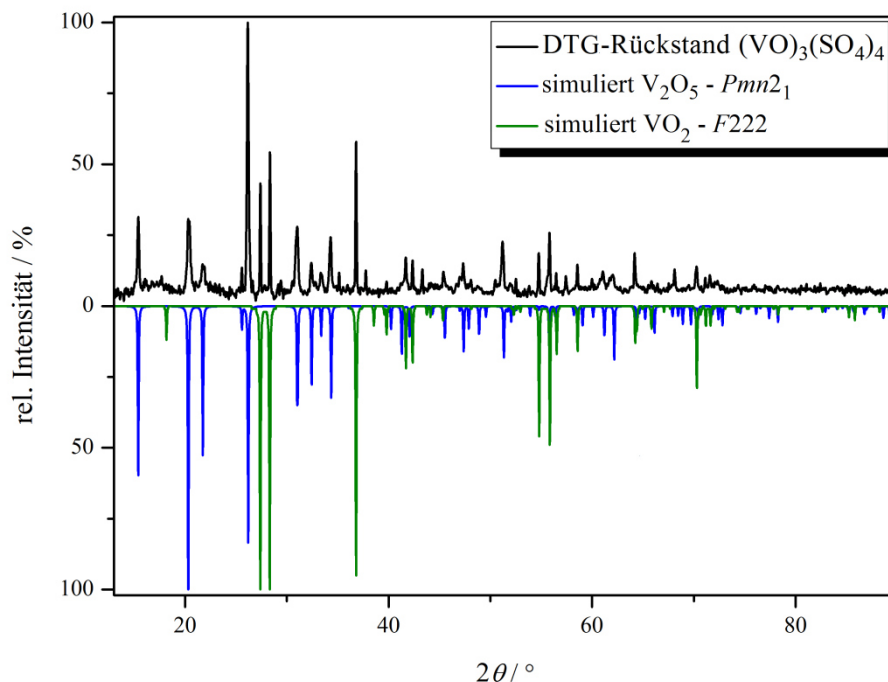


Abb. 1.4.2b: Pulverdiffraktogramm des DTG-Rückstands der thermischen Zersetzung von $(VO)_3(SO_4)_4$ im Vergleich mit den simulierten Diffraktogrammen von V_2O_5 ^[24] und VO_2 ^[25]

1.4.3 Thermoanalyse von $(VO)_2(SO_4)_3$

In einen Korundtiegel wurden 8 mg von $(VO)_2(SO_4)_3$ eingewogen und mit $10\text{ °C}\cdot\text{min}^{-1}$ im Stickstoffstrom auf 1050 °C erhitzt. Die Verbindung zersetzt sich ab 160 °C in drei Stufen bis 1000 °C (Abb. 1.4.3a). Bei der I. Stufe von $100\text{--}160\text{ °C}$ mit einem Massenverlust von 2% handelt es sich um die Abgabe von anhaftender Säure aus der Reaktion. In der II. Stufe mit $T_{\text{max}} = 280\text{ °C}$ werden ein Molekül SO_3 und ein Molekül O_2 abgegeben. Bei der III. Stufe zwischen $350\text{--}465\text{ °C}$ wird formal ein Molekül O_2 abgegeben. In der IV. Stufe zwischen $465\text{--}1000\text{ °C}$ verringert sich die Masse nochmal um zwei Äquivalente SO_2 . Der Gesamtmassenverlust beträgt gemessen 62% und berechnet 64%. Das Endprodukt wurde pulverdiffraktometrisch untersucht und konnte als V_2O_5 identifiziert werden (Abb. 1.4.3b).^[24]

Tab. 1.4.3: Daten zum thermischen Abbau von $(VO)_2(SO_4)_3$

Stufe	$T_{\text{Beginn}} / \text{°C}$	$T_{\text{Ende}} / \text{°C}$	$T_{\text{max}} / \text{°C}$	berechneter Massenverlust	gemessener Massenverlust
I	100	160	150	-	2%
II	160	350	280	26%	25%
III	350	465	410	8%	7%
IV	465	1000	585	30%	30%
Σ				64%	62%

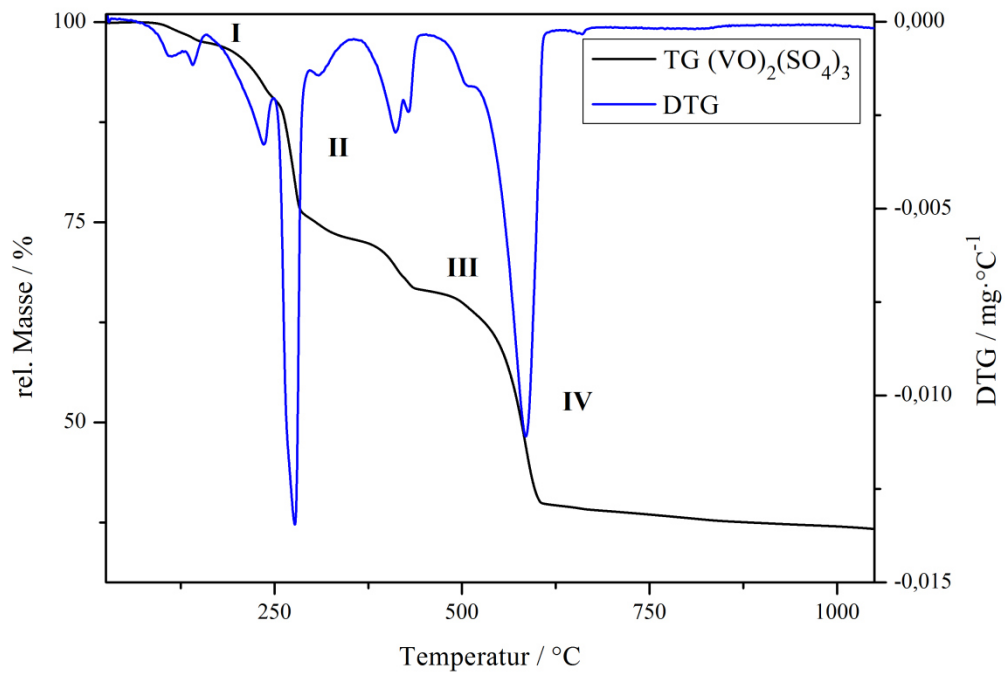


Abb. 1.4.3a: DTG/TG-Diagramm von $(VO)_2(SO_4)_3$

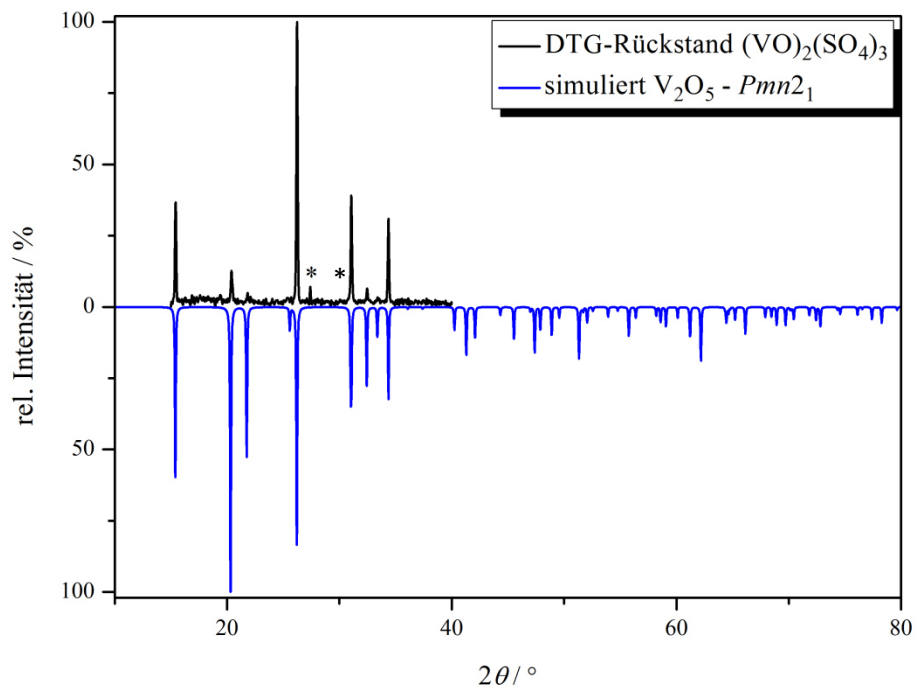


Abb. 1.4.3b: Pulverdiffraktogramm des DTG-Rückstands der thermischen Zersetzung von $(VO)_2(SO_4)_3$ im Vergleich mit dem simulierten Diffraktogramm von V_2O_5 ^[24] (* nicht zuordenbarer Reflex)

1.4.4 Thermoanalyse von (NO)[VO(SO₄)₂]

In einen Korundtiegel wurden 16,5 mg von (NO)[VO(SO₄)₂] eingewogen und im Stickstoffstrom mit 10 °C·min⁻¹ auf 1050 °C erhitzt. Die Verbindung zersetzt sich in vier endothermen Stufen (Abb. 1.4.4a). Die I. Stufe mit T_{max} bei 170 °C mit 4% entspricht der Abgabe anhaftender Säure aus dem Reaktionsgemisch. Die II. Stufe mit einem Massenverlust von 35% entspricht einer formalen Abgabe von zwei NO und zwei SO₂ Molekülen. Bei der III. Stufe mit 20% Massenverlust werden formal je ein SO₃ und O₂ abgegeben. In der letzten, IV. Stufe mit 19% werden ein Molekül SO₂ und O₂ abgegeben. Die einzelnen Stufen sowie der Gesamtmassenverlust mit berechneten 69% Massenverlust stimmen mit dem gemessenen Werten von 74% zufriedenstellend überein. Das Endprodukt wurde pulverdiffraktometrisch untersucht und als VO₂ und Na_{0,282}V₂O₅ identifiziert (Abb. 1.4.4b).^[25,26] Der Eintrag von Natrium in die Probe kann nur durch die Verunreinigung des Probeniegels erklärt werden. Die Reduktion von V₂O₅ zu VO₂ kann durch die Oxidation von NO⁺ zu NO₂⁺ oder durch Verunreinigung des Tiegels erklärt werden.

Tab. 1.4.4: Daten zum thermischen Abbau von (NO)[VO(SO₄)₂]

Stufe	T _{Beginn} / °C	T _{Ende} / °C	T _{max} / °C	berechneter Massenverlust	gemessener Massenverlust
I	100	190	170	-	4%
II	190	340	310	33%	35%
III	340	490	400	20%	20%
IV	490	850	590	17%	19%
Σ				69%	74%

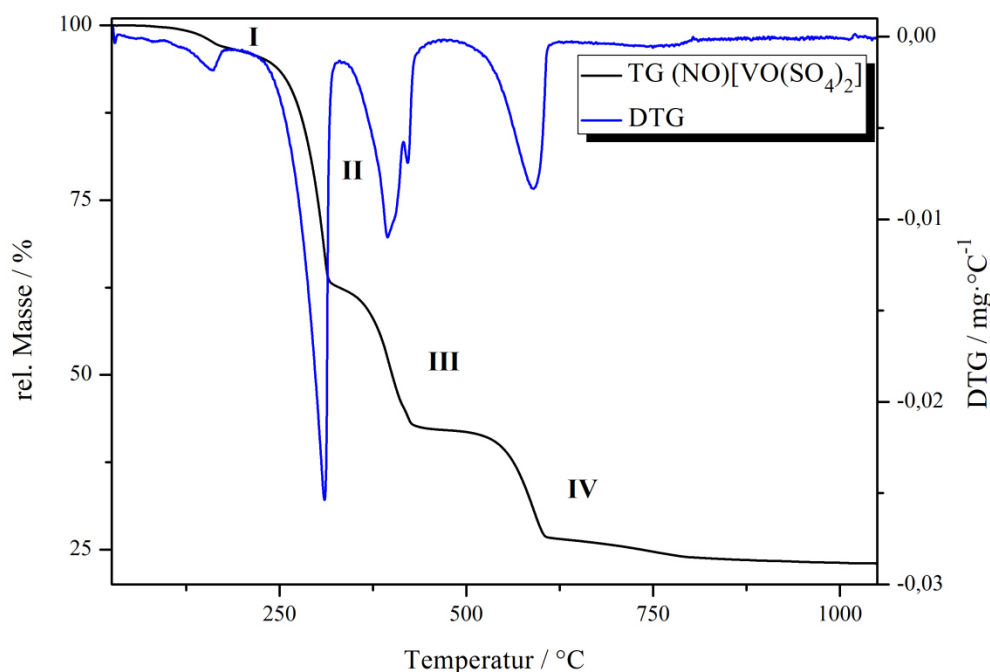


Abb. 1.4.4a: DTG/TG-Diagramm von (NO)[VO(SO₄)₂]

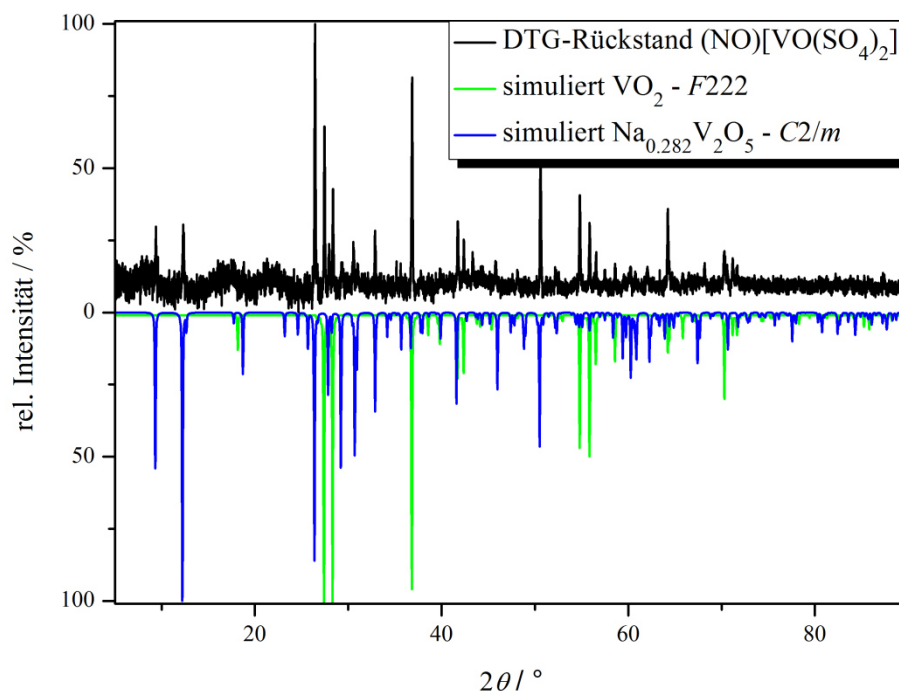


Abb. 1.4.4b: Pulverdiffraktogramm des DTG-Rückstands der thermischen Zersetzung von $(\text{NO})[\text{VO}(\text{SO}_4)_2]$ im Vergleich mit den simulierten Diffraktogrammen von VO_2 [25] und $\text{Na}_{0,282}\text{V}_2\text{O}_5$ [26]

1.5 Magnetische Untersuchung an $(\text{VO})_3(\text{SO}_4)_4$

Die Messung an $(\text{VO})_3(\text{SO}_4)_4$ wurde auf dem Quantum Design Physical Property Measurement System (PPMS) mit der VSM-Option (Vibrating Sample Magnetometer) durchgeführt. Es wurden 22,6 mg der polykristallinen Probe in einen Polypropylen-Behälter unter Argon-Atmosphäre abgefüllt. Die Probe wurde in einen Probenhalter gestellt und in einem Temperaturbereich von 3-300 K bei einer magnetischen Flussdichte von 0 bis 80 kOe gemessen. Die Temperaturabhängigkeit der magnetischen und reziproken magnetischen Suszeptibilität von $(\text{VO})_3(\text{SO}_4)_4$ ist in der Abbildung 1.5a, oberes Diagramm, dargestellt. Die inverse magnetische Suszeptibilität (χ^{-1} Daten) zeigt eine lineare Abhängigkeit (paramagnetisch) über den gesamten Temperaturbereich. Die χ^{-1} Daten wurden über den Bereich von 25-300 K mit dem Curie-Weiss-Gesetz: $\chi(T) = \chi_0 + (C / (T - \theta_p))$ angepasst, wobei χ_0 ein temperatur-unabhängiger Term ist, welcher die Van Vleck- und diamagnetischen Kern-Korrektur, das effektive magnetische Moment für $\mu_{\text{eff}} = (8 \cdot C)^{1/2} = 1,77(1) \mu_B$ / Formeleinheit, eine Weiss-Konstante von $\theta_p = -1,06(2)$ K und einen temperaturunabhängigen Term von $\chi_0 = -1,3(1) \cdot 10^{-4} \text{ emu} \cdot \text{mol}^{-1}$ beinhaltet. Das effektive magnetische Moment von $1,73 \mu_B$ stimmt gut mit einem spin-only Wert für ein System mit $S = 1/2$ überein. Vergleichbare experimentelle magnetische Momente wurden für ähnliche V(IV)-Komponenten gefunden, wie z.B. in ZnVSe_2O_7 mit einem effektiven magnetischen Moment von $1,74 \mu_B$ pro Formeleinheit. [27-30]

Die Suszeptibilitätsdaten zeigen, dass eines der kristallographisch unterscheidbaren Vanadium-Atome in der Oxidationsstufe +4 (V1, d^1) vorliegt und die anderen beiden Vanadium-Atome den diamagnetischen V^{5+} Zustand (d^0 -Konfiguration) zeigen. Die kleine Weiss-Konstante zeigt eine sehr schwache antiferromagnetische Wechselwirkung an, aber eine magnetische Ausordnung konnte bis 3 K nicht beobachtet werden. Dies kann durch den langen V1-V1 Abstand mit über 5 Å erklärt werden, welcher weder einen direkten Austausch unmöglich macht. Auch ein Super-Austausch ist nicht möglich, weil die Struktur keinen „ V^{IV} -O- V^{IV} “-Weg besitzt. Der negative χ_0 -Term spiegelt den starken diamagnetischen Beitrag des Sulfat-Anions und der diamagnetischen V(V)-Spezies wider. Andere magnetische Untersuchungen bei verschiedenen Temperaturen wurden gemessen und in

Abbildung 1.5a, unteres Diagramm, dargestellt. Bei 10, 50 und 300 K zeigt die Magnetisierung einen linearen Anstieg mit dem extern angelegten Feld, was für ein paramagnetisches Material zu erwarten ist. Der „Bogen“ bei 3 K ist zurückzuführen auf den Sättigungseffekt bei tiefen Temperaturen und starken Feldern. Das größte Sättigungsmoment (μ_{sm}) liegt bei 3 K und 80 kOe mit einem Wert von $0,82(1) \mu_B$ pro Formeleinheit, welcher kleiner ist als der berechnete Wert mit $1 \mu_B$ für eine $S = \frac{1}{2}$ spin-only Verbindung.

Die magnetischen Messungen wurden von *Matthias Eul* aus dem Arbeitskreis *Pöttgen* an der Westfälischen Wilhelms-Universität Münster durchgeführt.

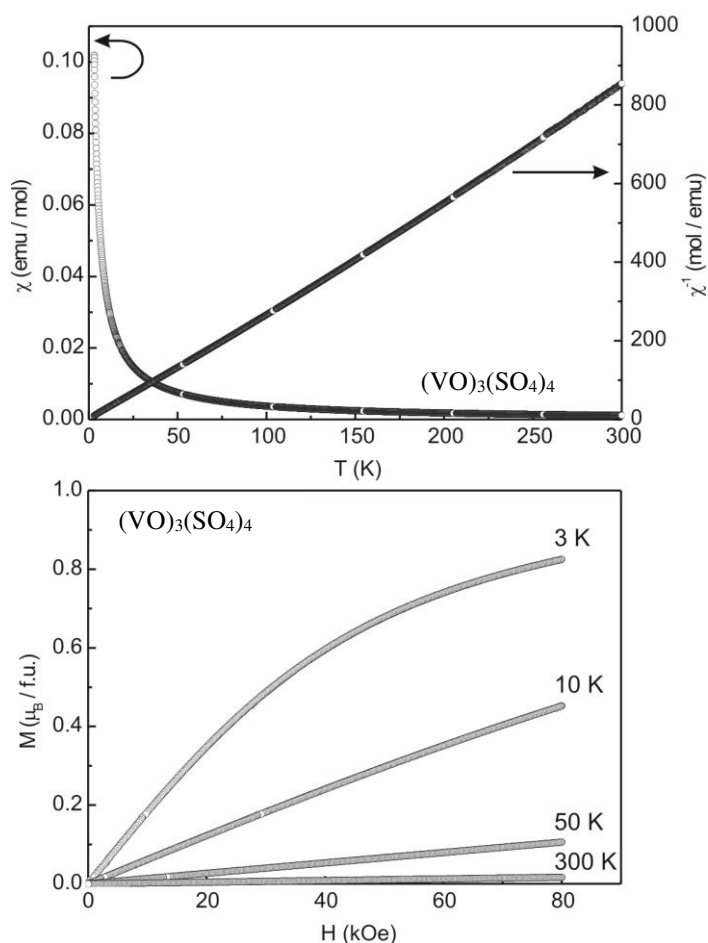


Abb. 1.5a: oberer Teil: Temperaturabhängigkeit der magnetischen Suszeptibilität (χ und χ^{-1} Daten) von $(VO)_3(SO_4)_4$ gemessen bei 10 kOe

unterer Teil: magnetische Isotherme von $(VO)_3(SO_4)_4$ gemessen bei 3, 10, 50 und 300 K gemessen bei 80 kOe

2. Das Tantal-Sulfat $\text{Ta}_2(\text{SO}_4)_5$

2.1 Allgemeines

Tantal gehört zur Gruppe der Refraktärmetalle. Diese Metalle weisen einen sehr hohen Schmelz- bzw. Siedepunkt auf. Refraktärmetalle sind auch dafür bekannt, dass sich auf deren Oberfläche eine dünne Oxidschicht ausbildet (Passivierung). Diese Oxidschicht zeichnet sich durch einen hohen Widerstand gegen jede Säure aus. Um diese Elemente in Verbindungen zu bringen, geht man daher oft vom Metall aus und nicht vom Oxid. Zum ersten mal wurde $\text{Ta}_2(\text{SO}_4)_5$ von *Hayek* et al. als körniges weißes Pulver beschrieben.^[31] $\text{Ta}_2(\text{SO}_4)_5$ wurde aus der Reaktion von TaCl_5 mit SO_3 , welches in einer gesättigten Lösung von SO_2Cl_2 vorlag, erhalten. Diese Synthesemethode ergab jedoch lediglich „klebrige“ Pulver, die sehr schwer aufzureinigen waren. Anschließend erfolgte eine Elementaranalyse zur Charakterisierung der erhaltenen Verbindung. *Goroshchenko* et al. erhielten erste Kristalle aus dem System Tantal(V)-oxid-Schwefel(VI)-oxid-Wasser jedoch ohne eine Kristallstrukturanalyse durchzuführen.^[32] Die erhaltenen Verbindungen wurden durch Pulverdiffraktogramme und Differentialthermoanalyse charakterisiert.

2.2 Synthese von $\text{Ta}_2(\text{SO}_4)_5$

In eine Schlenkampulle wurden 250 mg fein gepulvertes Tantal(V)-oxid eingewogen und ein großer Überschuss an Schwefel(VI)-oxid aufkondensiert. Anschließend wurde die Ampulle evakuiert und zugeschmolzen. Danach wurde sie in einem Röhrenofen innerhalb von 48 h auf 150 °C erhitzt, 150 h bei dieser Temperatur gehalten und innerhalb von 250 h auf Raumtemperatur abgekühlt. Es bildeten sich farblose Kristalle von $\text{Ta}_2(\text{SO}_4)_5$ (Abb. 2.2a). Zur Reinigung des erhaltenen Produkts wird die Ampulle umgestülpt und das noch flüssige SO_3 in den anderen Teil der Ampulle überführt, wo es in flüssigem Stickstoff erstarrt. Falls das überschüssige SO_3 schon erstarrt sein sollte und das Produkt bedeckt, muss es vorsichtig durch Wärmezufuhr verflüssigt werden. Anschließend wird weiter verfahren wie oben beschrieben.

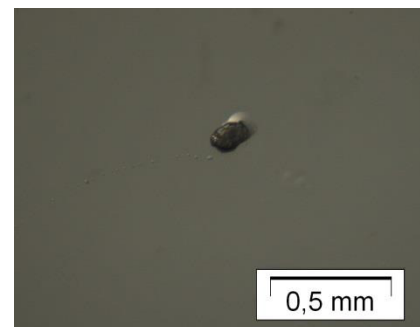


Abb. 2.2a: Lichtmikroskopische Aufnahme des farblosen Kristalls von $\text{Ta}_2(\text{SO}_4)_5$

2.3 Kristallstruktur von Ta₂(SO₄)₅

Ta₂(SO₄)₅ kristallisiert triklin in der Raumgruppe $P\bar{1}$ mit zwei Formeleinheiten pro Elementarzelle (Tab. 2.3). Weitere kristallographische Daten befinden sich in der Tab. 1.2A im Anhang.

Tab. 2.3: Kristallographische Daten von Ta₂(SO₄)₅

molare Masse / g·mol⁻¹	842,23
Raumgruppe	$P\bar{1}$ (Nr. 2)
Kristallsystem	triklin
Gitterkonstanten / Å	$a = 7,9812(2)$ $b = 8,6481(2)$ $c = 11,7662(3)$ $\alpha = 90,178(1)^\circ$ $\beta = 108,825(1)^\circ$ $\gamma = 111,737(1)^\circ$
Volumen / Å³	707,06(3)
Z	2

Jedes Ta(V)-Ion wird pentagonal-bipyramidal von sechs Sulfatgruppen koordiniert (Abb. 2.3a). Dabei koordinieren fünf Sulfat-Ionen einzähnig und eine Sulfat-Gruppe chelatisierend an jeweils ein Tantalatom. Es befinden sich pro Elementarzelle zwei kristallographisch unterscheidbare Tantal-Atome auf der allgemeinen Wyckoff-Lage $2i$ der Raumgruppe $P\bar{1}$. Die Bindungslängen liegen in einem Bereich von 2,012(3) – 2,058(3) Å für Ta-O_{eq} und zwischen 1,894(3) – 1,973(3) Å für Ta-O_{ax}. Am längsten ist die Ta-O-Bindung für die beiden Sauerstoffatome des chelatisierend koordinierenden Sulfat-Anions mit 2,104(3) Å (Abb. 2.3b).

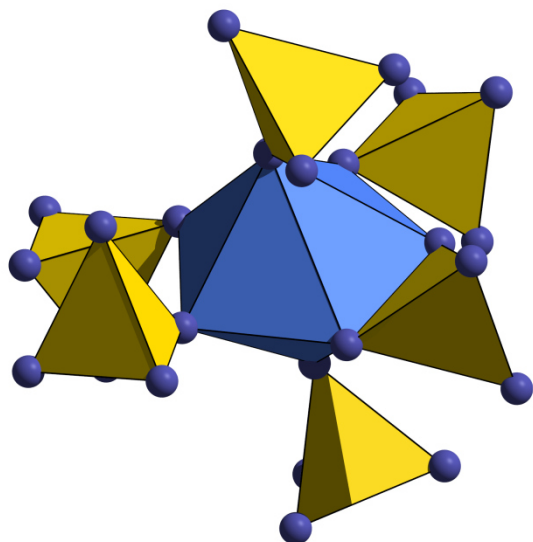


Abb. 2.3a: [TaO₇]-Polyeder mit koordinierenden Sulfat-Anionen

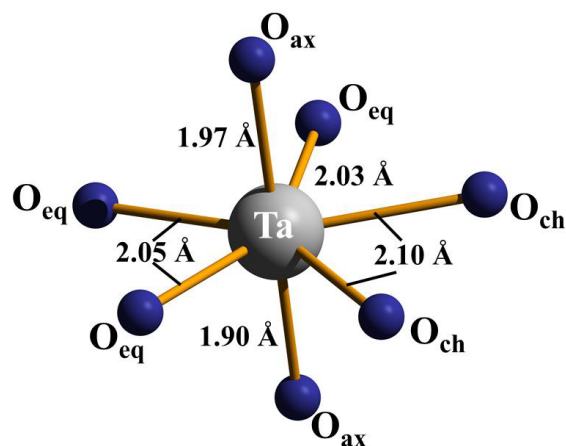


Abb. 2.3b: Ta-O-Bindungen im [TaO₇]-Polyeder

Die Winkel O_{ax}-Ta-O_{eq} liegen zwischen 88,3(1)° und 92,1(1)° und der Winkel O_{ax}-Ta-O_{ax} liegt bei rund 180°. Der kleinste Winkel liegt zwischen den beiden Sauerstoffatomen des chelatisierend koordinierenden Sulfat-Anions mit 65,0(1)°. Durch die Verknüpfung der [TaO₇]-Polyeder mit Sulfat-Gruppen wird eine 3D-Struktur ausgebildet (Abb. 2.3c). Die [TaO₇]-Polyeder bilden

„Tantalreiche“ Schichten mit den Sulfat-Anionen aus, welche über weitere Sulfat-Anionen untereinander verknüpft werden. Die Schichten wachsen in der (011)-Ebene (Abb. 2.3c). Die Abbildung 2.3d zeigt die Projektion die „Tantalreiche“ Schicht auf (100) (blaue Polyeder).

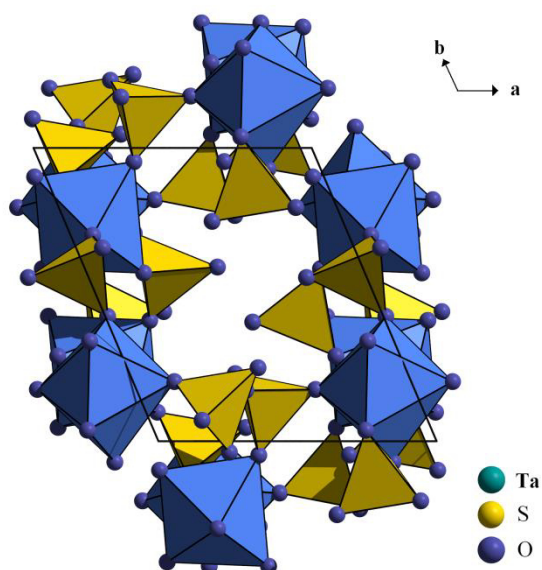


Abb. 2.3c: Projektion der Tantal- bzw. Sulfatreiche Schichten in $Ta_2(SO_4)_5$ auf (001)

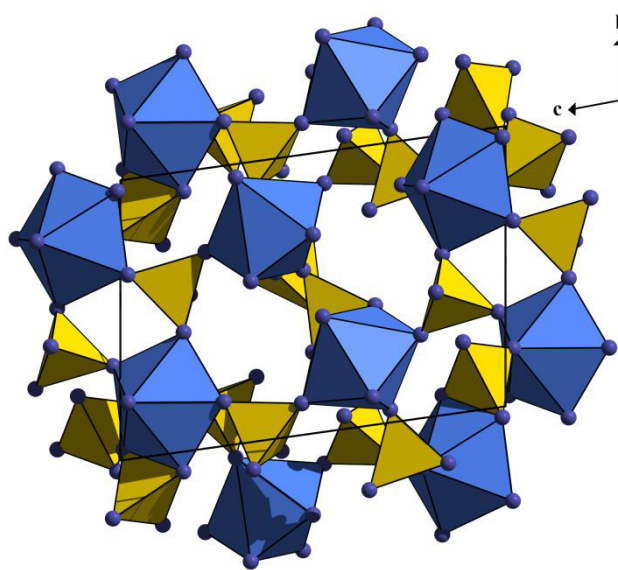


Abb. 2.3d: Projektion der Tantal- bzw. Sulfatreichen Schichten in $Ta_2(SO_4)_5$ auf (100)

2.4 Thermoanalyse von $Ta_2(SO_4)_5$

In einem Korundtiegel wurden 5 mg von $Ta_2(SO_4)_5$ eingewogen und mit $10\text{ °C}\cdot\text{min}^{-1}$ im Stickstoffstrom auf 1050 °C erhitzt. Wie in Abbildung 2.4a zu sehen ist, zersetzt sich die Verbindung endotherm in zwei Stufen. Die Zersetzung beginnt bei 180 °C und ist bei 860 °C abgeschlossen. Der Gesamtmassenverlust beträgt 48% (berechnet 46%). In der erste Stufe von $180\text{--}440\text{ °C}$ mit einem Massenverlust von 19% werden formal zwei Moleküle SO_3 abgegeben ($\Delta m = 19\%$) und es bildet sich vermutlich $(TaO)_2(SO_4)_3$. In der anschließenden zweiten Stufe von $460\text{--}860\text{ °C}$ wird ein Massenverlust von 27% beobachtet. Hierbei wurden wahrscheinlich die verbliebenen drei SO_3 -Moleküle in einem Schritt abgegeben und es entsteht Ta_2O_5 , welches anhand eines Pulverdiffraktogramms nachgewiesen werden konnte (Abb. 2.4b).^[33]

Tab. 2.4: Daten zum thermischen Abbau von $Ta_2(SO_4)_5$

Stufe	$T_{\text{Beginn}} / \text{°C}$	$T_{\text{Ende}} / \text{°C}$	$T_{\text{max}} / \text{°C}$	berechneter Massenverlust	gemessener Massenverlust
I	180	440	260	19%	19%
II	460	860	620, 720	29%	27%
Σ				48%	46%

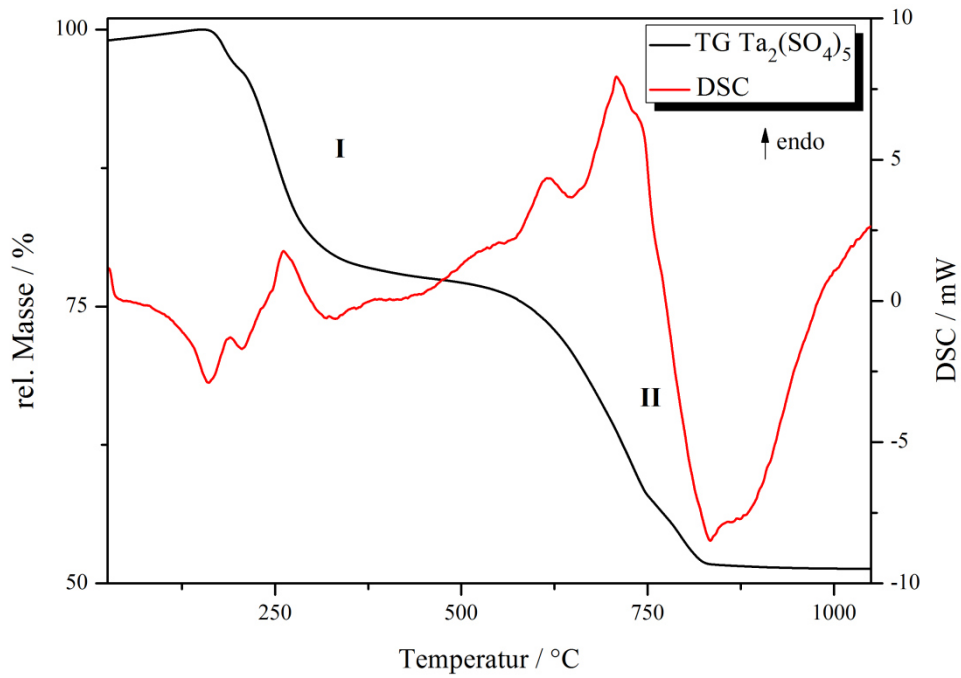


Abb. 2.4a: DSC/TG-Diagramm von $\text{Ta}_2(\text{SO}_4)_5$

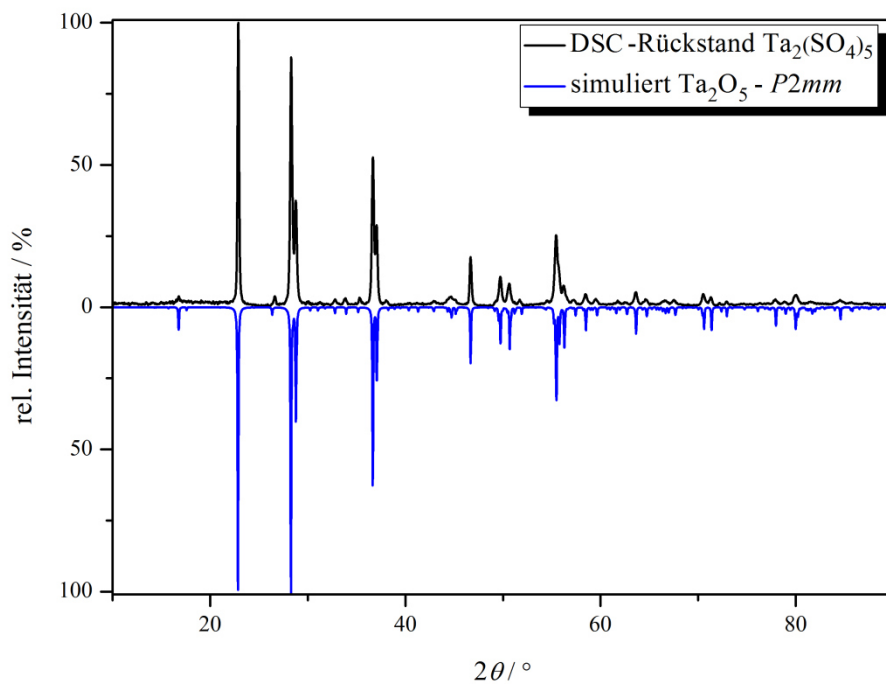


Abb. 2.4b: Pulverdiffraktogramm des DSC-Rückstands der thermischen Zersetzung von $\text{Ta}_2(\text{SO}_4)_5$ im Vergleich mit dem simulierten Diffraktogramm von Ta_2O_5 ^[33]

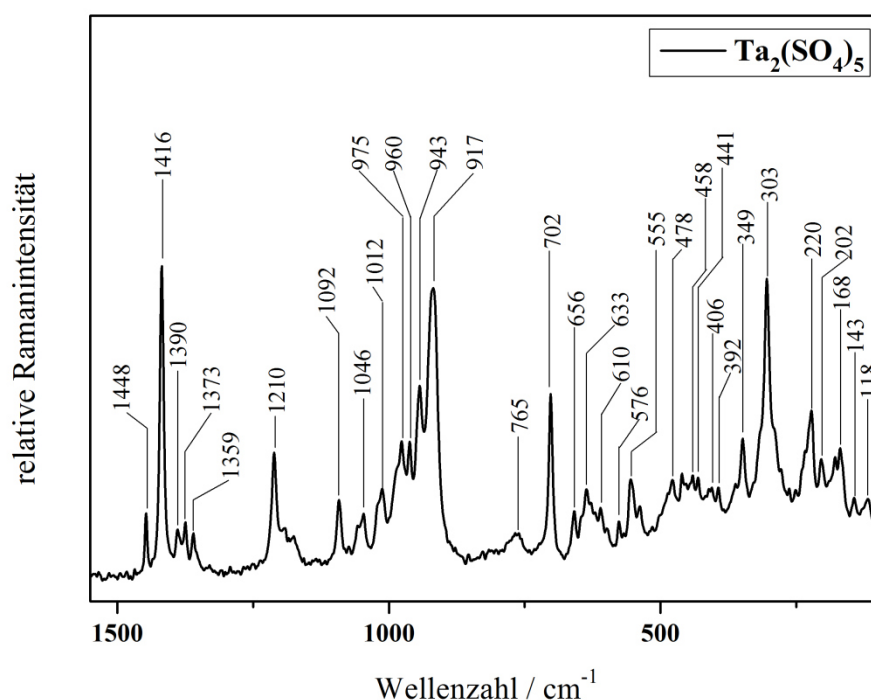
2.5 Raman-Spektrum von $\text{Ta}_2(\text{SO}_4)_5$

Das Raman-Spektrum wurde von $100\text{-}1500\text{ cm}^{-1}$ bei Normaldruck und Raumtemperatur auf dem Spektrometer FRA106 (Bruker) aufgenommen (Abb. 2.5a). Aufgrund der T_d Symmetrie im idealen freien Sulfat-Anion können vier interne Schwingungen angenommen werden.^[34] In $\text{Ta}_2(\text{SO}_4)_5$ liegen

die Schwefelatome der fünf kristallographisch unterscheidbaren Sulfat-Anionen auf der allgemeinen Punktlage $2i$ und jedes Sulfat-Ion besitzt somit eine C_1 -Symmetrie. Daraus ergeben sich für jedes Sulfat-Ion neun Normalschwingungen. Aufgrund der Anzahl unterschiedlicher Sulfat-Anionen ist das erhaltene Spektrum sehr komplex und die Banden in der Tab. 2.5 sind zusammengefasst aufgelistet. Alle Schwingungsarten sind Raman-aktiv. Bei ν_1 handelt es sich um die symmetrische Streckschwingung, ν_2 und ν_4 korrespondieren mit der Gerüstschwingung und bei ν_3 handelt es sich um die antisymmetrische Streckschwingung. Bei den Lagen der Banden spielt das Kation eine große Rolle. Die Intensitäten im Bereich von $118 - 576 \text{ cm}^{-1}$ sind der Schwingungen ν_4 und ν_2 vom Tantal-Kation zu den Sulfat-Anionen zuzuschreiben. Normalerweise sollten hier fünf Banden zu erkennen sein, aber aufgrund der verschiedenen Bindungsmodi der Sulfat-Ionen und damit einhergehendem Symmetrieabstieg spalten sich die Banden auf, die Bande für ν_4 und ν_2 verschieben sich und fallen übereinander. Bei den Intensitäten im Bereich von $917 - 1092 \text{ cm}^{-1}$ handelt es sich um ν_1 , die symmetrische Streckschwingung des Sulfates mit dem starken Signal bei 917 cm^{-1} . Bei den Intensitäten von $610 - 656$ und 702 cm^{-1} handelt es sich um die typische Ta-O-Schwingung, welche für den Bereich eines doppelt gebundenen Sauerstoffatom (TaO) steht.^[35,36] In dem Bereich $1210 - 1448 \text{ cm}^{-1}$ handelt es sich um ν_3 , die asymmetrische Valenzschwingung des Sulfat-Anions.

Tab. 2.5: Raman-Banden (cm^{-1}) und ihre Zuordnung von $\text{Ta}_2(\text{SO}_4)_5$

Schwingung	Raman-Bande / cm^{-1}
ν_1 (S-O)	917 - 1092
ν_2, ν_4 (Ta-O)	118 - 576
ν_3 (S-O)	1210 - 1448

Abb. 2.5a: Raman-Spektrum von $\text{Ta}_2(\text{SO}_4)_5$ im Bereich $100-1550 \text{ cm}^{-1}$

3. Das Zinn(IV)-sulfat $\text{Sn}(\text{SO}_4)_2$

3.1 Allgemeines

Zinnsulfate wurden weitgehend untersucht, unabhängig von der Oxidationsstufe oder der Zusammensetzung. Hier sind vor allem die Arbeiten von *Kjekshus* zu nennen, welcher die Synthese und Charakterisierung von Zinnsulfaten und Zinnoxidsulfaten vorantrieb.^[37] Ihm und seinen Mitarbeitern ist es zwar gelungen, die Verbindung $\text{Sn}(\text{SO}_4)_2$ zu synthetisieren und zu charakterisieren, ohne jedoch ihre Struktur aufzuklären. Gemäß den Aussagen von Pulveruntersuchungen konnten sie eine monokline sowie eine orthorhombische Modifikation aus konzentrierter Schwefelsäure bei 230 - 300 °C darstellen. Die erste Modifikation wurde zwischen in einem Temperaturintervall von 20 bis 450 °C gefunden, während die zweite Modifikation erst über 500 °C kristallisiert.

3.2 Synthese von $\text{Sn}(\text{SO}_4)_2$

In eine Duranglasampulle wurden 100 mg Zinn(II)-sulfat und 2 ml Oleum gefüllt, diese anschließend evakuiert und zugeschmolzen. Die Ampulle wurde innerhalb von 72 h auf 300 °C erhitzt, 72 h bei dieser Temperatur gehalten und innerhalb von 160 h auf Raumtemperatur abgekühlt. Die Synthese von $\text{Sn}(\text{SO}_4)_2$ kann auch mit elementarem Zinn und Schwefelsäure begonnen werden, um erst Zinn(II)-sulfat zu erhalten. Der Syntheseweg ist jedoch aufwendiger und bietet ein weniger reines Produkt. Nach der Umsetzung bilden sich farblose Blöcke von $\text{Sn}(\text{SO}_4)_2$ (Abb. 3.2a).

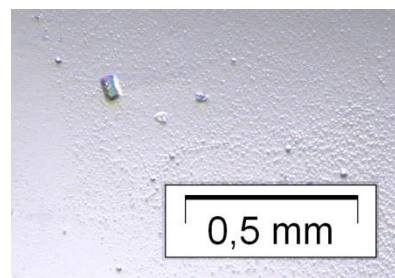


Abb. 3.2a: Lichtmikroskopische Aufnahme des farblosen Blocks von $\text{Sn}(\text{SO}_4)_2$

3.3 Kristallstruktur

$\text{Sn}(\text{SO}_4)_2$ kristallisiert im tetragonalen Kristallsystem in der Raumgruppe $P4_2nm$ mit zwei Formeleinheiten pro Elementarzelle (Tab. 3.3). Weitere kristallographische Daten befinden sich in der Tab. 1.2A im Anhang.

Tab. 3.3: Kristallographische Daten von $\text{Sn}(\text{SO}_4)_2$

molare Masse / $\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$	310,84
Raumgruppe	$P4_2nm$ (Nr. 102)
Kristallsystem	tetragonal
Gitterkonstanten / Å	$a = 7,5385(2)$ $c = 5,0329(2)$
Volumen / Å³	286,02(2)
Z	2

In der Kristallstruktur liegt ein kristallographisch unterscheidbares Zinnatom auf der speziellen *Wyckoff*-Lage *2a* der Raumgruppe $P4_2nm$. Es wird von sechs dreizählig verbrückenden Sulfat-Anionen in Form eines verzerrten $[\text{SnO}_6]$ -Oktaeders koordiniert (Abb. 3.3a). Für die Sn-O-Bindungen wurden Werte von 1,994(9) bis 2,033(7) Å gefunden. Diese liegen im Bereich der Befunde für das vergleichbare $\text{Sn}(\text{P}_2\text{O}_7)$ (2,04(±0,02) Å).^[38] Die S-O-Bindungen im Sulfat-Anion liegen für das unkoordinierte Sauerstoffatom bei 1,396(9) Å und für die koordinierenden Sauerstoff-Atome im Bereich von 1,481(8) bis 1,522(9) Å. Jedes Sulfat-Anion koordiniert einzählig verbrückend an drei $[\text{SnO}_6]$ -Oktaeder, wodurch

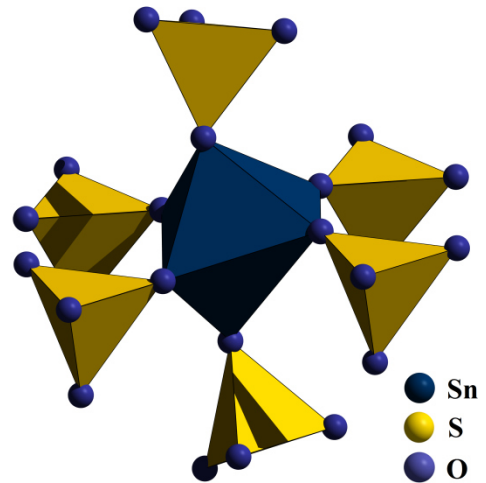


Abb. 3.3a: $[\text{SnO}_6]$ -Oktaeder mit einzählig koordinierenden Sulfat-Anionen in $\text{Sn}(\text{SO}_4)_2$

eine dreidimensionale Struktur ausgebildet wird (Abb. 3.3b). Die $[\text{SnO}_6]$ -Oktaeder sind umgeben von Sulfat-Anionen, die wiederum an die nächsten drei $[\text{SnO}_6]$ -Oktaeder koordinieren (Abb. 3.3c), gemäß der Niggli-Formel ${}^3_{}[\text{Sn}(\text{SO}_4)_{6/3}]$. Betrachtet man die Anordnung des Mittelpunktes der Sulfat-Tetraeder (also den Schwefel) zu den Zinn-Kationen, so lässt sich feststellen, dass sie *isopuntal* zu TiO_2 und SnO_2 sind, die ebenfalls gemäß ${}^3_{}[\text{M}(\text{O})_{6/3}]$ (M = Ti oder Sn) zu beschreiben sind.

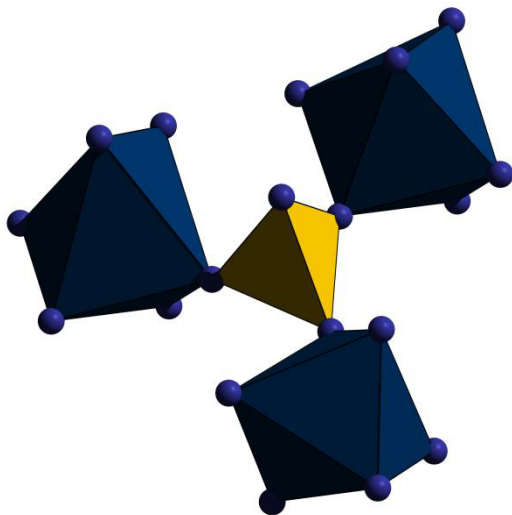


Abb. 3.3b: Koordination des Sulfat-Anions in $\text{Sn}(\text{SO}_4)_2$

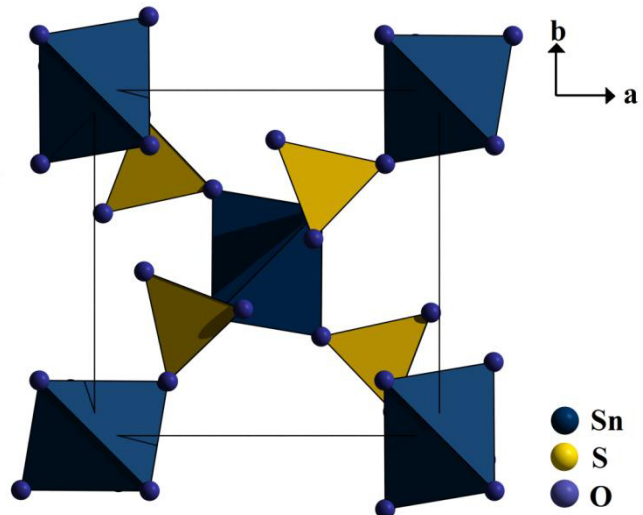


Abb. 3.3c: Projektion der Elementarzelle von $\text{Sn}(\text{SO}_4)_2$ auf (001)

In der Kristallstruktur von $\text{Sn}(\text{SO}_4)_2$ liegt eine statistische Fehlordnung der Sulfat-Anionen mit gleicher Besetzungswahrscheinlichkeit jedes Sulfat-Anions vor. Aufgrund der dreizählig verbrückenden Koordination des Sulfat-Anions kann es sich in zwei Orientierungen anordnen (Abb. 3.3d). Das Sauerstoff-Atom, welches sich beide Sulfat-Anionen teilt, koordiniert an das nächste Zinnatom. Die Orientierung 1 (orange Bindungen) und die Orientierung 2 (rote Bindungen) sind in Abb. 3.3d dargestellt. Aufgrund der Fehlordnung wird auf eine Betrachtung der Bindungswinkel verzichtet. Es wurden keine Hinweise auf eine Überstruktur beobachtet, trotzdem könnte die Raumgruppe noch falsch sein. Es wurden nach mehrmaliger Überprüfung keine Symmetrieelemente übersehen. Die Fehlordnung konnte mit Hilfe eines Symmetrieabstiegs nicht aufgelöst werden.

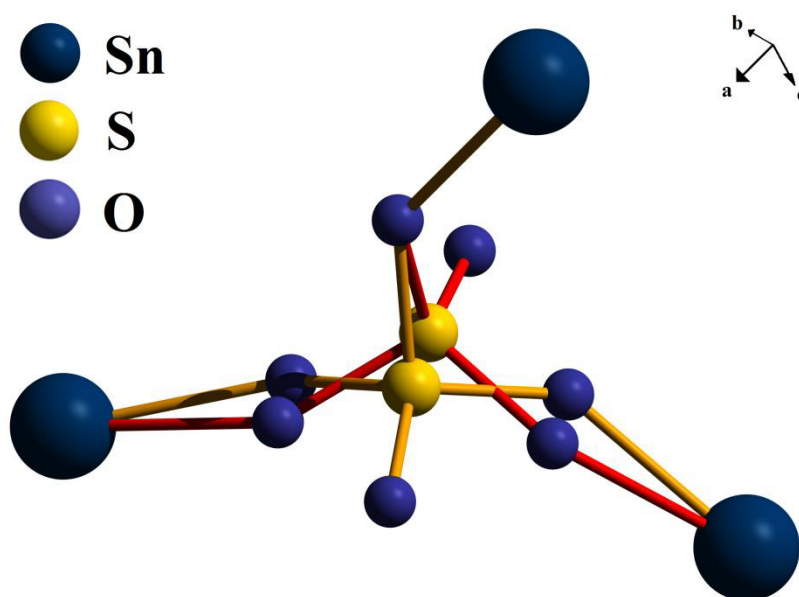


Abb. 3.3d: Fehlordnung des Sulfat-Anions in $\text{Sn}(\text{SO}_4)_2$ mit Orientierung I (orange Bindungen) und Orientierung II (rote Bindungen)

3.4 Thermoanalyse von $\text{Sn}(\text{SO}_4)_2$

In einen Korundtiegel wurden 9,5 mg von $\text{Sn}(\text{SO}_4)_2$ eingewogen und im Stickstoffstrom mit $10\text{ }^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ auf $1000\text{ }^\circ\text{C}$ aufgeheizt. Die Verbindung zersetzt sich ab $\sim 250\text{ }^\circ\text{C}$ in drei ineinander übergehenden Stufen Ia-Ic (Abb. 3.4a). Aufgrund der schlechten Auflösung der einzelnen Stufen wurden die drei Stufen als eine Abbaustufe betrachtet. Bei diesem Schritt wird die Masse von zwei Molekülen SO_3 abgegeben. Der gemessene Massenverlust mit 52% stimmt perfekt mit dem berechneten Massenverlust überein. Das Diffraktogramm des Rückstandes zeigt eine sehr gute Übereinstimmung mit dem simulierten Diffraktogramm von SnO_2 (Abb. 3.4b).^[39] Die von *Kjekshus* bestimmten Werte von $T_{\text{Beginn}} = 610\text{ }^\circ\text{C}$ und T_{max} von $\sim 680\text{ }^\circ\text{C}$ konnten verifiziert werden.

Tab. 3.4: Daten zum thermischen Abbau von $\text{Sn}(\text{SO}_4)_2$

Stufe	$T_{\text{Beginn}} / ^\circ\text{C}$	$T_{\text{Ende}} / ^\circ\text{C}$	$T_{\text{max}} / ^\circ\text{C}$	berechneter Massenverlust	gemessener Massenverlust	Abgabe
I	610	710	680	52%	52%	- 2 SO_3
Σ				52%	52%	

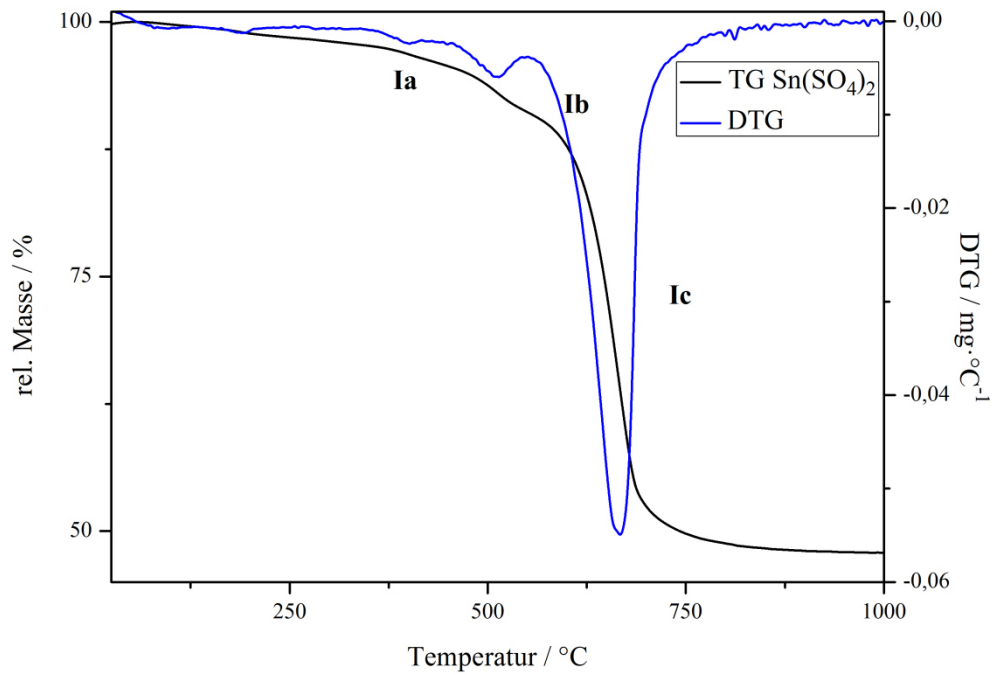


Abb. 3.4a: DTG/TG-Diagramm von $\text{Sn}(\text{SO}_4)_2$

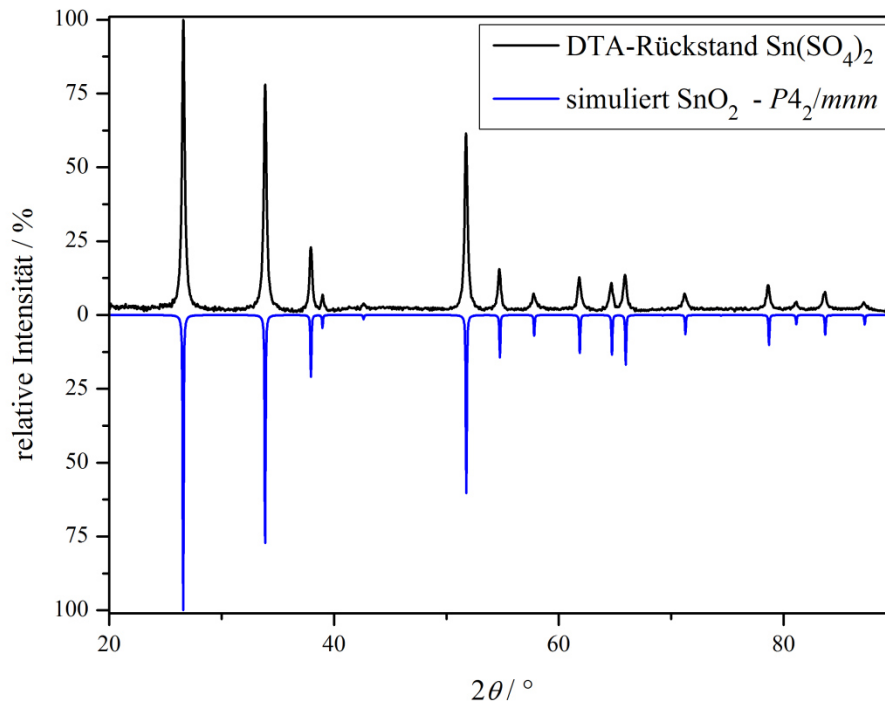


Abb. 3.4b: Pulverdiffraktogramm des Rückstands der thermischen Zersetzung von $\text{Sn}(\text{SO}_4)_2$ im Vergleich mit dem simulierten Diffraktogramm von SnO_2 [39]

3.5 Infrarot-Spektroskopie von $\text{Sn}(\text{SO}_4)_2$

Das Infrarotspektrum von $\text{Sn}(\text{SO}_4)_2$ wurde mit Hilfe des Platinum ATR, Tensor 27 von Bruker gemessen und zeigt, dass sich keine O-H-Schwingungen finden lassen, welche auf z.B. Hydrogensulfat zurückzuführen wären, was somit eine eventuell niedrigere Oxidationsstufe des Zinns bedeuten würde. Der typische Bereich für O-H-Schwingungen liegt bei $3600\text{-}3200\text{ cm}^{-1}$. Es scheint eine verbreiterte Bande vorhanden zu sein, doch ist die Intensität zu gering für ein Signal, welches typisch für Wasser wäre. Daraus kann auf eine wasserfreie bzw. O-H freie Verbindung geschlossen werden. Die intensivsten Signale befinden sich bei folgenden Wellenzahlen 595 (s, br) ; 900 (s, br) ; 1132 (sch) ; 1342 (m) ; 1373 (sch) ; 1640 (sch) und $2360\text{ cm}^{-1}\text{ (sch)}$ (s = stark; m = medium; sch = schwach und b = breit). Das Schwefelatom der Sulfat-Gruppe liegt auf der allgemeinen Punktlage 8d. Das Sulfat-Ion besitzt demnach C_1 -Symmetrie und die neun Normalschwingungen des idealen Sulfat-Ions mit seiner T_d -Symmetrie werden aufgespalten. Dabei werden ν_3 und ν_4 in drei Schwingungen aufgespalten. Diese beiden Signale sind sehr breit und stark und deswegen sind die einzelnen Signale schlecht voneinander separiert. Die Schwingung ν_1 fällt mit in das breite Signal bei 900 cm^{-1} , während ν_2 außerhalb des Messbereichs liegt. Aufgrund der komplexen Aufspaltung der Schwingungen und Überlappung wird auf eine weitere Zuordnung hier verzichtet.

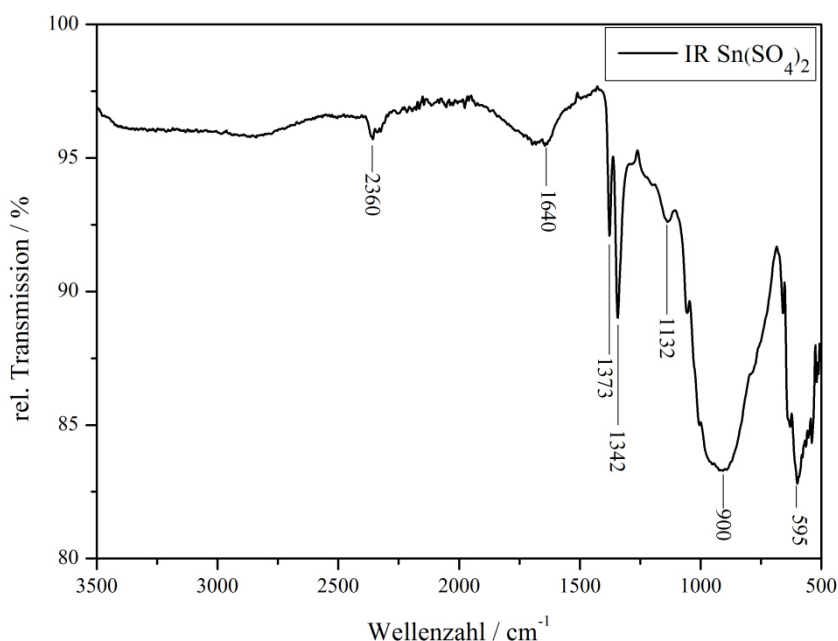


Abb. 3.5.1a: IR-Spektrum von $\text{Sn}(\text{SO}_4)_2$ im Bereich von $500\text{-}3500\text{ cm}^{-1}$

B. Methansulfonate

4. Methansulfonate der Gruppe V-VII

4.1 Allgemeines

Die Methansulfonsäure ist ein Derivat der Schwefelsäure und eine einprotonige Säure, die etwas schwächer und weniger oxidierend wirkt als die reine Schwefelsäure. Damit ist diese geeignet, um niedrige Oxidationsstufen zu stabilisieren. Das Molekül besteht aus einer Methylgruppe und einer Sulfonsäuregruppe. Eine Sulfonsäuregruppe besitzt im Vergleich zu einem Sulfat nur drei Koordinationsstellen, aber immer noch eine Koordinationsstelle mehr als eine vergleichbare Carbonsäure. Die Salze der Methansulfonsäure werden Methansulfonate genannt und sind einfach zu handhaben, da sie luftbeständig und stabil gegen Oxidationsmittel sind. Außerdem sind die Methansulfonate gut in Wasser löslich und werden daher in der Industrie gerne als Ausgangsverbindung für galvanische Bäder verwendet. Ein Vorteil der Methansulfonate gegenüber den Sulfaten ist die reduzierende Wirkung auf Metalle beim thermischen Abbau in einer Stickstoffatmosphäre. Dieses konnte von *Wickleder* et al. an einigen hochvalenten Metallen der Übergangsmetalle gezeigt werden.^[5]

4.2.1 Synthese von $\text{VO}(\text{CH}_3\text{SO}_3)_2$

In eine Duranglasampulle wurden 250 mg Vanadium(V)-oxid und 2,5 ml konzentrierter Methansulfonsäure gefüllt. Anschließend wurde die Ampulle evakuiert und abgeschmolzen. Danach wurde sie innerhalb von 20 h auf 140 °C erhitzt, 48 h bei dieser Temperatur gehalten und innerhalb von 152 h auf Raumtemperatur abgekühlt. Nach der Reaktion bildeten sich grünblaue Plättchen von $\text{VO}(\text{CH}_3\text{SO}_3)_2$ (Abb. 4.2.1).

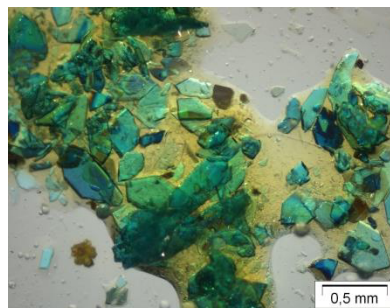


Abb. 4.2.1: Lichtmikroskopische Aufnahme der grünblauen Plättchen von $\text{VO}(\text{CH}_3\text{SO}_3)_2$

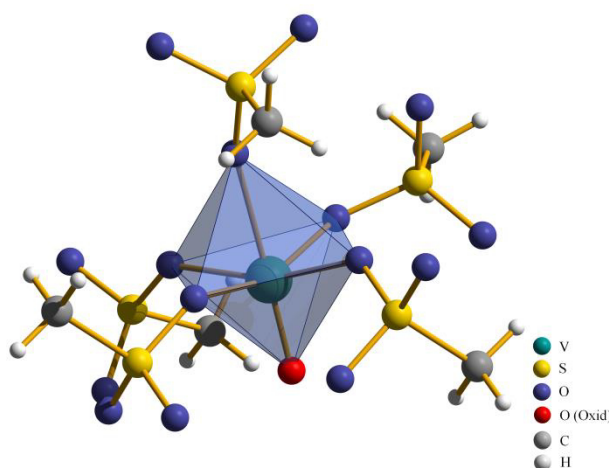
4.3.1 Kristallstruktur von $\text{VO}(\text{CH}_3\text{SO}_3)_2$

$\text{VO}(\text{CH}_3\text{SO}_3)_2$ kristallisiert im monoklinen Kristallsystem in der Raumgruppe $P2_1/c$ mit vier Formeleinheiten pro Elementarzelle. Weitere kristallographische Daten befinden sich in der Tabelle 1.1B im Anhang.

Tab. 4.3.1: Kristallographische Daten von $\text{VO}(\text{CH}_3\text{SO}_3)_2$ ^[5]

molare Masse / $\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$	257,25
Raumgruppe	$P2_1/c$ (Nr. 14)
Kristallsystem	monoklin
Gitterkonstanten / Å	$a = 11,365(1)$ $b = 8,699(1)$ $c = 9,155(1)$ $\beta = 113,67(1)^\circ$
Volumen / Å^3	829,0(2)
Z	4

In der Struktur von $\text{VO}(\text{CH}_3\text{SO}_3)_2$ befindet sich das Vanadiumatom auf der allgemeinen Wyckoff-Lage $4e$ der Raumgruppe $P2_1/c$ und wird von drei dreizählig verbrückenden Methansulfonat-Anionen, zwei zweizählig verbrückenden Methansulfonat-Anionen und einem Oxid-Liganden oktaedrisch koordiniert (Abb. 4.3.1a). Dieses Koordinationsschema wird durch die Niggli-Formel ${}^2\left[\text{VO}_{1/1}(\text{CH}_3\text{SO}_3)_{3/3}(\text{CH}_3\text{SO}_3)_{2/2}\right]$ widergespiegelt. Die $[\text{VO}_6]$ -Oktaeder und

Abb. 4.3.1a: $[\text{VO}_6]$ -Oktaeder mit koordinierenden Methansulfonat-Anionen in $\text{VO}(\text{CH}_3\text{SO}_3)_2$

Methansulfonat-Anionen bilden Schichten mit Wachstum in der (011)-Ebene (Abb. 4.3.1c). Das Grundmotiv in der Struktur ist ein Dreiring (Abb. 4.3.1b). Dieses Dreiringmotiv wird aus vier Methansulfonat-Anionen und vier $[\text{VO}_6]$ -Oktaedern gebildet, welche drei aneinander kondensierte Ringe bilden. Der $\text{V}-\text{O}_{\text{Oxid}}$ -Abstand beträgt $1,585(4) \text{ Å}$ und liegt damit im Bereich einer $\text{V}-\text{O}$ -Dreifachbindung. Dieser Abstand ist $0,03 \text{ Å}$ länger als der $\text{V}=\text{O}$ -Abstand in $\text{V}_2\text{O}_3(\text{SO}_4)_2$ mit $1,567(6) \text{ Å}$, wobei es sich bei letzteren auch um eine $\text{V}(\text{V})$ -Verbindung handelt.^[22] Der Vergleich mit dem $\text{V}-\text{O}$ -Abstand aus dem Vanadyl(IV)-sulfat ist nicht angebracht, da es sich in dieser Verbindung um ein Brückensauerstoff-Atom zwischen zwei Vanadium-Ionen ($\text{V}-\text{O}-\text{V}$) handelt. Bei den $\text{V}-\text{O}_{\text{eq}}$ -Bindungen wurden Werte von $2,019(4)$ bis $2,040(4) \text{ Å}$ gefunden und für die $\text{V}-\text{O}_{\text{ax}}$ -Bindung wurde ein Wert von $2,230(4) \text{ Å}$ bestimmt. Dieses deckt sich mit Werten für $\text{V}-\text{O}_{\text{eq}}$ -Bindungen von $2,017(6)$ bis $2,151(6) \text{ Å}$ und $\text{V}-\text{O}_{\text{ax}}$ -Bindung $2,235(7) \text{ Å}$ in $(\text{VO})_4(\text{SO}_4)_5$ (Abschnitt 1.3.1).

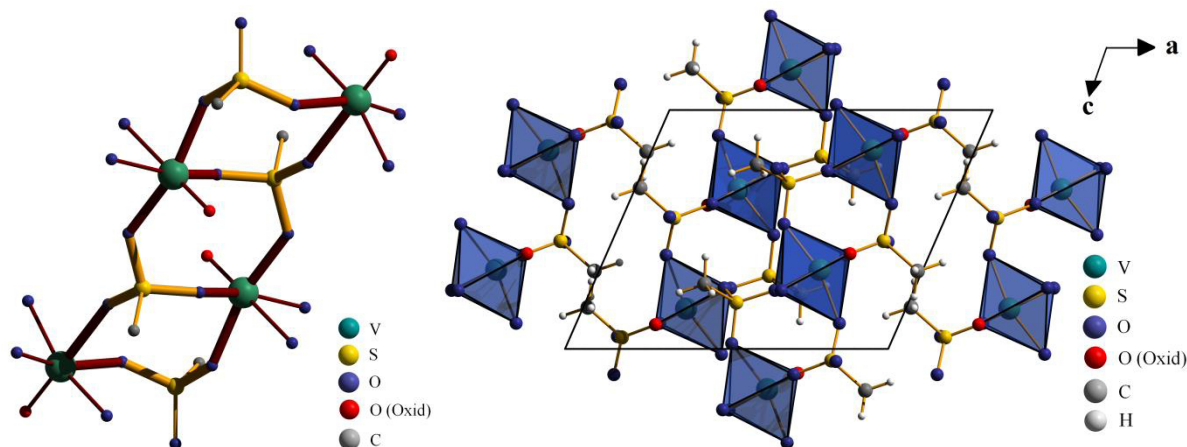


Abb. 4.3.1b: Dreiring-Grundmotiv in $\text{VO}(\text{CH}_3\text{SO}_3)_2$ Abb. 4.3.1c: Projektion der Struktur von $\text{VO}(\text{CH}_3\text{SO}_3)_2$ auf (010)

4.4.1. Thermoanalyse von $\text{VO}(\text{CH}_3\text{SO}_3)_2$

In einen Korundtiegel wurden 13,9 mg von $\text{VO}(\text{CH}_3\text{SO}_3)_2$ eingewogen und im Stickstoffstrom mit $10\text{ }^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ auf $1050\text{ }^\circ\text{C}$ aufgeheizt. Das Aufreinigen durch waschen mit Lösungsmittel des entstandenen Produkts von Reaktionsmedien konnte in diesem Fall nicht durchgeführt werden, da es sich sonst zersetzen würde (Reduktion des Vanadium IV). Die erste Stufe mit einem Massenverlust von 35% mit $T_{\text{max}} = 260\text{ }^\circ\text{C}$ entspricht der Abgabe von anhaftender Säure. Deswegen wurde diese Stufe für die weitere Berechnung der einzelnen Zersetzungsprodukte vernachlässigt. Die Verbindung zersetzt sich ab $415\text{ }^\circ\text{C}$ bis $470\text{ }^\circ\text{C}$ in einer endothermen Stufe (Abb. 4.4.1a) unter der Abgabe von zwei Äquivalenten Methansulfonat pro Formeleinheit. Der Gesamtmassenverlust beträgt 70% und stimmt mit dem berechneten Wert überein. Der Zersetzungsrückstand wurde pulverdiffraktometrisch als V_4O_7 (Abb. 4.4.1b) identifiziert.^[40]

Tab. 4.4.1: Daten zum thermischen Abbau von $\text{VO}(\text{CH}_3\text{SO}_3)_2$

Stufe	$T_{\text{Beginn}} / ^\circ\text{C}$	$T_{\text{Ende}} / ^\circ\text{C}$	$T_{\text{max}} / ^\circ\text{C}$	berechneter Massenverlust	gemessener Massenverlust
I	80	270	260		35%
II	415	470	450		45%
II	415	470	450	69%	70%
Σ				69%	70%

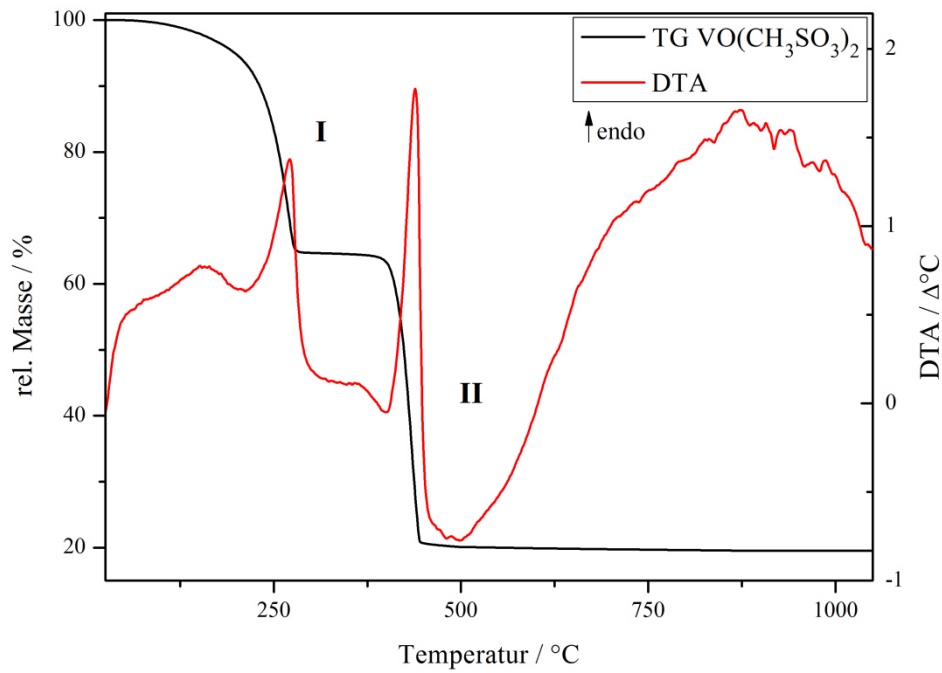


Abb. 4.4.1a: DTA/TG-Diagramm von $\text{VO}(\text{CH}_3\text{SO}_3)_2$

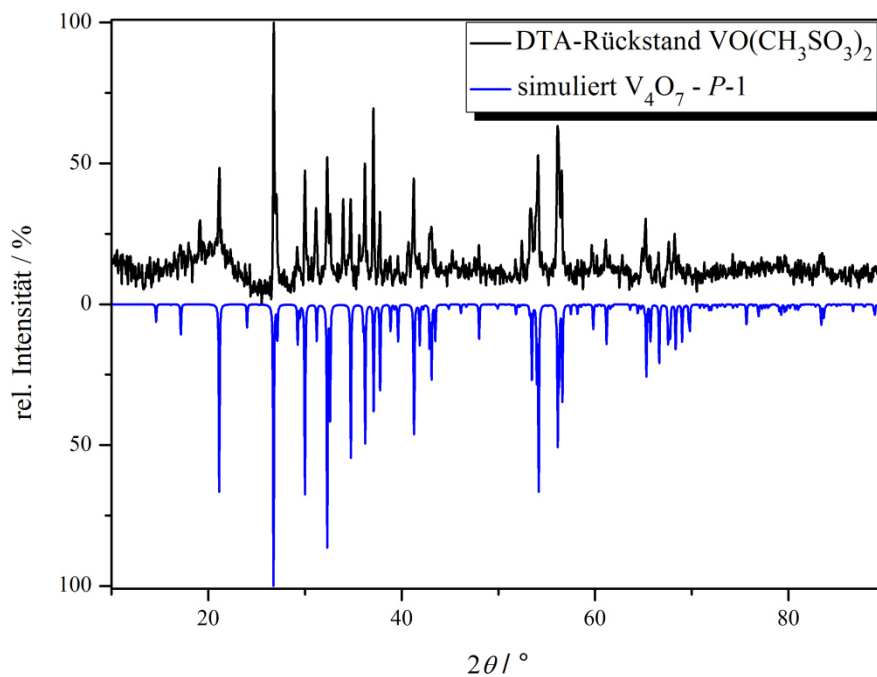


Abb. 4.4.1b: Pulverdiffraktogramm des DTA-Rückstandes der thermischen Zersetzung von $\text{VO}(\text{CH}_3\text{SO}_3)_2$ im Vergleich mit dem simulierten Diffraktogramm von V_4O_7 ^[40]

4.2.2 Synthese von $\text{Mn}(\text{CH}_3\text{SO}_3)_2$

In eine Duranglasampulle wurden 250 mg Mangan(III)-acetat und 1,25 ml reine Methansulfonsäure gefüllt, anschließend wurde sie evakuiert und abgeschmolzen. Innerhalb von 48 h wurde sie auf 140 °C erhitzt, 48 h bei dieser Temperatur gehalten und innerhalb von 144 h auf Raumtemperatur abgekühlt. Dabei bildeten sich farblose Blöcke von $\text{Mn}(\text{CH}_3\text{SO}_3)_2$ (Abb. 4.2.2).

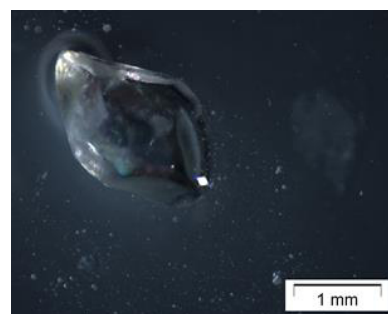


Abb. 4.2.2: Lichtmikroskopische Aufnahme des farblosen Blocks von $\text{Mn}(\text{CH}_3\text{SO}_3)_2$

4.3.2 Kristallstruktur von $\text{Mn}(\text{CH}_3\text{SO}_3)_2$

$\text{Mn}(\text{CH}_3\text{SO}_3)_2$ kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe $C2/c$ mit vier Formeleinheiten pro Elementarzelle. Weitere kristallographische Daten befinden sich in der Tabelle 1.1B im Anhang.

Tab. 4.3.2: Kristallographische Daten von $\text{Mn}(\text{CH}_3\text{SO}_3)_2$

molare Masse / $\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$	245,25
Raumgruppe	$C2/c$ (Nr. 15)
Kristallsystem	monoklin
Gitterkonstanten / Å	$a = 9,947(1)$ $b = 8,881(1)$ $c = 9,613(1)$ $\beta = 118,25(1)^\circ$
Volumen / Å³	748,0(2)
Z	4

In der Struktur befindet sich jeweils ein kristallographisch unterscheidbares Manganatom auf der speziellen *Wyckoff*-Lage $4e$ der Raumgruppe $C2/c$. Jedes Manganatom wird von sechs Methansulfonat-Anionen zu einem $[\text{MnO}_6]$ -Oktaeder koordiniert (Abb. 4.3.2a). Das Methansulfonat-Anion koordiniert dreizählig verbrückend an drei Metallkationen, was die Niggli-Formel ${}^3_{\infty}[\text{Mn}(\text{CH}_3\text{SO}_3)_{6/3}]$ widerspiegelt (Abb. 4.2.3b). Für die Mn-O-Bindungslängen konnten Werte von 2,159(2) bis 2,185(2) Å gefunden werden, die im Bereich der Werte für Mangan(II)-sulfat mit 2,14-2,25 Å liegen.^[41] Alle weiteren Bindungen liegen im literaturbekannten Bereich für Methansulfonate.^[5] Die Verbindung bildet Strukturen mit Wachstum in alle drei Raumrichtungen aus, indem die $[\text{MnO}_6]$ -Oktaeder über Methansulfonat-Anionen zu

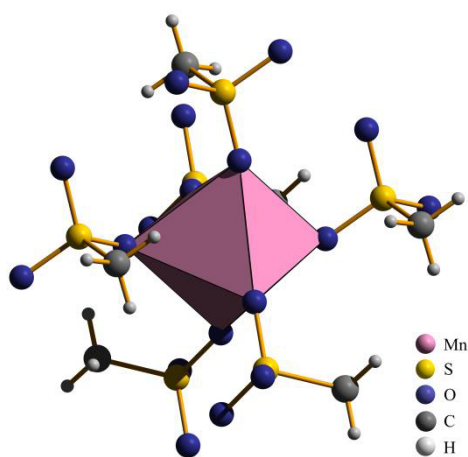


Abb. 4.3.2a: $[\text{MnO}_6]$ -Oktaeder mit koordinierenden Methansulfonat-Anionen in $\text{Mn}(\text{CH}_3\text{SO}_3)_2$

Schichten in Richtung [001] verknüpft werden. Diese werden weiter über Methansulfonat-Anionen miteinander verknüpft (Abb. 4.3.2c).

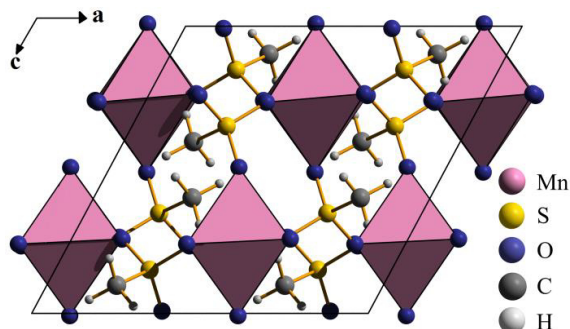


Abb. 4.2.3b: Projektion der Struktur von $\text{Mn}(\text{CH}_3\text{SO}_3)_2$ auf (010)

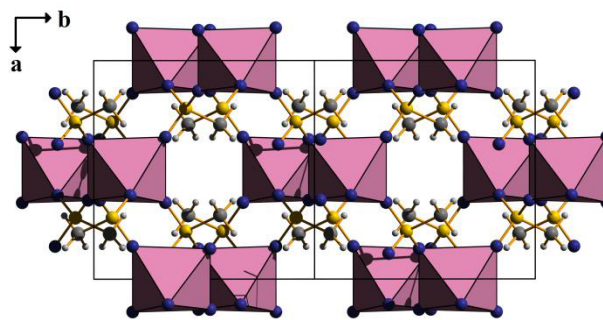


Abb. 4.2.3c: Schichtbildung der $[\text{MnO}_6]$ -Oktaeder in $\text{Mn}(\text{CH}_3\text{SO}_3)_2$ auf die c -Achse

4.4.2 Thermoanalyse von $\text{Mn}(\text{CH}_3\text{SO}_3)_2$

In einen Korundtiegel wurden 9,5 mg von $\text{Mn}(\text{CH}_3\text{SO}_3)_2$ eingewogen und mit $10\text{ }^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ im Stickstoffstrom auf $1050\text{ }^\circ\text{C}$ aufgeheizt. Die Verbindung zersetzt sich in drei endothermen Stufen ab $50\text{ }^\circ\text{C}$ (Abb. 4.4.2a). Bei den Stufen I und II von 50 bis $220\text{ }^\circ\text{C}$ handelt es sich um die Abgabe von anhaftender Methansulfonsäure. Auch hier konnte das Produkt vor der thermischen Untersuchung nicht gereinigt werden, da es sich dabei zersetzt. In der dritten Stufe werden ab $450\text{ }^\circ\text{C}$, mit einem Maximum bei $510\text{ }^\circ\text{C}$, die Methansulfonat-Anionen unter Zersetzung abgebaut. Der Zersetzungsrückstand wurde pulverdiffraktometrisch als MnS und MnO (Abb. 4.4.2b) identifiziert.^[42,43] Das Verhältnis von MnS/MnO ist 1:1.

Tab. 4.4.2: Daten zum thermischen Abbau von $\text{Mn}(\text{CH}_3\text{SO}_3)_2$

Stufe	$T_{\text{Beginn}} / ^\circ\text{C}$	$T_{\text{Ende}} / ^\circ\text{C}$	$T_{\text{max}} / ^\circ\text{C}$	berechneter Massenverlust	gemessener Massenverlust	Abgabe
I	50	140	120	-	8,6%	
II	140	220	200	-	3,3%	
III	450	520	510	68%	66%	
Σ				68%	66%	

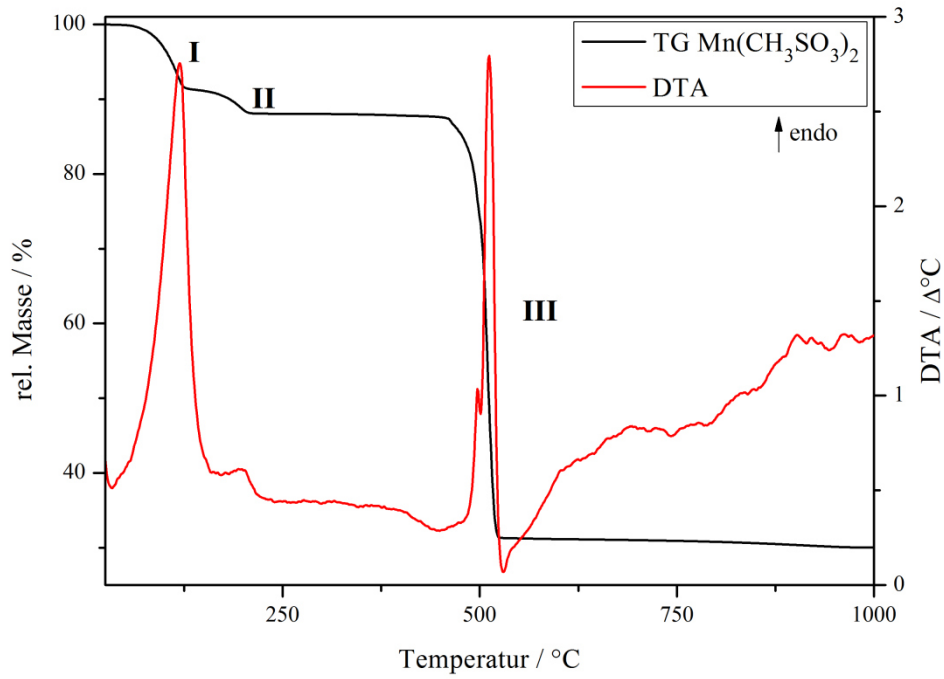


Abb. 4.4.2a: DTA/TG-Diagramm von $\text{Mn}(\text{CH}_3\text{SO}_3)_2$

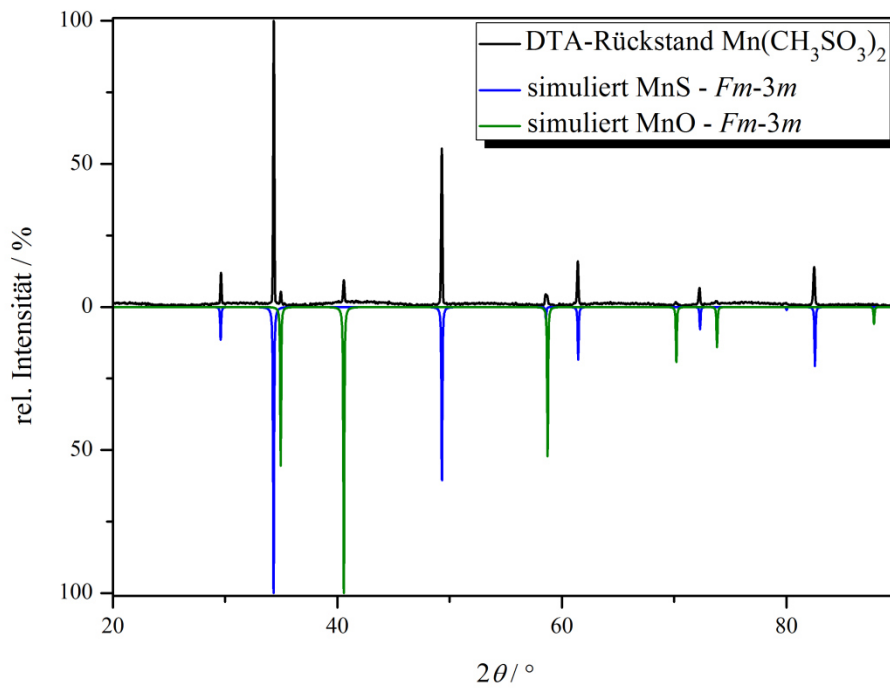


Abb. 4.4.2b: Pulverdiffraktogramm des Rückstands der thermischen Zersetzung von $\text{Mn}(\text{CH}_3\text{SO}_3)_2$ im Vergleich mit den simulierten Diffraktogrammen von MnS ^[42] und MnO ^[43]

4.3.2 Synthese von $\text{Fe}(\text{CH}_3\text{SO}_3)_2$

In eine Duranglasampulle wurden 300 mg Eisen(II)-chlorid-Tetrahydrat und 3 ml reine Methansulfonsäure gefüllt. Anschließend wurde die Ampulle evakuiert und zugeschmolzen. Sie wurde innerhalb von 48 h auf 140 °C erhitzt, 90 h bei dieser Temperatur gehalten und innerhalb von 190 h auf Raumtemperatur abgekühlt. Dabei bildeten sich farblose Blöcke von $\text{Fe}(\text{CH}_3\text{SO}_3)_2$ (Abb. 4.3.2).

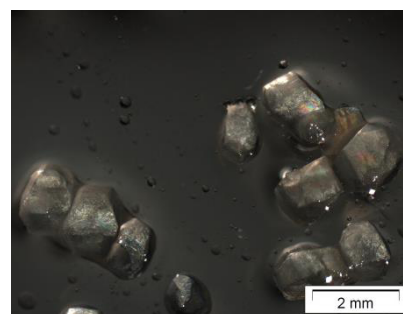


Abb. 4.3.2: Lichtmikroskopische Aufnahme der farblosen Blöcke von $\text{Fe}(\text{CH}_3\text{SO}_3)_2$

4.3.3 Kristallstruktur von $\text{Fe}(\text{CH}_3\text{SO}_3)_2$

$\text{Fe}(\text{CH}_3\text{SO}_3)_2$ kristallisiert isotyp zu $\text{Mn}(\text{CH}_3\text{SO}_3)_2$, in der monoklinen Raumgruppe $C2/c$ mit vier Formeleinheiten pro Elementarzelle. Weitere kristallographische Daten befinden sich in der Tabelle 1.1B im Anhang.

Tab. 4.3.3: Kristallographische Daten von $\text{Fe}(\text{CH}_3\text{SO}_3)_2$

molare Masse / $\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$	246,16
Raumgruppe	$C2/c$ (Nr. 15)
Kristallsystem	monoklin
Gitterkonstanten / Å	$a = 9,736(1)$ $b = 8,750(1)$ $c = 9,517(1)$ $\beta = 117,87(1)^\circ$
Volumen / Å³	716,7(2)
Z	4

In der Struktur befindet sich jeweils ein kristallographisch unterscheidbares Eisenatom auf der speziellen *Wyckoff*-Lage $4e$ der Raumgruppe $C2/c$. Jedes Eisenatom wird von sechs Methansulfonat-Anionen zu einem $[\text{FeO}_6]$ -Oktaeder koordiniert (Abb. 4.3.3a). Das Methansulfonat-Anion koordiniert dreizählig verbrückend an drei Metall-Kationen, was gemäß $^3_\infty[\text{Fe}(\text{CH}_3\text{SO}_3)_{6/3}]$ (Abb. 4.3.3b). Die Fe-O-Bindungen liegen im Bereich von 2,099(2) bis 2,167(2) Å und somit in guter Übereinstimmung mit den Werten der Fe-O-Bindungen aus FeSO_4 (2,024(3) Å bis 2,296(3) Å).^[44] Alle weiteren

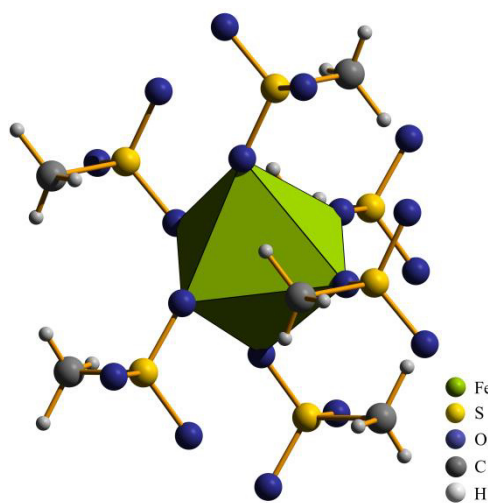


Abb. 4.3.3a: $[\text{FeO}_6]$ -Oktaeder mit koordinierenden Methansulfonat-Anionen in $\text{Fe}(\text{CH}_3\text{SO}_3)_2$

Bindungen liegen im literaturbekannten Bereich für Methansulfonat-Anionen.^[5] Die Verbindung bildet Strukturen mit Wachstum in alle drei Raumrichtungen aus, indem die $[\text{FeO}_6]$ -Oktaeder über Methansulfonat-Anionen zu Schichten in Richtung $[001]$ verknüpft werden. Diese werden weiter über Methansulfonat-Anionen miteinander verknüpft (Abb. 4.3.3c).

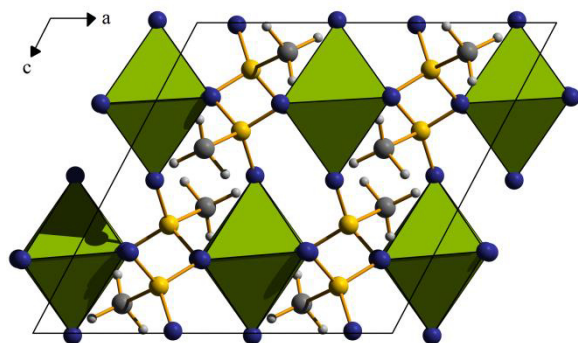


Abb. 4.3b: Projektion des Koordinationsschemas der Methansulfat-Anionen in $\text{Fe}(\text{CH}_3\text{SO}_3)_2$ auf (010)

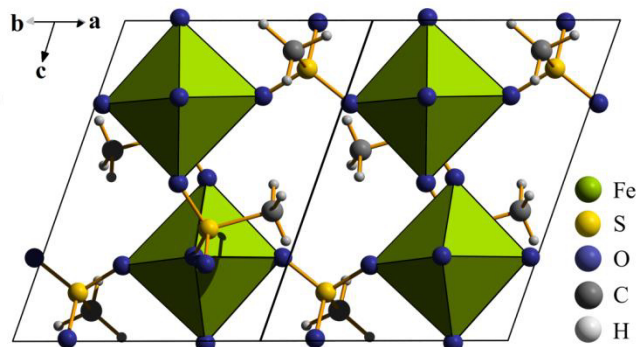


Abb. 4.3.3c: Schichtbildung der $[\text{FeO}_6]$ -Oktaeder in $\text{Fe}(\text{CH}_3\text{SO}_3)_2$ entlang der c -Achse

4.4.3. Thermoanalyse von $\text{Fe}(\text{CH}_3\text{SO}_3)_2$

In einen Korundtiegel wurden 11,5 mg von $\text{Fe}(\text{CH}_3\text{SO}_3)_2$ eingewogen und im Stickstoffstrom mit $10\text{ }^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ auf $1050\text{ }^\circ\text{C}$ aufgeheizt. Die Verbindung zersetzt sich in zwei endothermen Stufen. In der ersten Stufe wird es sich um die Abgabe von 2% anhaftender Methansulfonsäure aus der Reaktion handeln und daher bei der Berechnung nicht berücksichtigt. Bei der zweiten Stufe von $440\text{--}520\text{ }^\circ\text{C}$ handelt es sich um die komplette endotherme Zersetzung der Verbindung unter Abgabe und Zersetzung der Methansulfonatgruppen mit einem Massenverlust von 65%. Mit einem Massenverlust von 2% wird bei der dritten Stufe mit $T_{\text{max}} = 740\text{ }^\circ\text{C}$ eine Substanz (hier wahrscheinlich Kohlenstoff) aus dem Tiegel ausgetragen. Der Gesamtmassenverlust beträgt 67%, in guter Übereinstimmung mit dem berechneten Wert. Der Zersetzungsrückstand wurde pulverdiffraktometrisch als FeO und FeS (Abb. 4.4.3b) identifiziert.^[45,46] Das erhaltene Pulver war aufgeschmolzen und in den Tiegel eingebrannt. Dadurch stand sehr wenig Probe für die Messung zur Verfügung und die Probe war zudem nicht sehr kristallin.

Tab. 4.4.3: Daten zum thermischen Abbau von $\text{Fe}(\text{CH}_3\text{SO}_3)_2$

Stufe	$T_{\text{Beginn}} / ^\circ\text{C}$	$T_{\text{Ende}} / ^\circ\text{C}$	$T_{\text{max}} / ^\circ\text{C}$	berechneter Massenverlust	gemessener Massenverlust
I	140	220	160	-	2%
II	440	520	680	68%	65%
III	520	880	740	-	2%
Σ				68%	67%

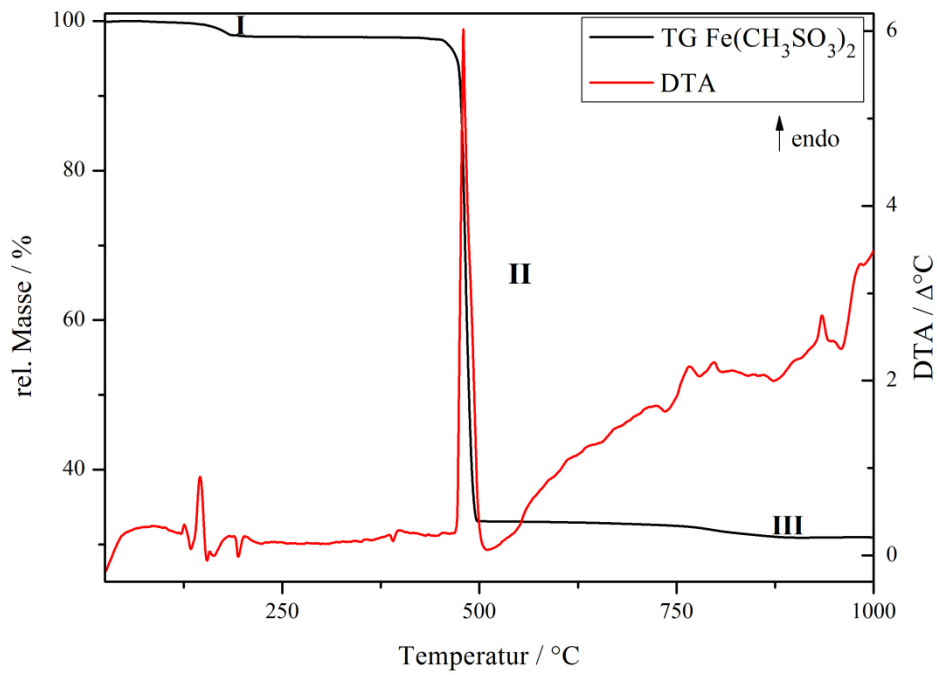


Abb. 4.4.3a: DTA/TG-Diagramm von $\text{Fe}(\text{CH}_3\text{SO}_3)_2$

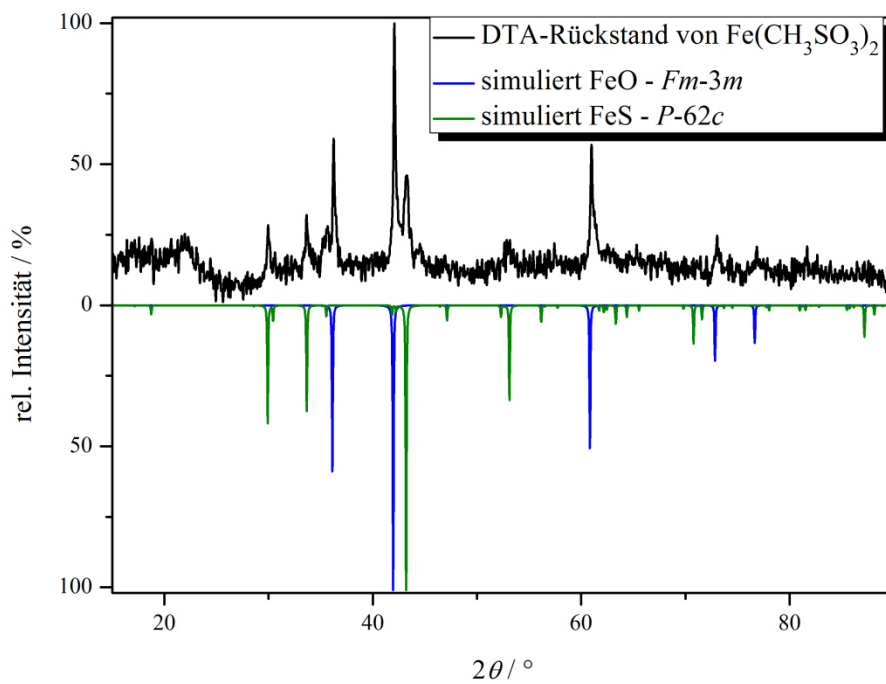


Abb. 4.4.3b: Pulverdiffraktogramm des Rückstands der thermischen Zersetzung von $\text{Fe}(\text{CH}_3\text{SO}_3)_2$ im Vergleich mit den simulierten Diffraktogrammen von FeO ^[45] und FeS ^[46]

5. Methansulfonate der 13 Gruppe

5.1 Allgemeines

Zur dritten Hauptgruppe gehören die Elemente B, Al, Ga, In und Tl. Die wasserfreien Methansulfonate der 3. Hauptgruppe sind strukturell noch nicht bekannt. Die Hydrate finden hauptsächlich in der Galvanik Verwendung, vor allem wegen ihrer guten Löslichkeit, ihren inerten chemischen Charakter und der nichttoxischen Eigenschaften. Zum Beschichten von Oberflächen werden die jeweiligen Metallcyanide benutzt, welche sehr giftig sind.

5.2 Synthese von $\text{Ga}(\text{CH}_3\text{SO}_3)_3$, $\text{In}(\text{CH}_3\text{SO}_3)_3$ und $\text{Tl}(\text{CH}_3\text{SO}_3)_3$

Gallium(III)-methansulfonat wurde durch Reaktion von 200 mg Gallium(III)-sulfat und 3 ml reiner Methansulfonsäure in einer evakuierten und zugeschmolzenen Glasampulle dargestellt. Das Produkt wurde als farblose Nadeln in guter Ausbeute erhalten (Abb. 5.2a). Im Gegensatz zum Indium(III)-methansulfonat kann $\text{Ga}(\text{CH}_3\text{SO}_3)_3$ nicht aus dem Oxid dargestellt werden. Es bildet sich kein kristallines Produkt. $\text{In}(\text{CH}_3\text{SO}_3)_3$ wurde aus 200 mg Indium(III)-oxid und 2 ml reiner Methansulfonsäure in einer evakuierten und zugeschmolzenen Glasampulle dargestellt. Die Ampulle wurde innerhalb von 24 h auf 140 °C erhitzt, 80 h bei dieser Temperatur gehalten und innerhalb von 160 h auf Raumtemperatur abgekühlt. Dabei bildeten sich farblose Kristalle von $\text{In}(\text{CH}_3\text{SO}_3)_3$ (Abb. 5.2b). Thallium(III)-methansulfonat wurde aus 500 mg Thallium(I)-nitrat und 2 ml reiner Methansulfonsäure in einer evakuierten und zugeschmolzenen Glasampulle dargestellt. Die Ampulle wurde dem gleichen Temperaturprogramm wie für die Indium-Verbindung beschrieben unterzogen. Dabei bilden sich farblose Nadeln von $\text{Tl}(\text{CH}_3\text{SO}_3)_3$ (Abb. 5.2c). Es fand, im Gegensatz zu den beiden anderen Ansätzen, eine Oxidationsreaktion von Tl(I) zu Tl(III) statt.

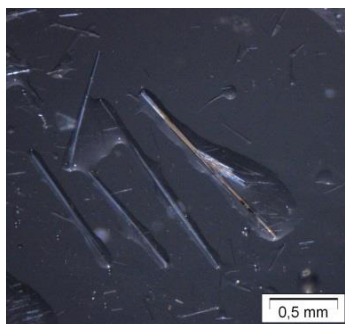


Abb. 5.2a: Lichtmikroskopische Aufnahme der farblosen Nadeln von $\text{Ga}(\text{CH}_3\text{SO}_3)_3$

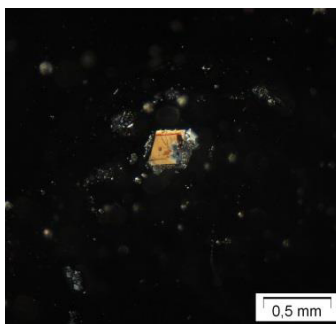


Abb. 5.2b: Lichtmikroskopische Aufnahme der farblosen Plättchen von $\text{In}(\text{CH}_3\text{SO}_3)_3$

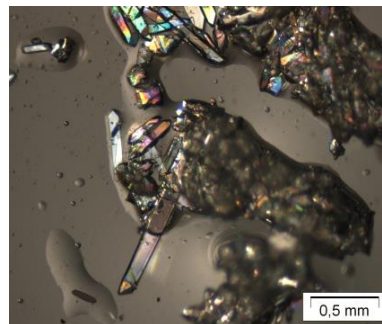


Abb. 5.2c: Lichtmikroskopische Aufnahme der farblosen Nadeln von $\text{Tl}(\text{CH}_3\text{SO}_3)_3$

5.3 Kristallstruktur von $\text{Ga}(\text{CH}_3\text{SO}_3)_3$, $\text{In}(\text{CH}_3\text{SO}_3)_3$ und $\text{Tl}(\text{CH}_3\text{SO}_3)_3$

$\text{Ga}(\text{CH}_3\text{SO}_3)_3$ kristallisiert trigonal-rhomboedrisch in der Raumgruppe $R\bar{3}$ mit sechs Formeleinheiten pro Elementarzelle. Das Indium(III)- und Thallium(III)-methansulfonat kristallisieren isotyp zueinander, in der Raumgruppe monoklin $P2_1/c$ mit vier Formeleinheiten pro Elementarzelle. Weitere kristallographische Daten befinden sich im Anhang Tab. 1.2B.

Tab. 5.3a: Kristallographische Daten der Methansulfonate $\text{M}(\text{CH}_3\text{SO}_3)_3$ (M = Ga, In, Tl)

	$\text{Ga}(\text{CH}_3\text{SO}_3)_3$	$\text{In}(\text{CH}_3\text{SO}_3)_3$	$\text{Tl}(\text{CH}_3\text{SO}_3)_3$
molare Masse / $\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$	355,02	400,12	489,68
Raumgruppe	$R\bar{3}$ (Nr.148)	$P2_1/c$ (Nr. 14)	$P2_1/c$ (Nr. 14)
Kristallsystem	trigonal-rhomboedrisch	monoklin	monoklin
Gitterkonstanten / Å	$a = 14,8795(3)$	$a = 8,907(1)$ $b = 13,280(1)$	$a = 8,9441(9)$ $b = 13,2831(8)$
	$c = 8,6780(3)$	$c = 9,762(1)$ $\beta = 109,25(1)^\circ$	$c = 9,8316(8)$ $\beta = 109,40(1)^\circ$
Volumen / Å^3	1663,90(7)	1089,9(2)	1101,8(2)
Z	6	4	4

In der Struktur von $\text{Ga}(\text{CH}_3\text{SO}_3)_3$ befinden sich zwei kristallographisch unterscheidbare Galliumatome auf den speziellen *Wyckoff*-Lagen $3a$ und $3b$ der Raumgruppe $R\bar{3}$. Jedes Galliumatom wird von sechs zweizählig verbrückenden Methansulfonat-Anionen zu einem Oktaeder koordiniert (Abb. 5.3a). In der Indium- bzw. Thallium-Verbindung befindet sich jeweils ein kristallographisch unterscheidbares Metallatom auf der allgemeinen *Wyckoff*-Lage $4e$ der Raumgruppe $P2_1/c$. Das Indium- bzw. Thalliumatom wird ebenfalls von sechs zweizählig verbrückenden Methansulfonat-Anionen zu einem $[\text{MO}_6]$ -Oktaeder (M = In, Tl) koordiniert (Vergleich Abb. 5.3a). Die $[\text{GaO}_6]$ -Oktaeder werden über die Methansulfonat-Anionen untereinander verknüpft und bilden Stränge aus, die in Richtung $[001]$ wachsen (Abb. 5.3b bzw. 5.3c).

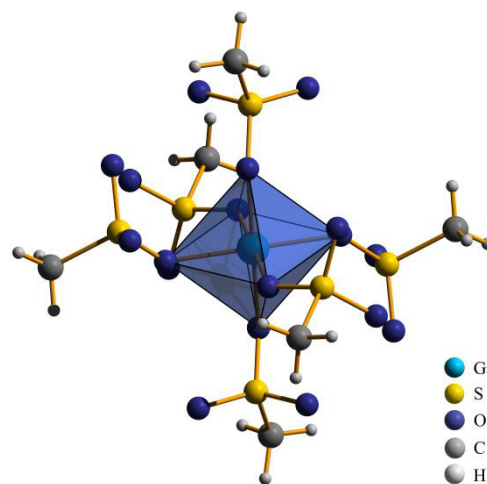


Abb. 5.3a: $[\text{GaO}_6]$ -Oktaeder mit koordinierenden Methansulfat-Anionen in $\text{Ga}(\text{CH}_3\text{SO}_3)_3$

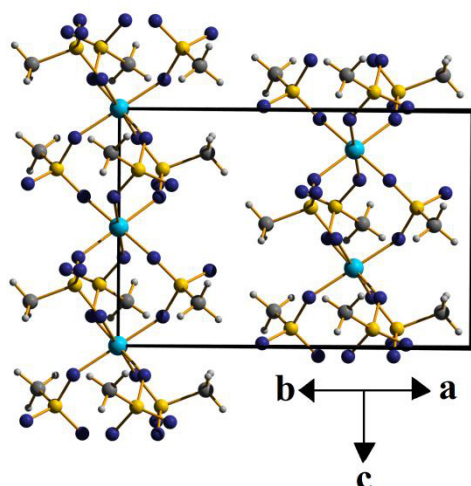


Abb. 5.3b: Stränge gemäß ${}^1_{\infty}[\text{Ga}(\text{CH}_3\text{SO}_3)_{6/3}]$ in der Struktur von $\text{Ga}(\text{CH}_3\text{SO}_3)_3$

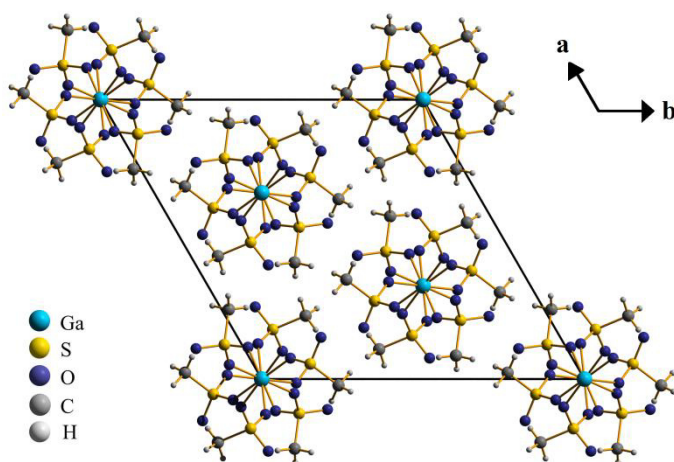


Abb. 5.3c: Darstellung der einfach gestapelten Stränge in $\text{Ga}(\text{CH}_3\text{SO}_3)_3$ als Projektion auf die (001)-Ebene

Eine Auflistung der Bindungslängen und -winkel der Verbindungen $\text{M}(\text{CH}_3\text{SO}_3)_3$ ($\text{M} = \text{Ga}, \text{In}, \text{Tl}$) befindet sich in Tab. 5.3b. Die M-O-Bindungen ($\text{M} = \text{Ga}, \text{In}, \text{Tl}$) befinden sich in guter Übereinstimmung mit den Werten zu vergleichbaren Literaturverbindungen (Tab. 5.3b). Alle anderen Bindungslängen liegen im literaturbekannten Bereich des Methansulfonats. Bei den O-M-O-Winkeln ($\text{M} = \text{Ga}, \text{In}, \text{Tl}$) sind, im Vergleich zu den Literaturverbindungen wie z.B. des $\text{VO}(\text{CH}_3\text{SO}_3)_2$, ebenfalls keine Auffälligkeiten zu finden.^[5]

Tab. 5.3b: Bindungslängen und Winkel in $\text{M}(\text{CH}_3\text{SO}_3)_3$ ($\text{M} = \text{Ga}, \text{In}$ und Tl)

	$\text{Ga}(\text{CH}_3\text{SO}_3)_3$	$\text{Ga}_2(\text{SO}_4)_3$ ^[47]	$\text{In}(\text{CH}_3\text{SO}_3)_3$	$\text{In}_2(\text{SO}_4)_3$ ^[47]
M-O-Bindung	1,950(1)-1,959(1) Å	1,93-1,95 Å	2,119(4)-2,157(4) Å	2,11-2,19 Å
O_{eq}-M-O_{ax}-Winkel	87,31(4)-92,69(4)°	84-97°	86,3(2)-90,9(2)°	85-97°
O_{ax}-M-O_{ax}-Winkel	180°	169°	175,6(2)°	171°
	$\text{Tl}(\text{CH}_3\text{SO}_3)_3$		TIPO_4 ^[48]	
M-O-Bindung	2,181(5)-2,270(5) Å		2,03, 2,28 Å	
O_{eq}-M-O_{ax}-Winkel	83,4(2)-89,5(2)°		85-94°	
O_{ax}-M-O_{ax}-Winkel	173,7(2)°		180°	

Das Wachstum der Stränge in Gallium(III)-methansulfonat bzw. der Schichten in Indium- bzw. Thallium(III)-methansulfonat wird durch die Niggli-Formeln ${}^1_{\infty}[\text{Ga}(\text{CH}_3\text{SO}_3)_{6/2}]$ bzw. ${}^2_{\infty}[\text{In}(\text{CH}_3\text{SO}_3)_{6/2}]$ und ${}^2_{\infty}[\text{Tl}(\text{CH}_3\text{SO}_3)_{6/2}]$ wiedergegeben. Das Koordinationsschema unterscheidet sich von der Gallium- zur Indium-Verbindung. In der Gallium-Verbindung koordinieren drei Methansulfonat-Anionen verbrückend an zwei gleiche Galliumatome, während im Indium- bzw.

Thallium-Methansulfonat nur zwei Methansulfonat-Anionen verbrückend an zwei gleiche Atome koordinieren (Abb. 5.3d bzw. 5.3e).

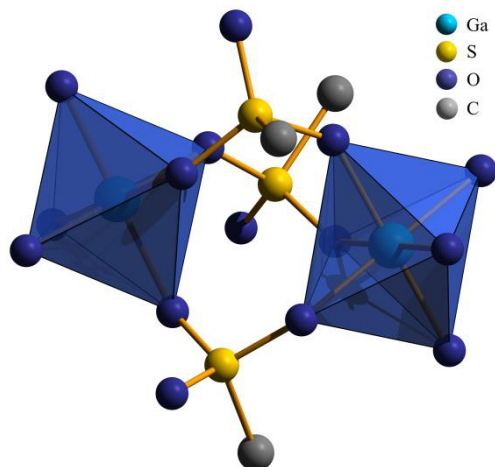


Abb. 5.3d: Koordinationsschema der Methansulfonat-Anionen in $\text{Ga}(\text{CH}_3\text{SO}_3)_3$ (die Protonen wurden zur besseren Übersicht nicht dargestellt)

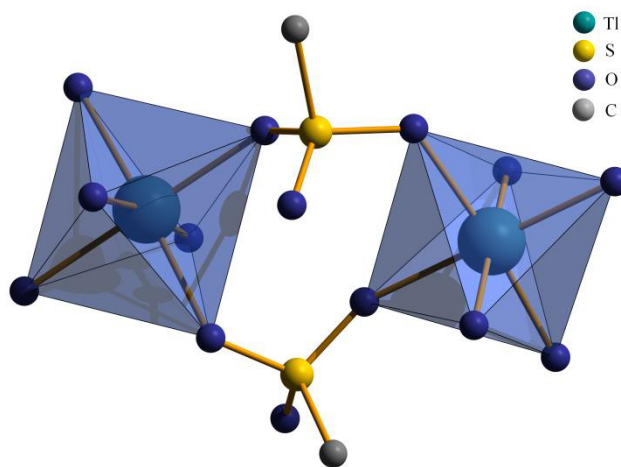


Abb. 5.3e: Koordinationsschema der Methansulfonat-Anionen in $\text{Tl}(\text{CH}_3\text{SO}_3)_3$ (die Protonen wurden zur besseren Übersicht nicht dargestellt)

In $\text{In}(\text{CH}_3\text{SO}_3)_3$ und $\text{Tl}(\text{CH}_3\text{SO}_3)_3$ werden die $[\text{MO}_6]$ -Oktaeder ($\text{M} = \text{In}, \text{Tl}$) ebenfalls über die Methansulfonat-Anionen miteinander verknüpft, bilden aber im Gegensatz zu $\text{Ga}(\text{CH}_3\text{SO}_3)_3$ Schichten parallel zur (011)-Ebene aus. Ein vorherrschendes Grundmotiv in beiden Strukturen ist ein Sechsring, welcher aus sechs $[\text{MO}_6]$ -Oktaeder ($\text{M} = \text{In}$ oder Tl) gebildet wird (Abb. 5.3f – dunklere Polyeder). Diese Sechsringe werden untereinander über die Methansulfonat-Anionen verknüpft und bilden eine Schicht in der (011)-Ebene. Die Packung der einzelnen Schichten ist in Abb. 5.3g dargestellt.

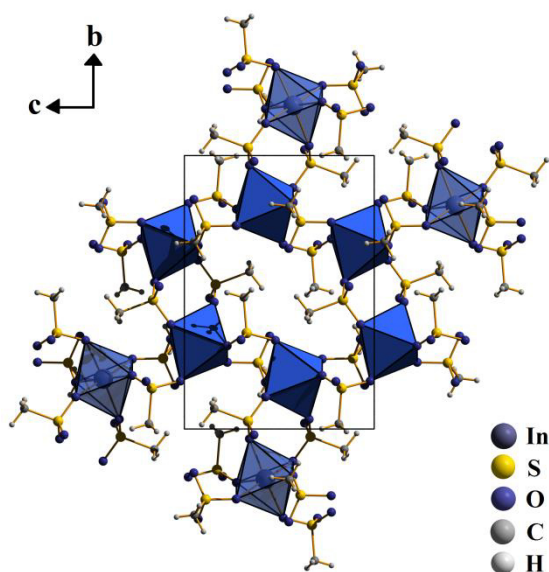


Abb. 5.3f: Sechsring-Grundmotiv in $\text{In}(\text{CH}_3\text{SO}_3)_3$ entlang $[100]$

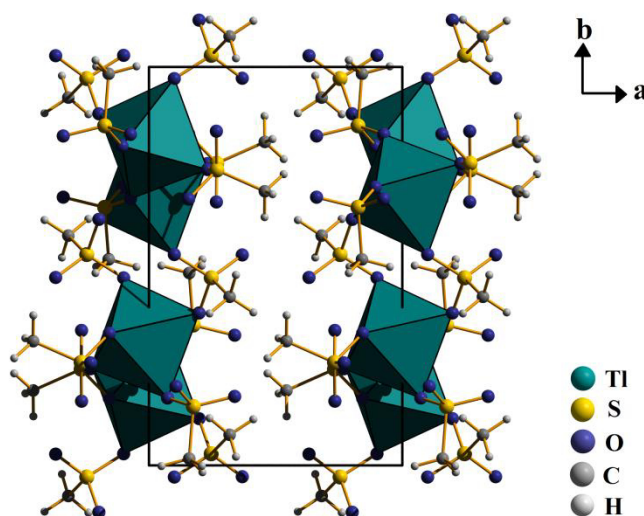


Abb. 5.3g: Projektion der gestapelten Schichten in $\text{Tl}(\text{CH}_3\text{SO}_3)_3$ auf (001)

5.4 Thermoanalyse

5.4.1 Thermoanalyse von $\text{Ga}(\text{CH}_3\text{SO}_3)_3$

In einen Korundtiegel wurden 3,6 mg von $\text{Ga}(\text{CH}_3\text{SO}_3)_3$ eingewogen und im Stickstoffstrom mit $10\text{ °C}\cdot\text{min}^{-1}$ von 25 °C auf 1000 °C erhitzt. Die Verbindung zersetzt sich ab 120 °C in drei Stufen bis 740 °C (Abb.5.4.1a). Die erste Stufe von 120 bis 240 °C würde die Abgabe einer Methylgruppe mit knapp berechnet 5% erklären. Für die Stufen II. und III. von 260 bis 740 °C konnten keine logischen Zwischenstufen abgeleitet werden. Die Abgabe findet unter gleichzeitiger Zersetzung des Methansulfonates statt. Der Gesamtmassenverlust beträgt gemessen 74% und steht in guter Übereinstimmung mit dem theoretischen Wert (Tab. 5.4.1). Der Rückstand wurde pulverdiffraktometrisch untersucht und als Ga_2O_3 identifiziert (Abb. 5.4.1b).^[49]

Tab. 5.4.1: Daten zum thermischen Abbau von $\text{Ga}(\text{CH}_3\text{SO}_3)_3$

Stufe	$T_{\text{Beginn}} / \text{°C}$	$T_{\text{Ende}} / \text{°C}$	$T_{\text{max}} / \text{°C}$	berechneter Massenverlust	gemessener Massenverlust
I	120	240	170	5%	5%
II	260	550	420	-	67%
III	550	740	680	-	2%
Σ				74%	74%

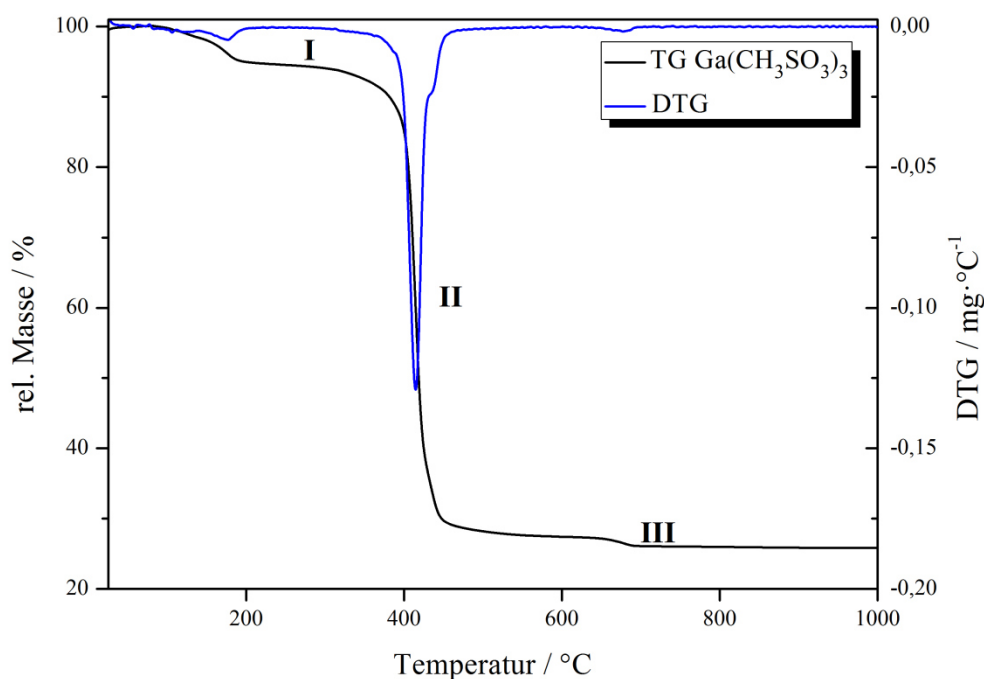


Abb. 5.4.1a: DTG/TG-Diagramm von $\text{Ga}(\text{CH}_3\text{SO}_3)_3$

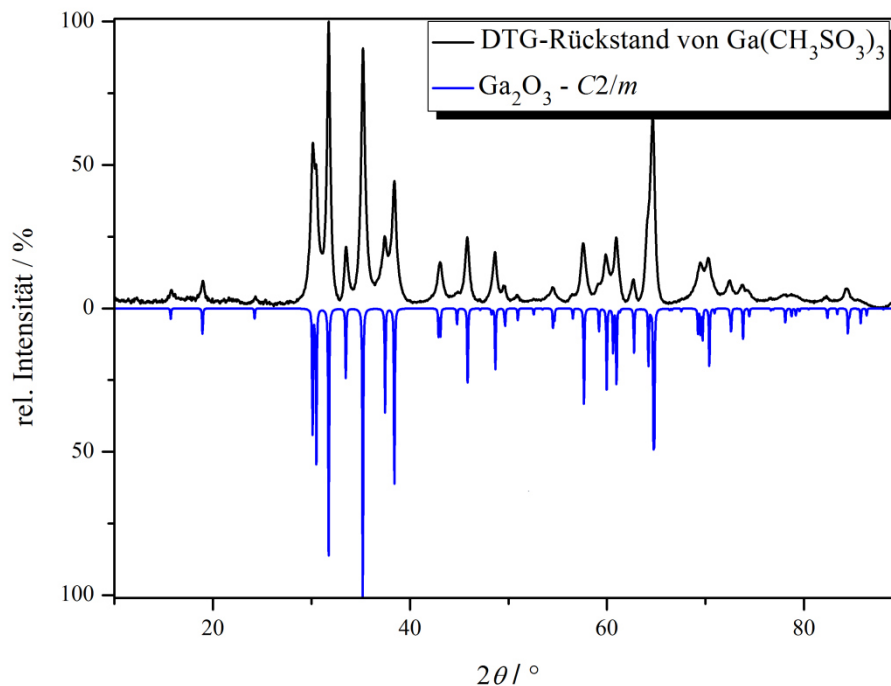


Abb. 5.4.1b: Pulverdiffraktogramm des DTG-Rückstands der thermischen Zersetzung von $\text{Ga}(\text{CH}_3\text{SO}_3)_3$ im Vergleich mit dem simulierten Diffraktogramm von Ga_2O_3 ^[49]

5.4.2 Thermoanalyse von $\text{In}(\text{CH}_3\text{SO}_3)_3$

In einen Korundtiegel wurden 23,3 mg von $\text{In}(\text{CH}_3\text{SO}_3)_3$ eingewogen und im Stickstoffstrom mit $10\text{ °C}\cdot\text{min}^{-1}$ von 150 °C auf 1000 °C erhitzt. Das vorherige Erhitzen in der DTA von 25 °C auf 150 °C diente zur Abgabe von anhaftender Methansulfonsäure aus der Reaktion. Die somit gereinigte Verbindung zersetzt sich ab 180 °C in zwei Stufen. Bei 500 °C ist die Zersetzung abgeschlossen (Abb. 5.4.2a). Beide Zersetzungstufen verlaufen endotherm. In der ersten Stufe von 160 °C bis 280 °C wird unter der Zersetzung von $\text{In}(\text{CH}_3\text{SO}_3)_3$ ein Methansulfonat-Anion abgegeben. Damit kann rechnerisch ein Zwischenprodukt mit der Formel „ $\text{In}_2\text{O}(\text{CH}_3\text{SO}_3)_4$ “ formuliert werden. In der zweiten Stufe mit einem endothermen $T_{\text{max}} = 470\text{ °C}$ werden wahrscheinlich unter Zersetzung die restlichen Methansulfonat-Anionen abgegeben. Der Gesamtmassenverlust beträgt 68%, in guter Übereinstimmung mit dem berechneten Wert. Der Rückstand wurde pulverdiffraktometrisch untersucht und als In_2O_3 identifiziert (Abb. 5.4.2b).^[50]

Tab. 5.4.2: Daten zum thermischen Abbau von $\text{In}(\text{CH}_3\text{SO}_3)_3$

Stufe	$T_{\text{Beginn}} / \text{°C}$	$T_{\text{Ende}} / \text{°C}$	$T_{\text{max}} / \text{°C}$	berechneter Massenverlust	gemessener Massenverlust
I	160	280	270	22%	19%
II	430	500	470	44%	49%
Σ				66%	68%

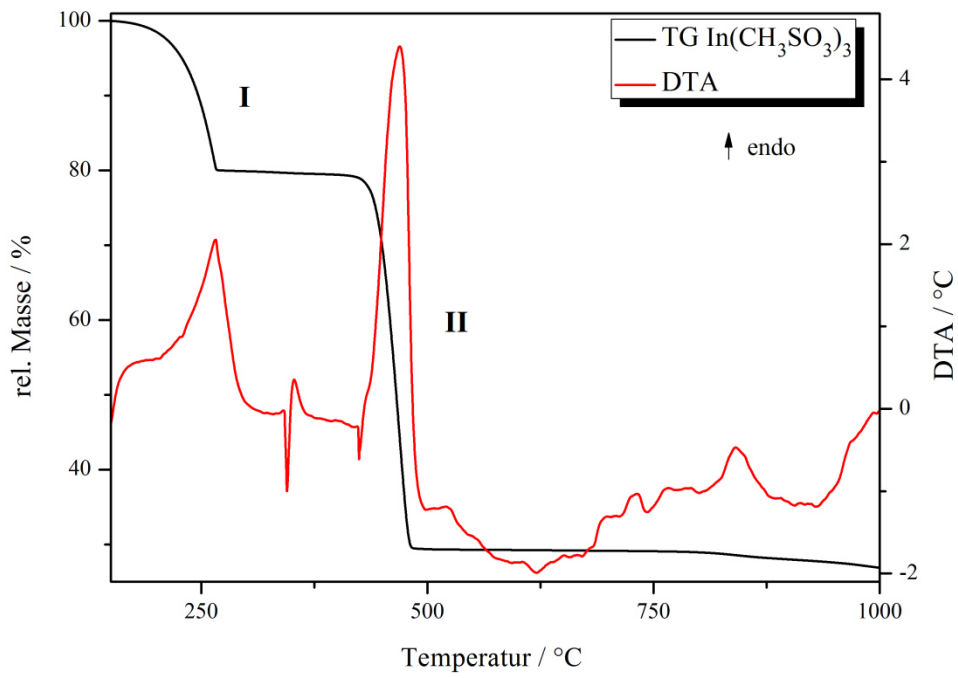


Abb. 5.4.2a: DTA/TG-Diagramm von $\text{In}(\text{CH}_3\text{SO}_3)_3$

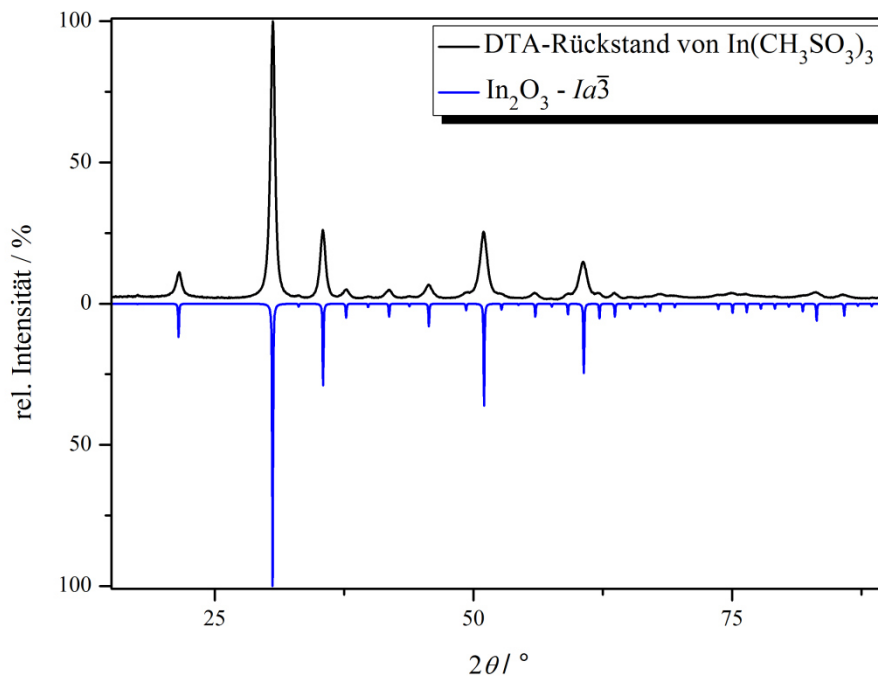


Abb. 5.4.2b: Pulverdiffraktogramm des DTA-Rückstands der thermischen Zersetzung von $\text{In}(\text{CH}_3\text{SO}_3)_3$ im Vergleich mit dem simulierten Diffraktogramm von In_2O_3 ^[50]

5.4.3 Thermoanalyse von $\text{Tl}(\text{CH}_3\text{SO}_3)_3$

In einen Korundtiegel wurden 18 mg von $\text{Tl}(\text{CH}_3\text{SO}_3)_3$ eingewogen und im Stickstoffstrom mit $10\text{ °C}\cdot\text{min}^{-1}$ von 150 °C auf 1050 °C erhitzt. Die Verbindung zersetzt sich ab 140 °C in vier Stufen bis 980 °C vollständig unter Austreiben des Rückstands aus dem Tiegel (Abb. 5.4.3a). Betrachtet man die Stufen I-III, so ergibt sich ein Massenverlust von berechneten 55% zu beobachteten 54%. Die Messung wurde wiederholt und bei 500 °C gestoppt. Anschließend wurde der gebildete Zersetzungsrückstand pulverdiffraktometrisch untersucht und als Tl_2S identifiziert (Abb. 5.4.3b).^[51] Die vierte Stufe entspricht der Sublimation des gebildeten Thallium(I)-sulfids. Der Gesamtmassenverlust beträgt 97%. Während der Zersetzung wird das Thallium sowie der Schwefel aus dem Methansulfonat reduziert.

Tab. 5.4.3: Daten zum thermischen Abbau von $\text{Tl}(\text{CH}_3\text{SO}_3)_3$

Stufe	$T_{\text{Beginn}} / \text{°C}$	$T_{\text{Ende}} / \text{°C}$	$T_{\text{max}} / \text{°C}$	berechneter Massenverlust	gemessener Massenverlust
I	140	220	150	-	6%
II	220	370	250	-	28%
III	370	450	380	-	20%
Σ				55%	54%
IV	700	980	960	-	43%
Σ				-	97%

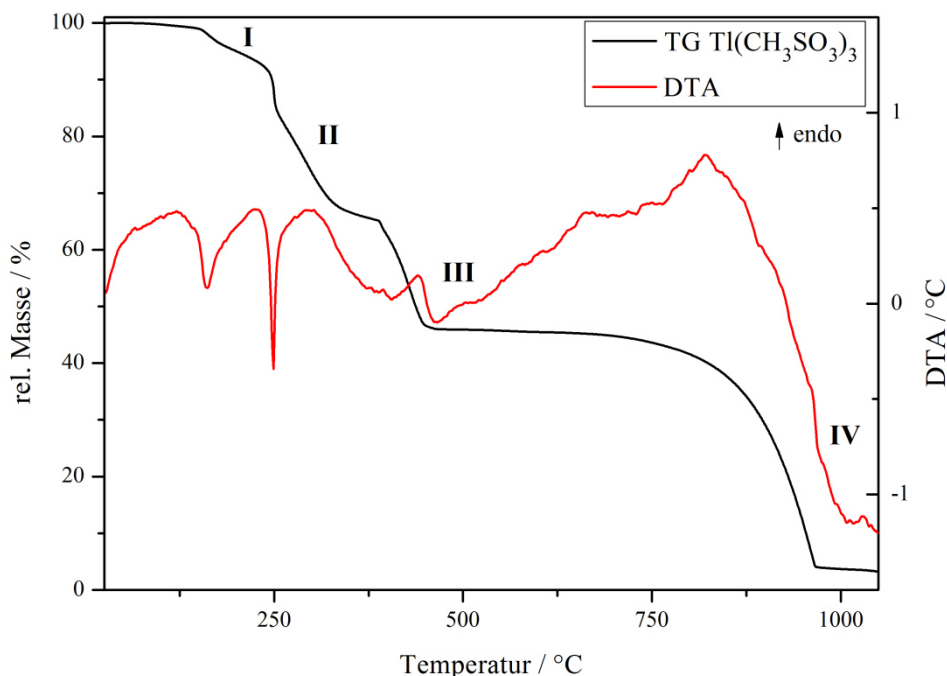


Abb. 5.4.3a: DTA/TG-Diagramm von $\text{Tl}(\text{CH}_3\text{SO}_3)_3$

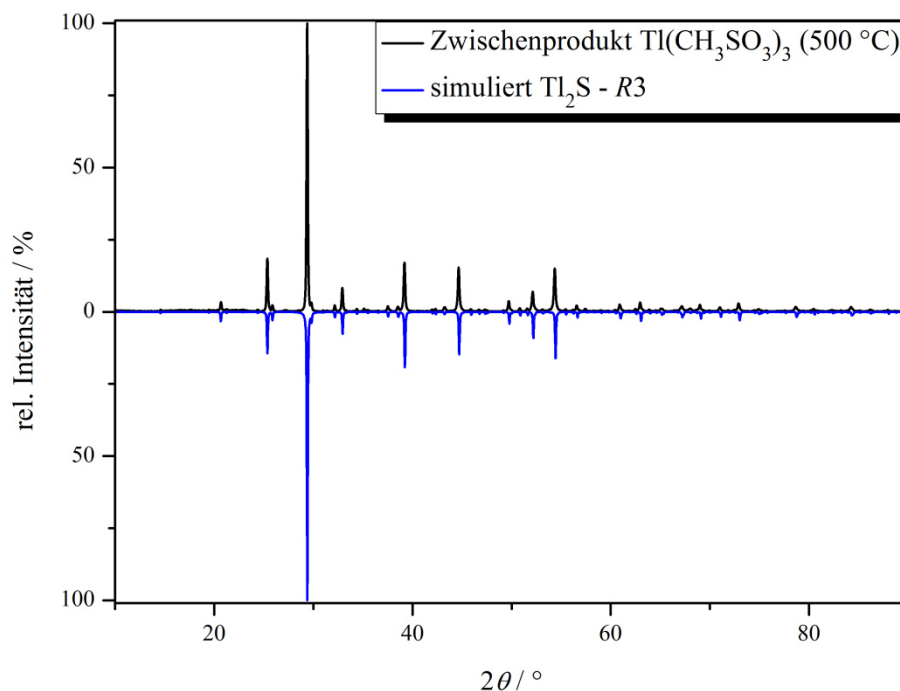


Abb. 5.4.3b: Pulverdiffraktogramm des DTA-Zwischenproduktes bei 500 °C beim Abbau von $\text{Tl}(\text{CH}_3\text{SO}_3)_3$ im Vergleich mit dem simulierten Diffraktogramm von Tl_2S ^[51]

6. Zinn(IV)-chlorid-methansulfonat

6.1 Allgemeines

Das wasserfreie binäre Zinn(II)-methansulfonat wurde von *Gagelmann* während seiner Promotion im Arbeitskreis *Wickleder* dargestellt und eingehend charakterisiert. ^[52,53] In Analogie zum Zinn hat *Mehring* das Germanium(II)-methansulfonat $\text{Ge}(\text{CH}_3\text{SO}_3)_2$ synthetisiert und charakterisiert. ^[54] Da Zinn zur IV. Hauptgruppe gehört, sollte es möglich sein, ein binäres Zinn(IV)-methansulfonat aus einer geeigneten Ausgangsverbindung zu synthetisieren. Ziel der folgenden Synthese war ein binäres Zinn(IV)-methansulfonat. Zum Erreichen der hohen Oxidationsstufe des Zinns wurde eine Zinn(IV)-Verbindung als Edukt eingesetzt. Nach vollendeter Reaktion zeigten sich die stark halophilen Eigenschaften des Metalls, welche gelegentlich von *Filippou* für Zinnorganometallverbindungen beobachtet werden. ^[55]

6.2 Synthese von $\text{SnCl}_2(\text{CH}_3\text{SO}_3)_2$

Für die Synthese von $\text{SnCl}_2(\text{CH}_3\text{SO}_3)_2$ wurden 0,1 ml Zinn(IV)-chlorid und 1 ml reine Methansulfonsäure in eine Glasampulle gefüllt, anschließend wurde diese evakuiert und zugeschmolzen. Die Ampulle wurde innerhalb von 72 h auf 300 °C erhitzt, 72 h bei dieser Temperatur gehalten und innerhalb von 150 h auf Raumtemperatur abgekühlt. Das Produkt wurde als feuchtigkeitsempfindliche, farblose Nadeln von $\text{SnCl}_2(\text{CH}_3\text{SO}_3)_2$ erhalten (Abb. 6.2a).

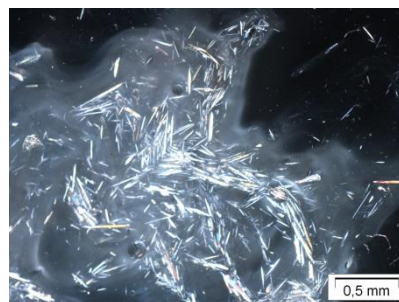


Abb. 6.2a: Lichtmikroskopische Aufnahme der farblosen Nadeln von $\text{SnCl}_2(\text{CH}_3\text{SO}_3)_2$

6.3 Kristallstruktur von $\text{SnCl}_2(\text{CH}_3\text{SO}_3)_2$

Die Verbindung kristallisiert monoklin in der Raumgruppe $I2/a$ mit vier Formeleinheiten pro Elementarzelle (Tab. 6.3). Weitere kristallographische Daten befinden sich in der Tab. 1.3B im Anhang.

Tab. 6.3: Kristallographische Daten von $\text{SnCl}_2(\text{CH}_3\text{SO}_3)_2$

molare Masse / $\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$	379,78
Raumgruppe	$I2/a$ (Nr. 15)
Kristallsystem	monoklin
Gitterkonstanten / Å	$a = 9,5016(7)$ $b = 10,3637(7)$ $c = 9,7823(7)$ $\beta = 90,045(4)^\circ$
Volumen / Å³	963,3(1)
Z	4

In der Struktur liegt ein kristallographisch unterscheidbares Zinnatom auf der speziellen *Wyckoff*-Lage $4e$ der Raumgruppe $I2/a$. Das Sn(IV)-Ion wird axial von zwei Chlorid-Ionen und äquatorial von vier zweizählig verbrückenden Methansulfonat-Anionen zu einem $[\text{SnCl}_2\text{O}_4]$ -Oktaeder koordiniert (Abb. 6.3a). Es bildet sich ein $[\text{SnCl}_2]$ -Stäbchen, mit einem Winkel Cl-Sn-Cl von 180° aus. Dieses Strukturmotiv $[\text{MX}_2]^{n+}$ -Kation (M = Metall; X = Cl oder Br) wurde so auch für Thallium in $\text{TlX}_2(\text{CH}_3\text{SO}_3)$ (siehe 7.3) beobachtet. Jedes Methansulfonat-Anion koordiniert zweizählig verbrückend an zwei $[\text{SnCl}_2]$ -Stäbchen (Abb. 6.3b). Die Sn-Cl-Bindungslänge beträgt $2,3171(4)$ Å und ist etwas länger als im SnCl_4 , wo sie etwa $2,28$ Å beträgt.^[56] Die Sn-O-Bindungslängen liegen im Bereich von $2,0922(9)$ bis $2,0978(8)$ Å, und sind somit etwas länger als die Sn-O-Bindung in $\text{Sn}(\text{SO}_4)_2$ mit $2,00$ Å. Alle weiteren Bindungslängen liegen im literaturbekannten Bereich. Die Winkel Cl-Sn-O liegen im Bereich von 87 bis 93° . Mögliche

Wasserstoffbrückenbindungen zwischen den Methansulfonat-Anionen und Chlorid-Anionen werden aufgrund der schwachen Polarität in der Methylgruppe hier nicht weiter betrachtet. Die Stäbchen und die Methansulfonat-Anionen bilden Stränge aus, die in Richtung [100] wachsen (Abb. 6.3b).

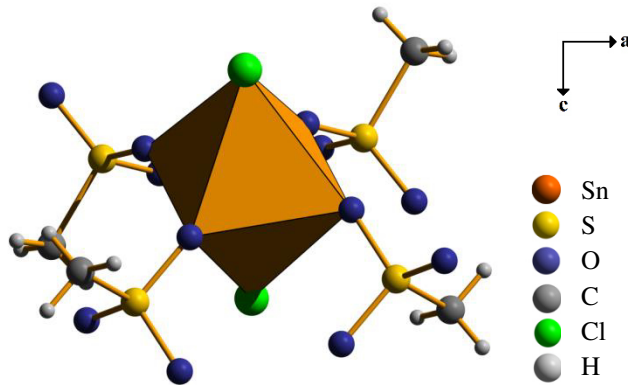


Abb. 6.3a: Koordinationspolyeder des Zinn(IV)-Ions in $\text{SnCl}_2(\text{CH}_3\text{SO}_3)_2$

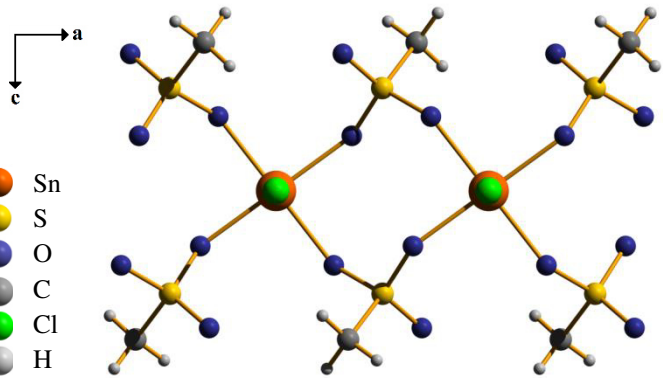


Abb. 6.3b: Koordinationsschema der Methansulfonat-Anionen im $\text{SnCl}_2(\text{CH}_3\text{SO}_3)_2$ mit Wachstum in Richtung [100]

Diese Stränge sind in der Art einer dichtesten Stäbchenpackung angeordnet (Abb. 6.3d). In den Strängen liegen die $[\text{SnCl}_2\text{O}_4]$ -Oktaeder zueinander versetzt (Abb. 6.3c).

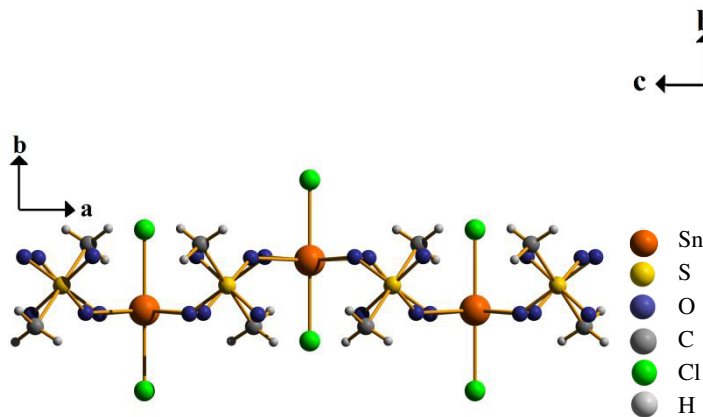


Abb. 6.3c: Projektion der Kette mit versetzten $[\text{SnCl}_2\text{O}_4]$ -Oktaedern im $\text{SnCl}_2(\text{CH}_3\text{SO}_3)_2$ auf (001)

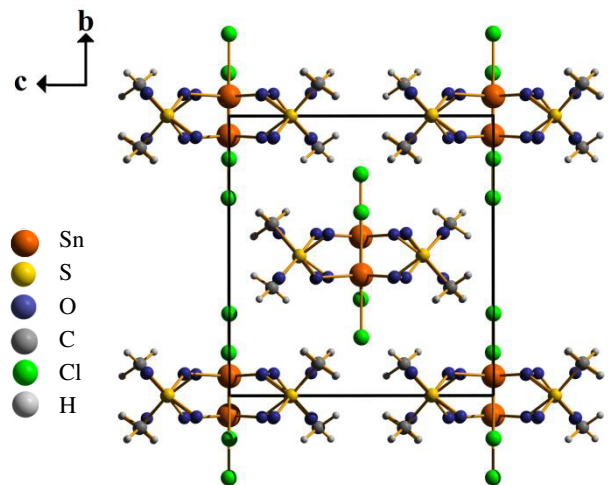


Abb. 6.3d: Projektion der Elementarzelle mit gestapelten Ketten im $\text{SnCl}_2(\text{CH}_3\text{SO}_3)_2$ auf (100)

$\text{SnCl}_2(\text{CH}_3\text{SO}_3)_2$ wurde in Zusammenarbeit mit *Mona Struckmann* während ihrer Bachelorarbeit dargestellt.

6.4 Thermoanalyse von $\text{SnCl}_2(\text{CH}_3\text{SO}_3)_2$

In einen Korundtiegel wurden 6,8 mg von $\text{SnCl}_2(\text{CH}_3\text{SO}_3)_2$ eingewogen und im Stickstoffstrom mit $10\text{ }^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ auf $1050\text{ }^\circ\text{C}$ erhitzt. Die Verbindung zersetzt sich ab $120\text{ }^\circ\text{C}$ in zwei endothermen Stufen und endet bei $440\text{ }^\circ\text{C}$ (Abb. 6.4.1a). Die erste Stufe von 120 bis $240\text{ }^\circ\text{C}$ mit einem Massenverlust von 4% ist der Abgabe von anhaftender Methansulfonsäure aus dem Reaktionsgemisch zuzuordnen. Bei der zweiten Stufe zwischen 240 und $440\text{ }^\circ\text{C}$ mit einem gemessenen Massenverlust von 69% liegt die Abgabe von zwei Chloratomen sowie der Methansulfonatgruppen unter deren gleichzeitiger Zersetzung vor. Berechnet ergibt das einen Massenverlust von 60% . Die Abweichung von 9% vom berechneten zum gemessenen Massenverlust könnte durch die Abgabe von noch anhaftender Methansulfonsäure in den Kristallen oder durch partielle Bildung bei der Zersetzung von SnCl_4 erklärt werden. Der Rückstand wurde pulverdiffraktometrisch untersucht und als SnO_2 identifiziert (Abb. 6.4.1b).^[39]

Tab. 6.4.1: Daten zum thermischen Abbau von $\text{SnCl}_2(\text{CH}_3\text{SO}_3)_2$

Stufe	$T_{\text{Beginn}} / ^\circ\text{C}$	$T_{\text{Ende}} / ^\circ\text{C}$	$T_{\text{max}} / ^\circ\text{C}$	berechneter Massenverlust	gemessener Massenverlust
I	120	240	190	-	4%
II	240	440	350	60%	69%
Σ				60%	69%

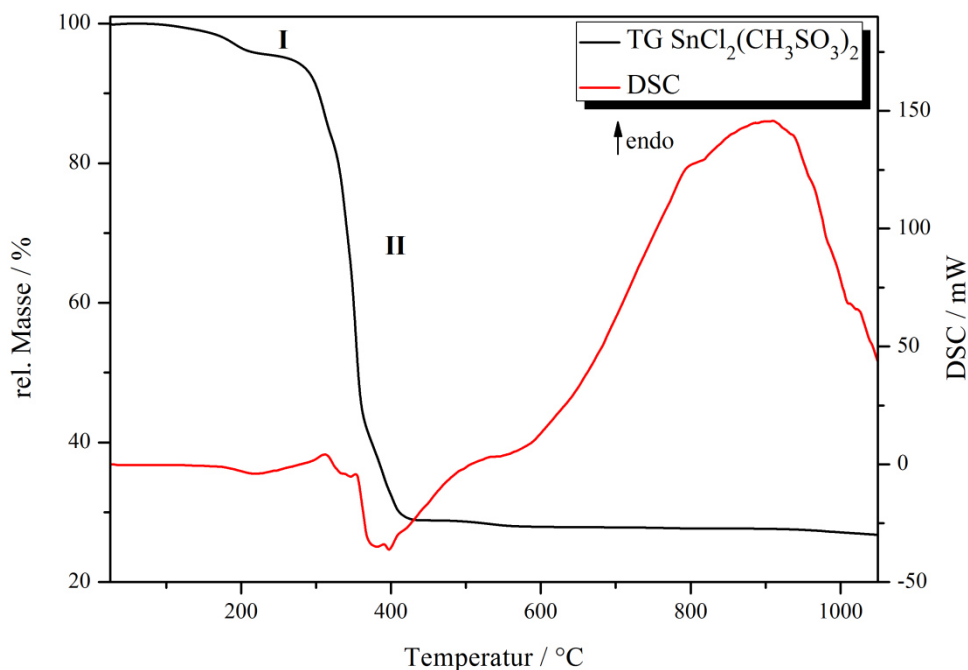


Abb. 6.4.1a: DSC/TG-Diagramm von $\text{SnCl}_2(\text{CH}_3\text{SO}_3)_2$

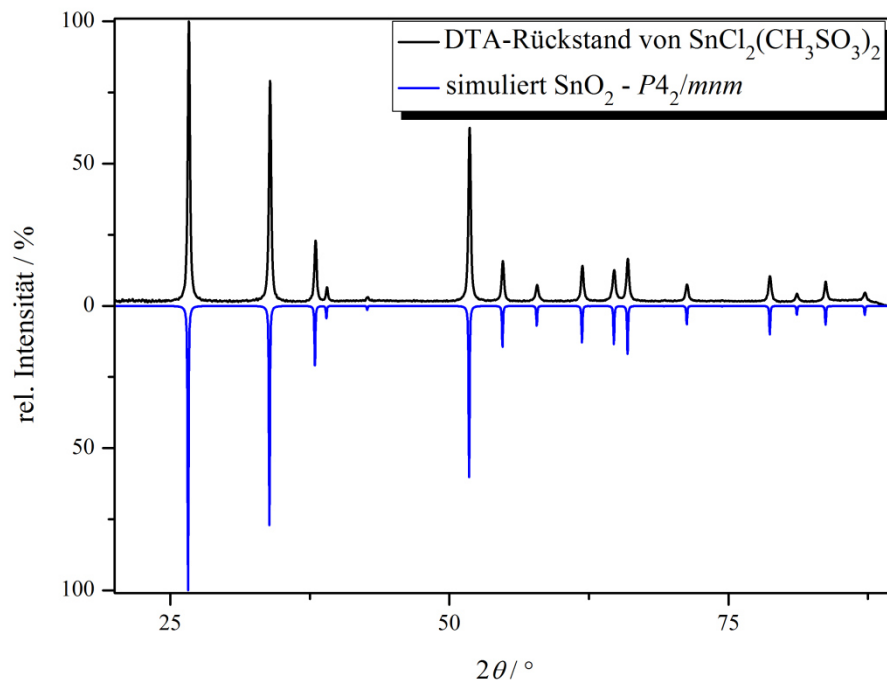


Abb. 6.4.1b: Pulverdiffraktogramm des Rückstands der thermischen Zersetzung von $\text{SnCl}_2(\text{CH}_3\text{SO}_3)_2$ im Vergleich mit dem simulierten Diffraktogramm von SnO_2 ^[39]

7. Halogenid-Methansulfonate des Thalliums

7.1 Allgemeines

Thallium(III)-halogenide und -pseudohalogenide wurden von *Blixt* et al. schon Mitte der 90iger Jahre untersucht und charakterisiert.^[57] Die Untersuchungen wurden dabei in wässriger Lösung vorgenommen. Alle Strukturvorschläge wurden nicht aus Einkristallstrukturanalysen erhalten, sondern auf Grundlage von EXAFS-Messungen getroffen.^[57] Dabei konnte unter anderem ein $(\text{TlX}_n(\text{H}_2\text{O})_{6-n})^{(3-n)+}$ -Kation ($\text{X} = \text{Cl}$ oder Br , $n = 1-2$) charakterisiert werden. Bei den $[\text{TlX}_2]^+$ -Kation ($\text{X} = \text{Cl}$ oder Br) konnten *cis*- und *trans*-Zustände nachgewiesen werden, die mit Infrarot- bzw. Raman-Spektroskopie sowie weiteren spektroskopischen Methoden näher charakterisiert wurden. Das Ziel dieser Arbeit war es nun, die $[\text{TlX}_2]^+$ -Kationen in kristalliner Form zu stabilisieren und die erhaltenen Verbindungen einkristalldiffraktometrisch zu charakterisieren.

7.2 Synthesen von $\text{TlCl}_2(\text{CH}_3\text{SO}_3)$ und $\text{TlBr}_2(\text{CH}_3\text{SO}_3)$

Für die Synthese von $\text{TlCl}_2(\text{CH}_3\text{SO}_3)$ wurden 300 mg Thallium(I)-nitrat und 132 mg Natriumchlorid in eine Duranglasampulle mit 3 ml reiner Methansulfonsäure gefüllt. Anschließend wurde die Ampulle evakuiert und zugeschmolzen. Danach wurde die Ampulle in einem Blockthermostaten innerhalb

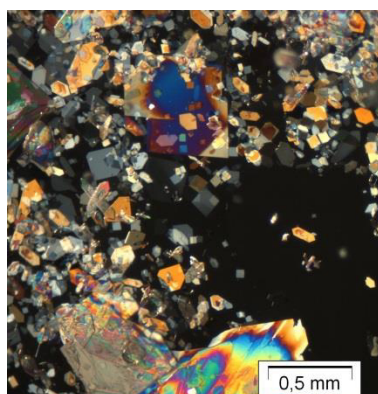


Abb. 7.2a: Lichtmikroskopische Aufnahme der farblosen Plättchen von $\text{TlCl}_2(\text{CH}_3\text{SO}_3)$

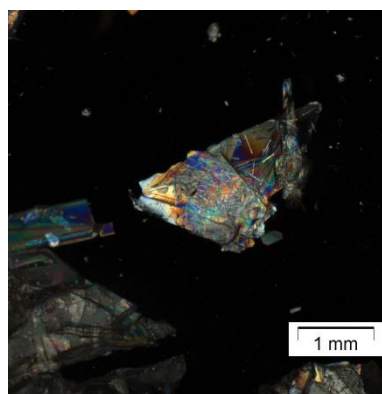


Abb. 7.2b: Lichtmikroskopische Aufnahme der farblosen Plättchen von $\text{TlBr}_2(\text{CH}_3\text{SO}_3)$

von 24 h auf 140 °C erhitzt, 80 h bei dieser Temperatur gehalten und innerhalb von 160 h auf Raumtemperatur abgekühlt. Es bildeten sich farblose Plättchen von $\text{TlCl}_2(\text{CH}_3\text{SO}_3)$ (Abb. 7.2a). Das Thallium-Ion wurde bei der Reaktion von Tl(I) zu Tl(III) oxidiert. Analog zu $\text{TlCl}_2(\text{CH}_3\text{SO}_3)$ kann das isotype $\text{TlBr}_2(\text{CH}_3\text{SO}_3)$ aus 300 mg Thallium(I)-nitrat, 50 μl Brom in 3 ml reiner Methansulfonsäure dargestellt werden. Die Ampulle wurde dem gleichen Temperaturprogramm unterzogen, wie für $\text{TlCl}_2(\text{CH}_3\text{SO}_3)$ beschrieben. Es bilden sich feuchtigkeitsempfindliche, farblose Plättchen von $\text{TlBr}_2(\text{CH}_3\text{SO}_3)$ (Abb. 7.2b).

7.3 Kristallstrukturen von $\text{TlCl}_2(\text{CH}_3\text{SO}_3)$ und $\text{TlBr}_2(\text{CH}_3\text{SO}_3)$

Die beiden Thalliumverbindungen sind isotyp zueinander. Beide Strukturen kristallisieren orthorhombisch in der Raumgruppe $Pbcm$ mit je vier Formeleinheiten pro Elementarzelle (Tab. 7.3.1). Weitere kristallographische Daten befinden sich in der Tab. 1.3B im Anhang. In beiden Verbindungen liegt ein lineares $[\text{X-Tl-X}]^+$ -Kation ($\text{X} = \text{Cl}$ oder Br) vor. Die Tl-Cl-Bindungslänge liegt bei $2,309(2) \text{ \AA}$, Tl-Br weist eine Bindungslänge von $2,4381(8) \text{ \AA}$ auf. Damit handelt es sich um eine starke kovalente Bindung. In Kooperation mit dem Arbeitskreis *Klüner* wurden von *Jan Warfsman* in seiner Bachelorarbeit Berechnungen

über die Tl-X-Bindung ($\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}$) durchgeführt. Für Die Tl-Cl-Bindung ergab sich mit der B3LYP Methode und dem cc-pVTZ Basissatz ein Wert von $2,281 \text{ \AA}$. Mit derselben Methode und Basissatz wurde für die Tl-Br-Bindung eine Länge von $2,434 \text{ \AA}$ bestimmt.^[58] Beide berechneten Werte stellen eine gute Übereinstimmung mit den gemessenen Werten dar. Weitere Tl-X-Bindungslängen verschiedener Thallium(III)-Komplexe befinden sich in Tab. 7.3.2. In der Struktur gibt es nur ein kristallographisch unterscheidbares Thalliumatom auf der speziellen *Wyckoff*-Lage 4c der Raumgruppe $Pbcm$. Das Tl(III)-Ion wird axial von zwei Halogenid- und vier Methansulfonat-Anionen in der äquatorialen Ebene zu einer hexagonalen Bipyramide koordiniert (Abb. 7.3a).

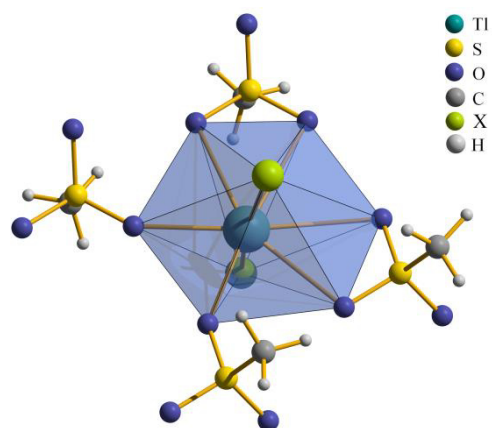


Abb. 7.3a: $[\text{TlX}_2\text{O}_6]$ -Bipyramide mit koordinierenden Methansulfonat-Anionen in $\text{TlX}_2(\text{CH}_3\text{SO}_3)$ ($\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}$)

Tab. 7.3.1: Kristallographische Daten der Thallium(III)-halogenid-methansulfonate

	$\text{TlCl}_2(\text{CH}_3\text{SO}_3)$	$\text{TlBr}_2(\text{CH}_3\text{SO}_3)$
molare Masse / $\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$	370,38	459,28
Raumgruppe	$Pbcm$ (Nr. 57)	$Pbcm$ (Nr. 57)
Kristallsystem	orthorhombisch	orthorhombisch
Gitterkonstanten / Å	$a = 4,626(1)$ $b = 14,972(3)$ $c = 10,019(2)$	$a = 4,6529(5)$ $b = 15,730(1)$ $c = 10,246(1)$
Volumen / Å^3	693,8(2)	749,9(1)
Z	4	4

Dabei koordiniert das eine kristallographisch unterscheidbare Methansulfonat-Anion zweimal je zweizählig chelatisierend und zweimal einzählig an die Thallium-Kationen (Abb. 7.3b). Die einzelnen

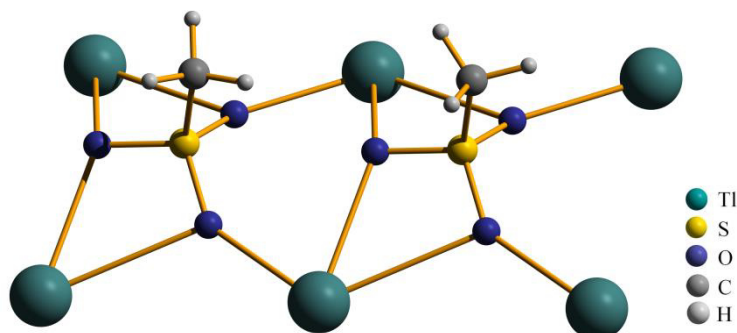


Abb. 7.3b: Koordinationsschema der Methansulfat-Anionen in $\text{TlX}_2(\text{CH}_3\text{SO}_3)$ ($\text{X} = \text{Cl}$ oder Br)

hexagonalen Bipyramiden werden durch die Methansulfonat-Anionen untereinander über Ecken verknüpft. Jede $[\text{TlX}_2\text{O}_6]$ -Bipyramide ist mit vier anderen Bipyramiden verknüpft. Dabei koordiniert eine Bipyramide mit je zwei Kanten und zwei Ecken an jeweils zwei benachbarte Bipyramiden (Abb. 7.3d). Insgesamt bilden sich somit Schichten aus. In diesen Schichten sind die Polyeder leicht zueinander gekippt (Abb. 7.3c). Die Methansulfonat-Anionen verknüpfen die Tl(III)-Ionen in der (010)-Ebene. Dabei sind die Methylgruppen alternierend nach oben und nach unten ausgerichtet (Abb. 7.3e). Dadurch sind die Winkel $\text{X-O}_{\text{Brücke}}-\text{X}$ ($\text{X} = \text{Cl}$ oder Br) auf 130° auf geweitet, bzw. auf 61° gestaucht (Abb. 7.3c). Der kleine Winkel bezeichnet den Kippwinkel zweier Bipyramiden zueinander. Für die Tl-O_{ein} -Bindungslängen wurden Werte von $2,438(5)$ bis $2,446(6)$ Å ermittelt. Etwas länger sind die Tl-O_{che} -Bindungslängen mit $2,737(3)$ Å (Chlorid) und $2,786(3)$ Å (Bromid). Die S-O-Bindungslängen zeigen Werte von $1,454(6)$ bis $1,470(6)$ Å und liegen somit in Bereich der typischen S-O-Bindungen im Methansulfonat-Anion.^[5]

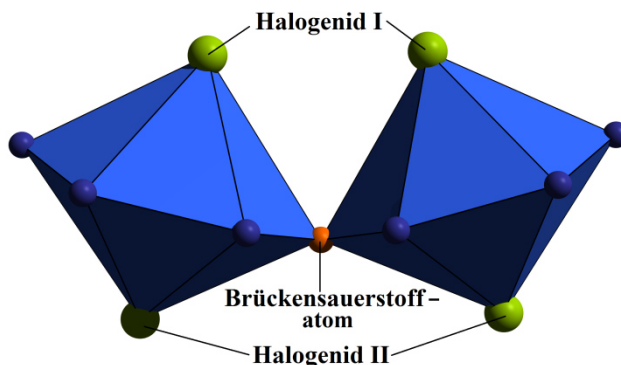


Abb. 7.3c: Darstellung der Bipyramiden für die Betrachtung des Kippwinkels in $\text{TlX}_2(\text{CH}_3\text{SO}_3)$ ($\text{X} = \text{Cl}$ oder Br)

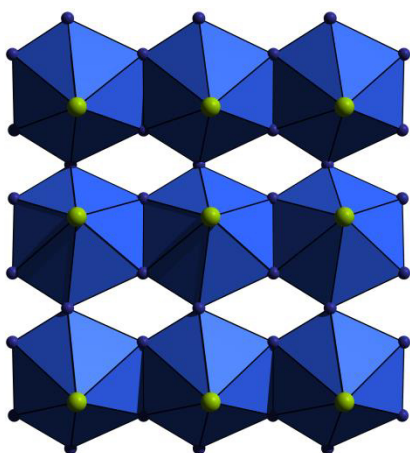


Abb. 7.3d: Projektion der $[\text{TlX}_2\text{O}_6]$ -Bipyramidenschicht in $\text{TlX}_2(\text{CH}_3\text{SO}_3)$ ($\text{X} = \text{Cl}$ oder Br) auf die (010)-Ebene

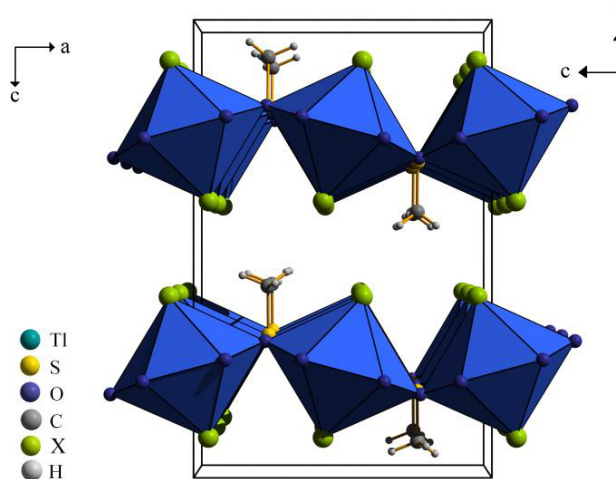


Abb. 7.3e: Darstellung der $[\text{TlX}_2\text{O}_6]$ -Bipyramiden mit koordinierenden Methansulfonat-Anionen in $\text{TlX}_2(\text{CH}_3\text{SO}_3)$ ($\text{X} = \text{Cl}$ oder Br) entlang [100]

Tab. 7.3.2: Tl-X-Bindungslängen verschiedener Thallium(III)-halogenid-Verbindungen

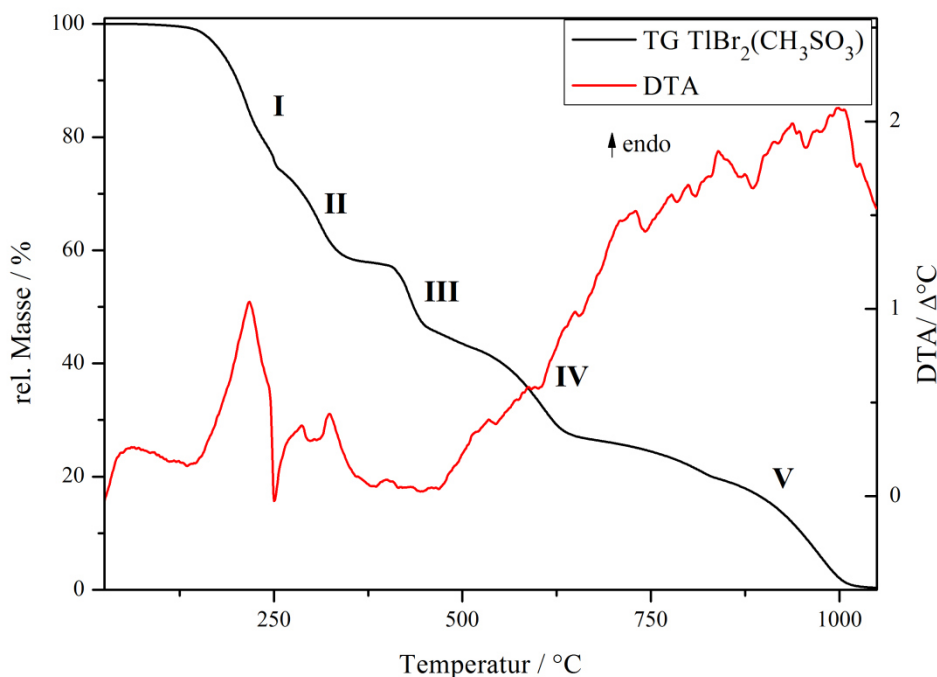
Verbindung	Tl-X / Å	Tl-X (berechnet) / Å
[TlCl ₂] ⁺	2,309(2)	2,281
[TlCl(H ₂ O) ₅] ²⁺ [57]	2,37(2)	
[TlCl ₂ (H ₂ O) ₄] ⁺ [57]	2,37(2)	2,357
[TlBr ₂] ⁺	2,439(1)	2,434
[TlBr(H ₂ O) ₅] ²⁺ [57]	2,50(2)	
[TlBr ₂ (H ₂ O) ₄] ⁺ [57]	2,49(2)	2,498

7.4 Thermoanalyse von TlBr₂(CH₃SO₃)

Die Thermoanalyse der TlX₂(CH₃SO₃)-Verbindungen wird hier exemplarisch für TlBr₂(CH₃SO₃) vorgestellt. Das Zersetzungsverhalten von TlCl₂(CH₃SO₃) sollte jenem der Brom-Verbindung entsprechen. In einen Korundtiegel wurden 22 mg von TlBr₂(CH₃SO₃) eingewogen und im Stickstoffstrom mit 10 °C·min⁻¹ auf 1050 °C erhitzt. Die Verbindung zersetzt sich ab 150 °C in fünf Stufen und die Zersetzung endet bei 1030 °C (Abb. 7.4a). Die Zersetzung ist vollständig und alle Zersetzungsprodukte werden aus dem Tiegel ausgetrieben. Aufgrund der komplexen ineinander übergehenden Zersetzungsstufen ist eine genaue Betrachtung der Zersetzungs Vorgänge nicht möglich. Alle Thallium-Verbindungen (z.B. Tl₂S, TlBr, Tl₂O₃, usw), die bei der Zersetzungsreaktion entstehen könnten, besitzen einen Siedepunkt unter 1000 °C und verflüchtigen sich bis zur Endtemperatur.

Tab. 7.4: Daten zum thermischen Abbau von TlBr₂(CH₃SO₃)

Stufe	T _{Beginn} / °C	T _{Ende} / °C	T _{max} / °C	berechneter Massenverlust	gemessener Massenverlust
I	150	270	210	-	26%
II	270	380	320	-	16%
III	380	480	430	-	14%
IV	480	670	600	-	18%
V	670	1030	820		26%
Σ					100%

Abb. 7.4a: DTA/TG-Diagramm von $\text{TlBr}_2(\text{CH}_3\text{SO}_3)$

7.5 Infrarot- und Raman-Spektroskopie von $\text{TlCl}_2(\text{CH}_3\text{SO}_3)$ und $\text{TlBr}_2(\text{CH}_3\text{SO}_3)$

Das Raman-Spektrum wurde bei Normaldruck und Raumtemperatur mit Hilfe eines FRA106 Spektrometers der Firma Bruker aufgenommen (Abb. 7.5.1a). Die Spektren von $\text{TlCl}_2(\text{CH}_3\text{SO}_3)$ und $\text{TlBr}_2(\text{CH}_3\text{SO}_3)$ wurden von $50\text{-}3500\text{ cm}^{-1}$ gemessen. Das intensivste Signal liegt für $\text{TlCl}_2(\text{CH}_3\text{SO}_3)$ bei 337 cm^{-1} und für $\text{TlBr}_2(\text{CH}_3\text{SO}_3)$ bei 209 cm^{-1} . Dabei handelt es sich um die Tl-Cl- bzw. Tl-Br-Schwingung. In Zusammenarbeit mit der Arbeitsgruppe um Prof. Klüner hat Jan Warfsmann ab initio- und DFT-Rechnungen zur Struktur und Eigenschaften des $[\text{TlX}_2]^+$ -Kationen ($\text{X} = \text{Cl}$ bzw. Br) durchgeführt. Wie aus Tab. 7.5.1 zu erkennen ist, liefert die Methode B3LYP mit dem Basissatz cc-pVTZ sehr gute Ergebnisse, die mit den experimentellen Daten übereinstimmen. Vergleicht man die Daten für die wasserfreien und wasserhaltigen Komplexe untereinander, so lassen sich sehr gut die Unterschiede der Werte untereinander erkennen. Diese Raman-Untersuchungen an den wasserhaltigen $[\text{TlX}_2]^+$ -Kationen wurden von Blixt vorgenommen.^[57]

Tab. 7.5.1: Ergebnisse für die Berechnung des $[\text{TIX}_2]^+$ -Kations und das System $[\text{TIX}_2(\text{H}_2\text{O})_4]^+$ -Kation ($X = \text{Cl}, \text{Br}$) mit der Methode B3LYP und dem Basissatz cc-pVTZ

System	IR-aktive Schwingung berechnet / cm^{-1}	Raman-aktive Schwingung berechnet / cm^{-1}	Raman-aktive Schwingung gemessen / cm^{-1}
$[\text{TiCl}_2]^+$	426	343	337
$[\text{TiCl}_2(\text{H}_2\text{O})_4]^+^{[57]}$	378	321	318
$[\text{TlBr}_2]^+$	299	210	209
$[\text{TlBr}_2(\text{H}_2\text{O})_4]^+^{[57]}$	265	215	198

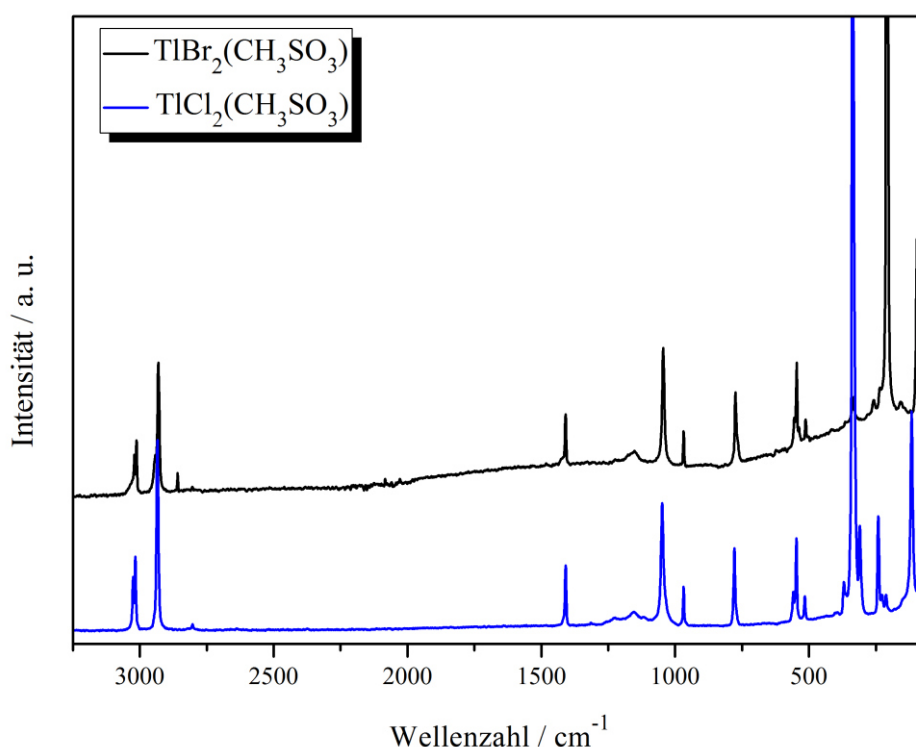


Abb. 7.5.1a: Raman-Spektrum von $\text{TiCl}_2(\text{CH}_3\text{SO}_3)$ (blau) und $\text{TlBr}_2(\text{CH}_3\text{SO}_3)$ (schwarz)

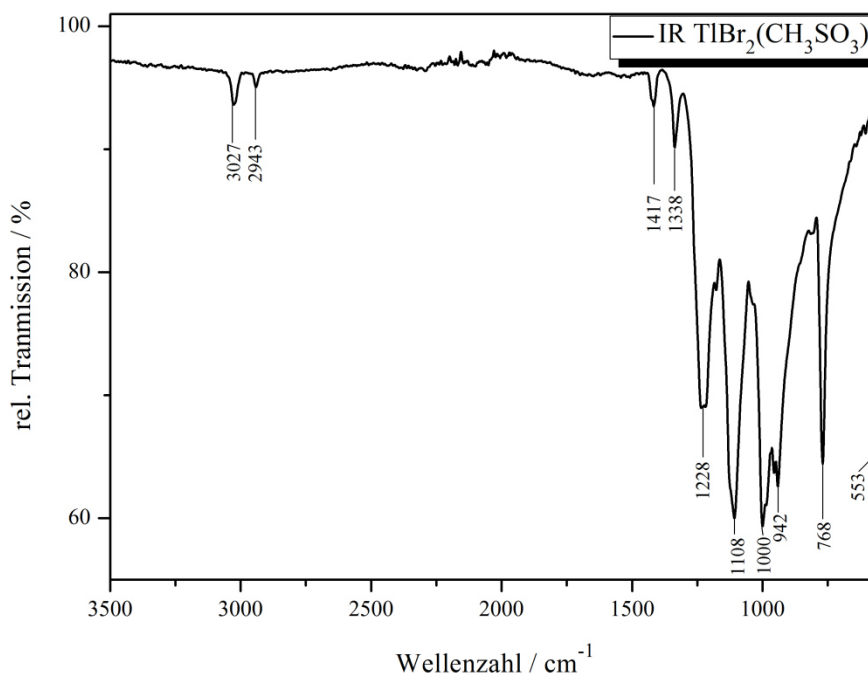
Im unverzerrten Zustand und gestaffelter Orientierung des SO_3^- - und des CH_3 -Teils zueinander, besitzt das CH_3SO_3^- -Ion C_{3v} -Symmetrie. In diesem Idealfall sind zwölf Normalschwingungen zu erwarten, die sich auf die Rassen A_1 (5x), A_2 (1x) und E (6x) aufteilen.^[59] Die Torsionsschwingung A_2 wird spektroskopisch nicht beobachtet, da sie weder IR- noch Raman-aktiv ist. Die Schwingungen und ihre Zuordnung sind in Tab. 7.5.2 in der ersten Spalte aufgeführt.^[60] In beiden Verbindungen liegt das Schwefelatom auf der speziellen Punktlage $4d$. Somit besitzt das CH_3SO_3^- -Ion in diesem Fall die C_s -Symmetrie.

Tab. 7.5.2: IR- und Raman-Banden (cm^{-1}) und ihre Zuordnung

				$\text{TlCl}_2(\text{CH}_3\text{SO}_3)$	$\text{TlBr}_2(\text{CH}_3\text{SO}_3)$	
Schwingungen bei C_{3v} -Symmetrie (Banden für $\text{CH}_3\text{SO}_3\text{H}$)				gemessen Raman	gemessen IR	gemessen Raman
ν_7	$\nu(\text{C-H})$	E	3024	3025, 3016	3027	3021, 3012
ν_1	$\nu(\text{C-H})$	A_1	2946	2934	2943	2930
ν_8	$\delta(\text{CH}_3)$	E	1426	1409	1417	1409
ν_2	$\delta(\text{CH}_3)$	A_1	1354	n. b.	1338	n. b.
ν_{10}	$\nu(\text{S-O})$	E	1206	n. b.	1228	n. b.
ν_4	$\nu(\text{S-O})$	A_1	1051	1152, 1048	1108	1152, 1045
ν_9	$\omega(\text{CH}_3)$	E	969	968	1000, 942	968
ν_3	$\nu(\text{S-C})$	A_1	787	780	768	776
ν_5	$\delta(\text{SO}_3)$	A_1	561	558, 547	553	545
ν_{11}	$\delta(\text{SO}_3)$	E	536	515		513
ν_{12}	$\omega(\text{SO}_3)$	E	349	369, 310		333

n. b. = nicht beobachtet

Das IR-Spektrum wurde bei Raumtemperatur auf dem Gerät Bruker Tensor 27 mit der ATR-Methode (attenuated total reflection) gemessen. Die Messung wurde im Wellenzahlbereich von 500 - 3500 cm^{-1} aufgenommen.

Abb. 7.6a: IR-Spektrum von $\text{TlBr}_2(\text{CH}_3\text{SO}_3)$

C. Trifluormethansulfonate

Allgemeines

Die Trifluormethansulfonsäure ist ein Derivat der Methansulfonsäure. Alle drei Wasserstoffatome der Methylgruppe wurden durch elektrophilere Fluoratome ersetzt. Durch die elektronenziehende Trifluormethylgruppe erniedrigt sich die Elektronendichte am Schwefelatom, wodurch die Elektronendichte in den S-O-Bindungen sinkt. Das führt dazu, dass das Proton sehr leicht abgegeben werden kann, was die Trifluormethansulfonsäure zu einer Supersäure macht. Ihr Anion, das Trifluormethansulfonat-Anion oder auch kurz Triflat-Anion genannt, wird somit zu einem schwach koordinierenden Anion. Dies erschwert das Kristallisieren wasserfreier Triflate enorm. Deswegen sind nur wenige Kristallstrukturen von Triflaten bekannt. In ihrer Publikation von 2006 beschreiben *Dinnebier et al.* 2006 von einigen einfachen Triflaten zweiwertiger Kationen wie $M(\text{CF}_3\text{SO}_3)_2$ ($M = \text{Mg, Ca, Ba, Cu, Zn}$), die als Schichtenverbindungen kristallisieren.^[61] *Logemann et al.* gelang es 2013, ternäre Gold(III)-triflate der Zusammensetzung $M[\text{Au}(\text{CF}_3\text{SO}_3)_4]$ ($M = \text{Li - Rb, Ag}$) zu synthetisieren und charakterisieren.^[62]

8. Triflate der VI. Nebengruppe

8.1 Allgemeines

Triflate der Gruppe 6 sind bisher weitgehend unbekannt. Fast alle gehören zu den Organometallverbindungen, wobei das Triflat-Anion meistens als schwach koordinierendes Anion fungiert. Gelegentlich koordinieren ein oder zwei Triflat-Anionen in $\text{CrCp}^*(\text{NO})_2(\text{CF}_3\text{SO}_3)$, $\text{Cr}(\text{C}_6\text{H}_4(\text{NH}_2)_2)(\text{CF}_3\text{SO}_3)_4\cdot\text{Et}_2\text{O}$, oder im Falle des Molybdäns in $\text{Cp}_2\text{MoH}(\text{CF}_3\text{SO}_3)$, $\text{Cp}^*\text{MoH}(\text{CF}_3\text{SO}_3)$, $\text{CpMo}(\text{CO})_3(\text{CF}_3\text{SO}_3)$ und $\text{Mo}(\text{CO})_2(\text{C}_9\text{H}_{14}\text{N}_2)_2(\text{CF}_3\text{SO}_3)_2$.^[63-67] Für Molybdän sind besonders die niedervalenten Verbindungen von Interesse. In diesem wird eine Metall-Metall-Bindung ausgebildet und die Länge dieser Bindung hängt vom koordinierenden Liganden sowie der Oxidationsstufe der Metalle ab. Diese niedervalenten Molybdänverbindungen wurden von *Abbott* und Mitarbeitern untersucht. Dabei wurden $\text{Mo}_2(\text{CH}_3\text{SO}_3)_4$ und $\text{Mo}_2(\text{CF}_3\text{SO}_3)_4$ als strukturanaloge Verbindungen zum $\text{Mo}_2(\text{CH}_3\text{COO})_4$ beschrieben.^[68-70] Eine Einkristallstrukturanalyse konnte leider nicht durchgeführt werden, wodurch die Charakterisierung lediglich auf Infrarot-Spektroskopie beruht. Die kürzeste literaturbekannte Mo-Mo-Bindung liegt mit 2,089 Å in $\text{Mo}_2(\text{CH}_3\text{COO})_4$ vor. Für Wolfram ist bislang nur eine Verbindung mit mindestens zwei koordinierenden Triflat-Anionen bekannt. Diese wurde von *Chisholm et al.* 1992 als $\text{W}_2(\text{N}(\text{CH}_3)_2)_4(\text{CF}_3\text{SO}_3)_2$ beschrieben und publiziert.^[71] Dabei handelt es sich ebenfalls um eine niedervalente Wolframverbindung, in der eine W-W-Bindung vorhanden ist. Einige wenige metallorganische Wolframverbindungen mit koordinierenden Triflat-Anionen sind ebenfalls literaturbekannt.

8.2 Synthese von $(\text{H}_3\text{O})_3[\text{Cr}(\text{CF}_3\text{SO}_3)_6]$, $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_5\text{Cl}](\text{CF}_3\text{SO}_3)_2$,

$\text{Rb}[\text{Mo}_2(\text{CF}_3\text{SO}_3)_5] \cdot 2\text{CF}_3\text{SO}_3\text{H}$, $\text{Cs}[\text{Mo}_2(\text{CF}_3\text{SO}_3)_5] \cdot 2\text{CF}_3\text{SO}_3\text{H}$ und $\text{K}_2[\text{MoO}(\text{CF}_3\text{SO}_3)_5]$

Für $(\text{H}_3\text{O})_3[\text{Cr}(\text{CF}_3\text{SO}_3)_6]$ wurden in einer Duranglasampulle 200 mg Chrom(III)-chlorid-Hexahydrat mit 3 ml konzentrierter Trifluormethansulfonsäure versetzt. Anschließend wurde die Ampulle evakuiert und zugeschmolzen. Danach wurde sie innerhalb von 48 h auf 140 °C erhitzt, 90 h bei der Temperatur gehalten und innerhalb 170 h auf Raumtemperatur abgekühlt. Das Produkt bildete sich in Form grüner Kristalle (Abb. 8.2a).



Abb. 8.2a: Lichtmikroskopische Aufnahme der moosgrünen Kristalle von $(\text{H}_3\text{O})_3[\text{Cr}(\text{CF}_3\text{SO}_3)_6]$

Für $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_5\text{Cl}](\text{CF}_3\text{SO}_3)_2$ wurden in einer Duranglasampulle unter Schutzgas 100 mg Chrom(II)-chlorid, 3 ml Trifluormethansulfonsäure und 1 ml entgastetes Wasser gefüllt. Anschließend wurde die Ampulle evakuiert und zugeschmolzen. Danach wurde sie in einem Blockthermostat innerhalb von 20 h auf 130 °C erhitzt, 48 h bei der Temperatur gehalten und innerhalb von 152 h auf Raumtemperatur abgekühlt. Das Produkt bildete sich in Form grüner Blöcke (Abb. 8.2b). Das Wasser wurde als Lösungsmittel und Kristallisationsmittel hinzugegeben, da eine Kristallisation ohne Zugabe von Wasser misslingt.

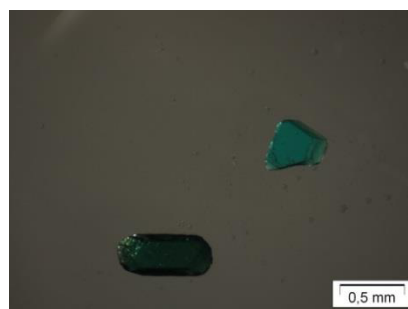


Abb. 8.2b: Lichtmikroskopische Aufnahme der grünen Kristalle von $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_5\text{Cl}](\text{CF}_3\text{SO}_3)_2$

Für $\text{A}[\text{Mo}_2(\text{CF}_3\text{SO}_3)_5] \cdot 2\text{CF}_3\text{SO}_3\text{H}$ (A = Rb, Cs) wurden in einer Duranglasampulle unter Schutzgas 200 mg Molybdän(II)-acetat, 135 mg Rubidiumcarbonat bzw. 191 mg Cäsiumcarbonat und jeweils 1,7 ml Trifluormethansulfonsäure gefüllt. Die Ampulle wurde anschließend evakuiert und zugeschmolzen und in einem Blockthermostat innerhalb von 4 h auf 110 °C erhitzt, 24 h bei der Temperatur gehalten und innerhalb von 72 h auf Raumtemperatur abgekühlt. Es konnten für das Rubidium rote luft- und feuchtigkeitsempfindliche Plättchen von $\text{Rb}[\text{Mo}_2(\text{CF}_3\text{SO}_3)_5] \cdot 2\text{CF}_3\text{SO}_3\text{H}$ (Abb. 8.2c) bzw. für das Cäsium rote luft- und feuchtigkeitsempfindliche Nadeln von $\text{Cs}[\text{Mo}_2(\text{CF}_3\text{SO}_3)_5] \cdot 2\text{CF}_3\text{SO}_3\text{H}$ (Abb. 8.2d) erhalten werden.

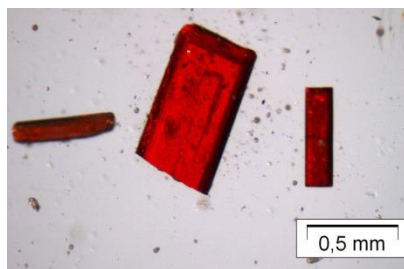


Abb. 8.2c: Lichtmikroskopische Aufnahme der roten Plättchen von $\text{Rb}[\text{Mo}_2(\text{CF}_3\text{SO}_3)_5] \cdot 2\text{CF}_3\text{SO}_3\text{H}$

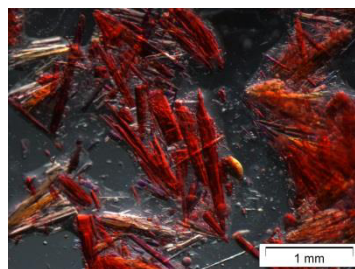


Abb. 8.2d: Lichtmikroskopische Aufnahme der roten Nadeln von $\text{Cs}[\text{Mo}_2(\text{CF}_3\text{SO}_3)_5] \cdot 2\text{CF}_3\text{SO}_3\text{H}$

Für $\text{K}_2[\text{MoO}(\text{CF}_3\text{SO}_3)_5]$ wurden in einer Duranglasampulle 300 mg $\text{K}_4[\text{Mo}_2(\text{SO}_4)_4]$ und 1,1 ml Trifluormethansulfonsäure gefüllt, evakuiert und zugeschmolzen. Anschließend wurde die Ampulle in einem Blockthermostat innerhalb von 4 h auf 110 °C erhitzt, 44 h bei der Temperatur gehalten und innerhalb von 50 h auf Raumtemperatur abgekühlt. Dabei bildeten sich grüne Kristalle von $\text{K}_2[\text{MoO}(\text{CF}_3\text{SO}_3)_5]$ (Abb. 8.2e).

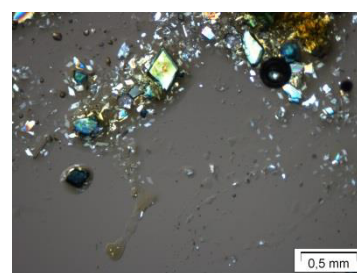


Abb. 8.2e: Lichtmikroskopische Aufnahme der grünen Plättchen von $\text{K}_2[\text{MoO}(\text{CF}_3\text{SO}_3)_5]$

8.3 Kristallstrukturen

8.3.1 Kristallstruktur von $(\text{H}_3\text{O})_3[\text{Cr}(\text{CF}_3\text{SO}_3)_6]$ und $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_5\text{Cl}](\text{CF}_3\text{SO}_3)_2$

$(\text{H}_3\text{O})_3[\text{Cr}(\text{CF}_3\text{SO}_3)_6]$ kristallisiert monoklin in der Raumgruppe $P2_1/n$ mit acht Formeleinheiten pro Elementarzelle. Weitere kristallographische Daten befinden sich in der Tab. 1.1C im Anhang. $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_5\text{Cl}](\text{CF}_3\text{SO}_3)_2$ kristallisiert monoklin in der Raumgruppe $P2_1/m$ mit zwei Formeleinheiten pro Elementarzelle. Weitere kristallographische Daten befinden sich in der Tab. 1.1C im Anhang.

Tab. 8.3.1: Kristallographische Daten der Chrom(III)-triflate

	$(\text{H}_3\text{O})_3[\text{Cr}(\text{CF}_3\text{SO}_3)_6]$	$[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_5\text{Cl}](\text{CF}_3\text{SO}_3)_2$
molare Masse / $\text{g} \cdot \text{mol}^{-1}$	1003,54	475,68
Raumgruppe	$P2_1/n$ (Nr. 14)	$P2_1/m$ (Nr. 11)
Kristallsystem	monoklin	monoklin
Gitterkonstanten / Å	$a = 14,534(1)$ $b = 14,611(1)$ $c = 29,664(2)$ $\beta = 97,334(4)^\circ$	$a = 9,932(1)$ $b = 7,748(1)$ $c = 9,943(1)$ $\beta = 103,51(2)^\circ$
Volumen / Å³	6247,6(8)	744,0(2)
Z	8	2

In der Struktur von $(\text{H}_3\text{O})_3[\text{Cr}(\text{CF}_3\text{SO}_3)_6]$ befinden sich drei kristallographisch unterscheidbare Chromatome auf der allgemeinen *Wyckoff*-Lage $4e$ und den speziellen Lagen $2c$ und $2d$ der Raumgruppe $P2_1/n$. Jedes Chromatom wird von sechs einzähnig koordinierenden Triflat-Anionen in Form eines regelmäßigen Oktaeder koordiniert (Abb. 8.3.1a). Die Triflat-Anionen koordinieren an keine weiteren Chrom-Ionen und es bilden sich komplexe Anionen der Zusammensetzung $[\text{Cr}(\text{CF}_3\text{SO}_3)_6]^{3-}$ aus, deren Ladung durch H_3O^+ -Kationen kompensiert

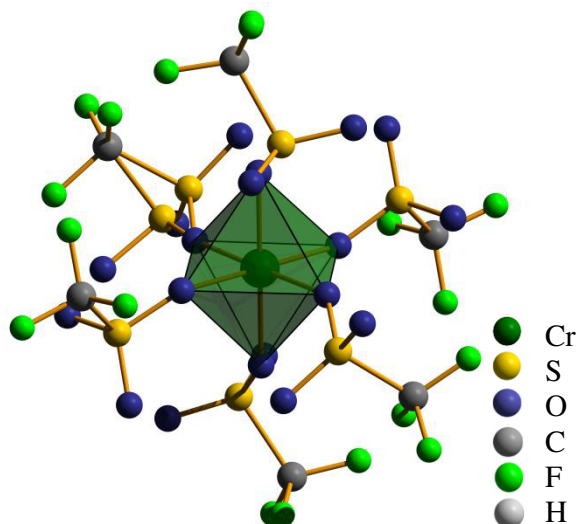


Abb. 8.3.1a: Koordinationspolyeder des Cr(III)-Ion in $(\text{H}_3\text{O})_3[\text{Cr}(\text{CF}_3\text{SO}_3)_6]$

wird. Für die Bindungslänge Cr-O können Werte von $1,942(3) - 1,971(3) \text{ \AA}$ ermittelt werden. Diese Werte stimmen gut mit jenen aus $\text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3$, $1,93 - 1,99 \text{ \AA}$ für ein Cr(III)-Ion überein.^[72] Bei den Bindungswinkeln O-Cr-O liegen die Werte nahe dem idealen Oktaederwinkel. Alle weiteren Bindungslängen liegen im literaturbekannten Bereich für Triflate. Die Gegenkationen bilden sich aus dem Kristallwasser des Eduktes, welche sich in der Gesamtstruktur zwischen den Anionen befinden und über Wasserstoffbrückenbindungen mit den nicht-koordinierenden Sauerstoff-Atomen der Triflat-Anionen wechselwirken. Die Wasserstoffbrückenbindungen liegen mit D-A-Bindungslängen von $2,54 - 2,87 \text{ \AA}$ und D-A-Winkeln von $120 - 174^\circ$ im mäßig starken Bereich.^[73] Die $[\text{CrO}_6]$ -Oktaeder sowie die Triflat-Anionen bilden eine schichtartige Struktur aus und werden über Wasserstoffbrückenbindungen der Oxonium-Ionen miteinander vernetzt (Abb. 8.3.1b).

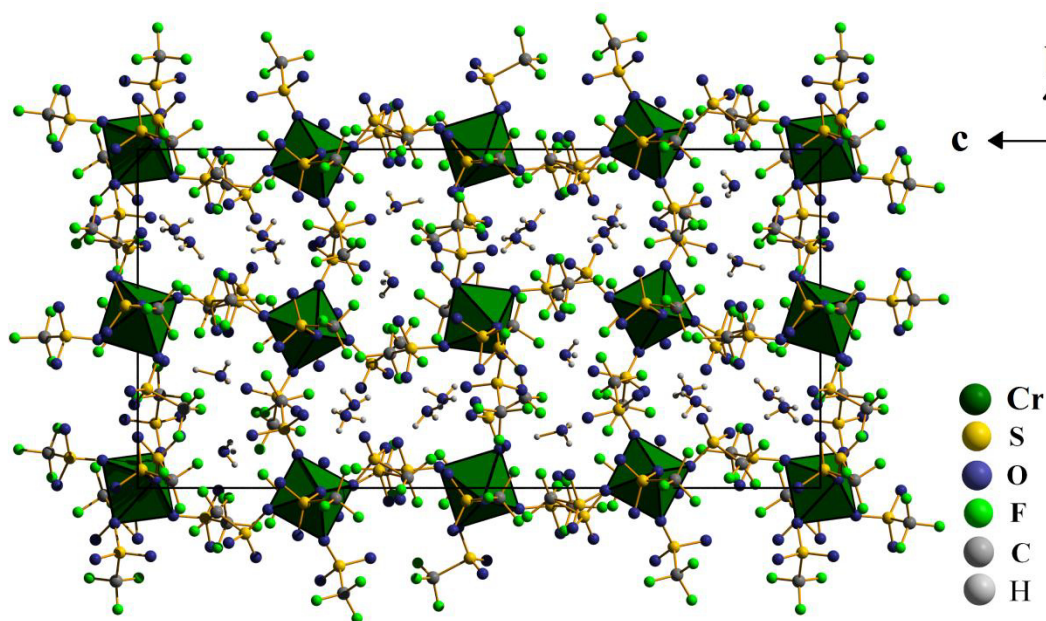


Abb. 8.3.1b: Projektion der Kristallstruktur von $(\text{H}_3\text{O})_3[\text{Cr}(\text{CF}_3\text{SO}_3)_6]$ auf die (100)-Ebene

In der Kristallstruktur von $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_5\text{Cl}](\text{CF}_3\text{SO}_3)_2$ wird das Chrom-Ion, welches auf der speziellen *Wyckoff*-Lage $2e$ der Raumgruppe $P2_1/m$ liegt, von drei kristallographisch unterscheidbaren Wasser-Molekülen und einem Chlorid-Anion zu einem nahezu idealen Oktaeder koordiniert (Abb. 8.3.1c). Das so gebildete $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_5\text{Cl}]$ -Kation ist zweifach positiv geladen. Diese Ladung wird durch zwei kristallographisch unterscheidbare Triflat-Anionen kompensiert. Die Cr-Cl-Bindung weist eine Länge von $2,258(2)$ Å auf und liegt somit im Bereich der Cr-Cl-Bindung in $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_4\text{Cl}_2]\text{Cl}(\text{H}_2\text{O})_2$ ($2,289$ Å).^[74] Diese Cr-Cl-Bindung ist damit $0,08$ Å kürzer als in CrCl_3 mit rund $2,34$ Å.^[75] Die Werte für die Cr-O-Bindung liegen im Bereich von $1,966(2)$ - $2,020(3)$ Å. Dieses deckt sich für die Cr-O-Bindung mit den Werten aus $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_4\text{Cl}_2]\text{Cl}(\text{H}_2\text{O})_2$ mit rund $2,01$ Å für die koordinierenden Sauerstoffatome der Wassermoleküle.^[74] Das Triflat-Anion koordiniert nicht direkt an das Chrom-Kation, sondern liegt unkoordiniert vor. Die S-O-Bindung im Triflat-Anion liegt zwischen $1,438(3)$ Å und $1,453(2)$ Å. Die $[\text{CrO}_5\text{Cl}]$ -Oktaeder sind parallel zur (011)-Ebene schichtartig angeordnet. Zwischen diesen Schichten liegen die Triflat-Anionen ebenfalls schichtenartig vor (Abb. 8.3.1d).

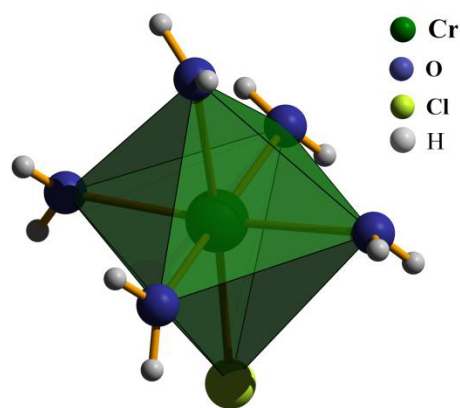


Abb. 8.3.1c: Koordinationspolyeder des Cr(III)-Ions in $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_5\text{Cl}](\text{CF}_3\text{SO}_3)_2$

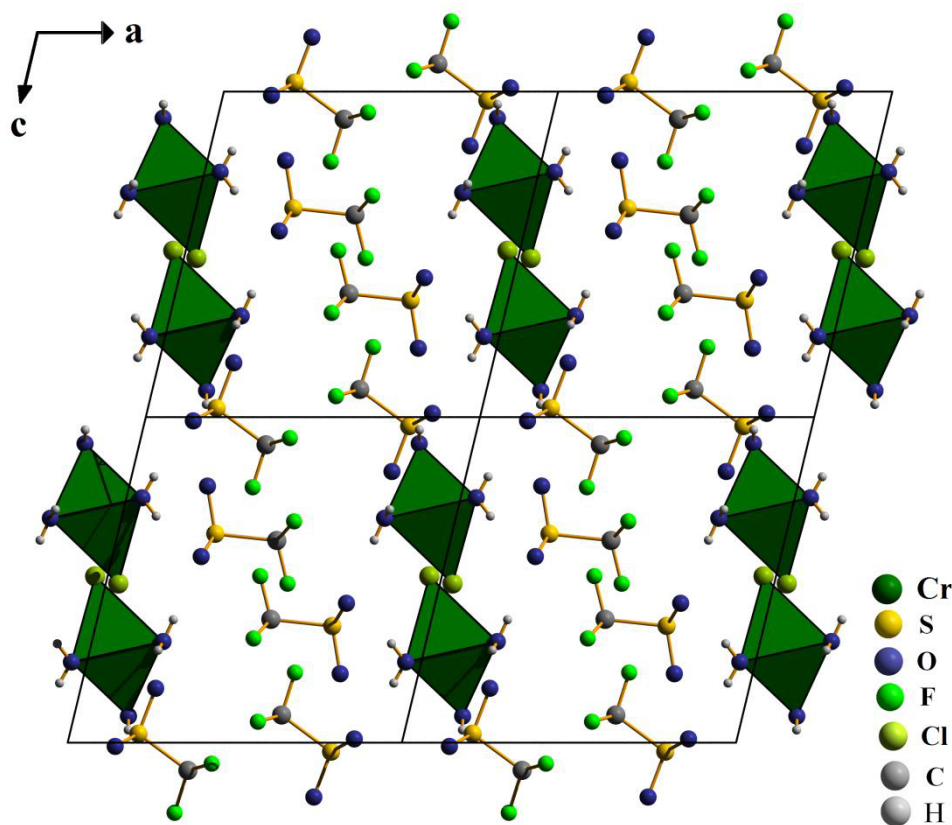


Abb. 8.3.1d: Struktur von $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_5\text{Cl}](\text{CF}_3\text{SO}_3)_2$ als Projektion auf die (010)-Ebene. Es sind vier Elementarzellen gezeigt.

Die Sulfongruppen der Triflat-Anionen sind in Richtung der $[\text{CrO}_5\text{Cl}]$ -Oktaeder ausgerichtet und die CF_3 -Gruppen zeigen alternierend zueinander (Abb. 8.3.1d). Die Protonen der Wassermoleküle wechselwirken mit den Sauerstoffatomen der Triflat-Anionen und bilden Wasserstoffbrückenbindungen aus (Abb. 8.3.1e). Die D-A-Abstände liegen im Bereich von 2,75-3,14 Å und die D-A-Winkel von ≈ 175 - 114° .^[73] Die Wasserstoffbrückenbindungen werden nach *Jeffreys* als mäßig stark bezeichnet. Betrachtet man die Struktur unter Berücksichtigung der Wasserstoffbrückenbindungen, so bilden die $[\text{CrO}_5\text{Cl}]$ -Oktaeder mit den Triflat-Anionen einen schichtartigen Aufbau mit Stapelung der Schichten in Richtung $[100]$, wobei die Trifluormethylgruppen der „Schicht“ nach außen zeigen und die einzelnen Schichten abschließen (Abb. 8.3.1e).

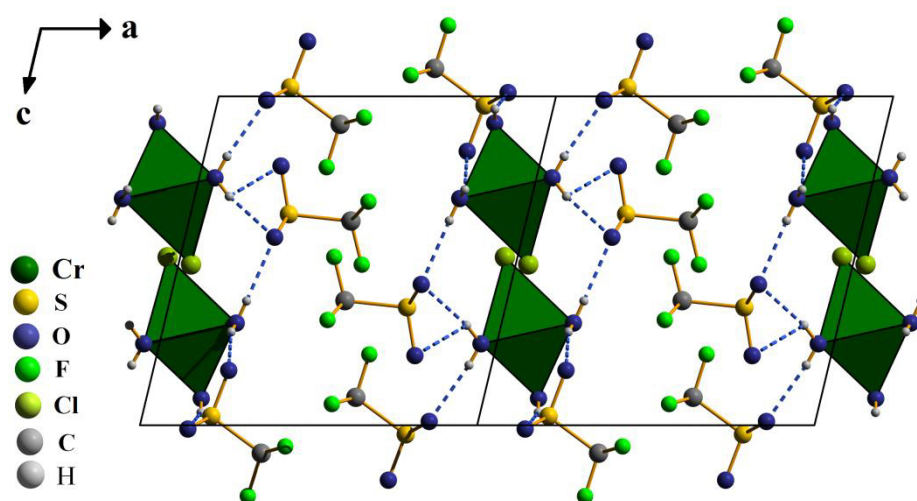


Abb. 8.3.1e: Projektion der Struktur $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_5\text{Cl}](\text{CF}_3\text{SO}_3)_2$ mit Wasserstoffbrückenbindungen (gestrichelte blaue Linien) auf die (010)-Ebene

8.3.2 Kristallstruktur von $\text{Rb}[\text{Mo}_2(\text{CF}_3\text{SO}_3)_5] \cdot 2\text{CF}_3\text{SO}_3\text{H}$ und $\text{Cs}[\text{Mo}_2(\text{CF}_3\text{SO}_3)_5] \cdot 2\text{CF}_3\text{SO}_3\text{H}$

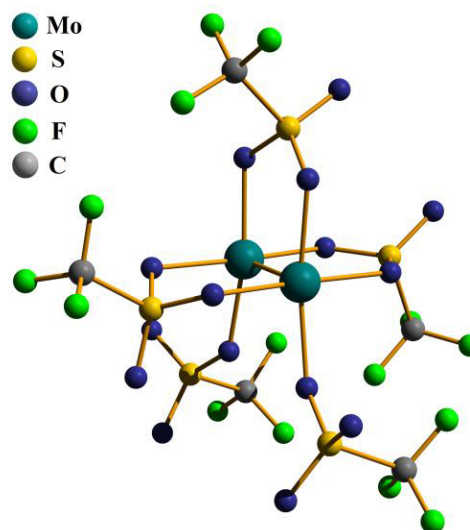
Die Molybdän(II)-Verbindungen $\text{Rb}[\text{Mo}_2(\text{CF}_3\text{SO}_3)_5] \cdot 2\text{CF}_3\text{SO}_3\text{H}$ und $\text{Cs}[\text{Mo}_2(\text{CF}_3\text{SO}_3)_5] \cdot 2\text{CF}_3\text{SO}_3\text{H}$ kristallisieren isotyp zueinander im monoklinen Kristallsystem in der Raumgruppe $P2_1/m$ mit je zwei Formeleinheiten pro Elementarzelle (Tab. 8.3.2). Eine isostrukturelle Verbindung der Formel $\text{Na}[\text{Mo}_2(\text{CF}_3\text{SO}_3)_5] \cdot 2\text{CF}_3\text{SO}_3\text{H}$ wurde von mir während meiner Diplomarbeit vorgestellt und näher charakterisiert und wird hier zum Vergleich mit aufgeführt.^[76] Weitere kristallographische Daten befinden sich in der Tab. 1.2C im Anhang.

Tab. 8.3.2: Kristallographische Daten der Molybdän(II)-triflate

	Rb[Mo₂(CF₃SO₃)₅] ·2CF₃SO₃H	Cs[Mo₂(CF₃SO₃)₅] ·2CF₃SO₃H	Na[Mo₂(CF₃SO₃)₅] ·2CF₃SO₃H^[76]
molare Masse / g·mol⁻¹	1322,86	1370,30	1260,38
Raumgruppe	<i>P</i> 2 ₁ / <i>m</i> (Nr. 11)	<i>P</i> 2 ₁ / <i>m</i> (Nr. 11)	<i>P</i> $\bar{1}$ (Nr. 2)
Kristallsystem	monoklin	monoklin	triklin
Gitterkonstanten / Å	<i>a</i> = 11,562(1) <i>b</i> = 14,818(1) <i>c</i> = 11,621(1) <i>β</i> = 112,38(1)°	<i>a</i> = 11,585(1) <i>b</i> = 14,948(1) <i>c</i> = 11,744(1) <i>β</i> = 113,476(1)°	<i>a</i> = 13,714(1) <i>b</i> = 14,340(1) <i>c</i> = 21,340(2) <i>α</i> = 81,78(1)° <i>β</i> = 75,21(1)° <i>γ</i> = 62,65(1)°
Volumen / Å³	1840,7(4)	1865,1(3)	3602,1(6)
Z	2	2	4

In beiden Strukturen befindet sich nur ein kristallographisch unterscheidbares Molybdänatom auf der allgemeinen *Wyckoff*-Lage 4*f* in der Raumgruppe *P*2₁/*m*. Wie bereits zuvor erwähnt, handelt es sich bei Rb[Mo₂(CF₃SO₃)₅]·2CF₃SO₃H und Cs[Mo₂(CF₃SO₃)₅]·2CF₃SO₃H um Verbindungen mit Molybdän in der Oxidationsstufe +II. Dies bedeutet üblicherweise die Ausbildung einer Mo-Mo-Vierfachbindung. Die Mo-Mo-Bindungslänge hängt stark von den koordinierenden Liganden und dem Bindungsgrad ab. Im Fall der Rubidium-Verbindung liegt die Länge der Mo-Mo-Bindung bei 2,140(1) Å und in der Cäsium-Verbindung bei 2,1387(7) Å. Dies ist rund 0,05 Å

länger als die vergleichbare Bindungslänge in Mo₂(CH₃COO)₄ mit 2,089 Å.^[70] Jede Hantel wird von drei zweizählig chelatisierend verbrückenden Triflat-Anionen koordiniert. Zwei weitere Triflat-Anionen koordinieren einzählig an die Mo-Mo-Hantel und ebenfalls einzählig terminal an eine weitere Mo₂-Hantel (Abb. 8.3.2a). Das klassische „paddle-wheel“ setzt sich aus zwei Metallatomen und vier zweizählig chelatisierend koordinierenden Anionen zusammen. Für die Mo-O-Bindungen wurden Werte von 2,143(3) - 2,166(4) Å ermittelt. Eine deutlich verlängerte Mo-O-Bindung zeigt die Mo-O_{term}-Bindung mit 2,604(6) Å (Rubidium-Verbindung) und 2,598(3) Å (Cäsium-Verbindung). Im Vergleich mit der Mo-O_{term}-Bindung mit 2,64 Å in Mo₂(CH₃COO)₄ ist sie allerdings um rund 0,04 Å kürzer.^[70] Für die S-O-Bindungen der Triflat-Anionen beider Verbindungen wurden Werte von 1,401(6) bis 1,476(3) Å ermittelt. Alle weiteren Bindungslängen liegen im literaturbekannten Bereich des Triflat-Anions.^[62] Die Rb-O-Bindungen liegen im Bereich von 2,861(6) - 3,198(6) Å und die Cs-O-Bindungen zwischen 3,006(4) und 3,278(3) Å. Dabei werden die Alkalimetall-Kationen von neun Sauerstoff-Atomen zu einem [AO₉]-Polyeder

Abb. 8.3.2a: Offene Mo₂-Hantel in A[Mo₂(CF₃SO₃)₅]·2CF₃SO₃H (A = Rb, Cs)

koordiniert (A = Rb und Cs). Die in $A[\text{Mo}_2(\text{CF}_3\text{SO}_3)_5] \cdot 2\text{CF}_3\text{SO}_3\text{H}$ (A = Rb, Cs) untereinander verbrückten Hanteln bilden Ketten in Richtung [010] aus (Abb. 8.3.2b). Für die weiteren Betrachtungen werden die strukturellen Eigenschaften der Verbindung und koordinativen Eigenschaften der Anionen bzw. Säure anhand der Cäsium-Verbindung dargestellt. Das Cs^+ -Ion bildet zusammen mit der Trifluormethansulfonsäure und den Triflat-Anionen ebenfalls Stränge in Richtung [010] aus. Insgesamt bildet sich eine Schichtenstruktur und die Schichten sind so gestapelt, dass die CF_3 -Gruppen nach außen zeigen (Abb. 8.3.2c).

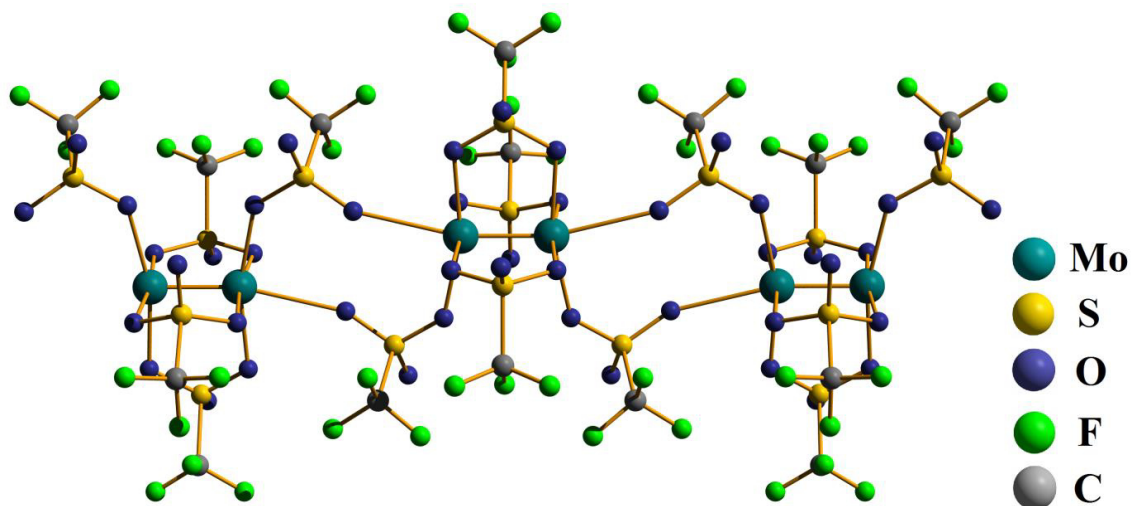


Abb. 8.3.2b: Anionische Kette aus über Triflat-Anionen verknüpften Mo_2 -Hanteln in $A[\text{Mo}_2(\text{CF}_3\text{SO}_3)_5] \cdot 2\text{CF}_3\text{SO}_3\text{H}$ (A = Rb, Cs)

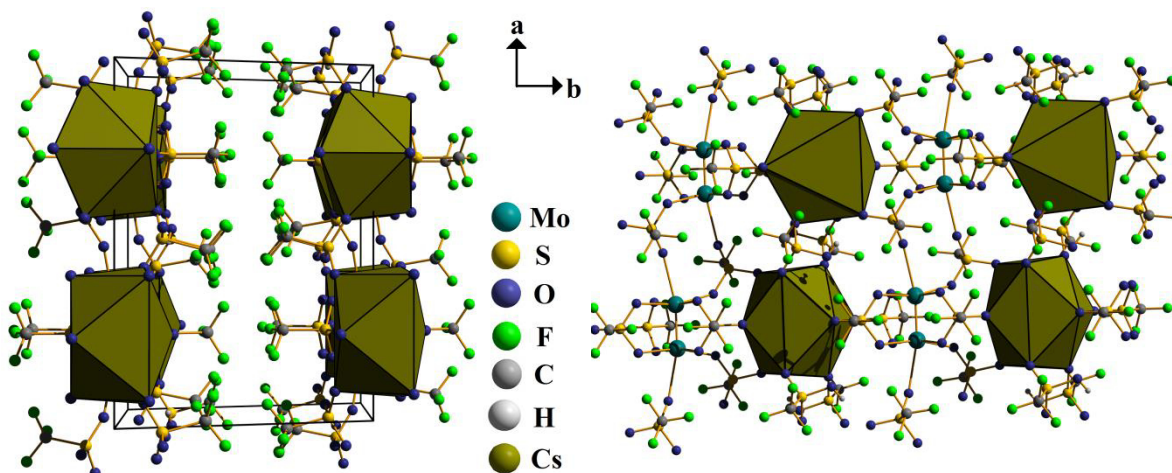


Abb. 8.3.2c: Darstellung der gestapelten Schichten in $\text{Cs}[\text{Mo}_2(\text{CF}_3\text{SO}_3)_5] \cdot 2\text{CF}_3\text{SO}_3\text{H}$ auf [110]

Abb. 8.3.2d: Darstellung einer separierten Schicht aus Abb. 8.3.2c mit Mo_2 -Hantel- und $[\text{CsO}_9]$ -Polyeder-Strang in $\text{Cs}[\text{Mo}_2(\text{CF}_3\text{SO}_3)_5] \cdot 2\text{CF}_3\text{SO}_3\text{H}$

Betrachtet man eine einzelne Schicht und kippt diese um 90° um die a -Achse, so erhält man die Draufsicht dieser Schicht (Abb. 8.3.2d). Sie besteht aus Hantel- (anionisch) und Cäsiumreichen Strängen (kationisch), die sich abwechseln und durch die Niggli-Formel ${}^1_{\infty}[\text{Mo}_2(\text{CF}_3\text{SO}_3)_3(\text{CF}_3\text{SO}_3)_{2/2}]$ für die Molybdänverknüpfung beschrieben werden kann. Die Trifluormethansulfonsäure koordiniert verbrückend an zwei Rubidium- bzw. Cäsiumatome. Das Proton der Trifluormethansulfonsäure wurde in der Struktur frei verfeinert. Auf die Anwesenheit eines Protons weist außerdem der mit $1,53 \text{ \AA}$ verlängerte S-O-Abstand hin. Im Gegensatz dazu liegen die S-O-Abstände für die koordinierenden Sauerstoffatome im Bereich von $1,397(3)$ bis $1,403(3) \text{ \AA}$ (Abb. 8.3.2e). Weiter finden sich in der Struktur intermolekulare Wasserstoffbrückenbindungen mit einem $\text{H}\cdots\text{A}$ -Abstand von $1,88 \text{ \AA}$ und ein D-A von $2,64 \text{ \AA}$ und dem dazugehörigen Winkel von $\approx 174,6^\circ$, was auf starke Wasserstoffbrückenbindungen schließen lässt (Abb. 8.3.2e).^[73]

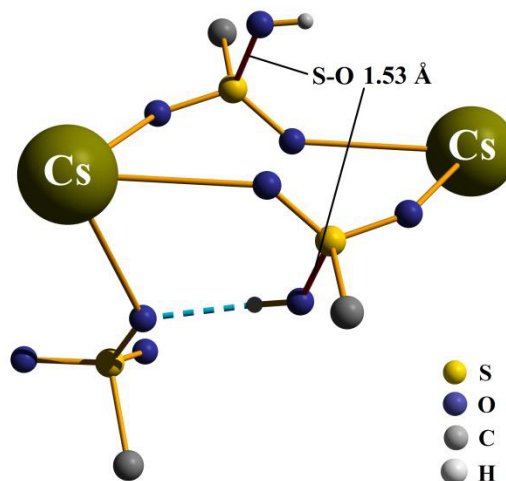


Abb. 8.3.2e: Koordination der Trifluormethansulfonsäure an das Cäsium-Ion in $\text{Cs}[\text{Mo}_2(\text{CF}_3\text{SO}_3)_3] \cdot 2\text{CF}_3\text{SO}_3\text{H}$ mit eingezeichneter Wasserstoffbrückenbindung

8.3.3 Kristallstruktur von $\text{K}_2[\text{MoO}(\text{CF}_3\text{SO}_3)_5]$

Die Verbindung $\text{K}_2[\text{MoO}(\text{CF}_3\text{SO}_3)_5]$ kristallisiert monoklin in der Raumgruppe $P2_1/n$ mit vier Formeleinheiten pro Elementarzelle. Weitere kristallographische Daten befinden sich im Anhang in Tab. 1.2C. Das Molybdän-Ion liegt in der Oxidationsstufe +V vor, d.h. die Reaktion verläuft unter Oxidation des zweiwertigen Molybdäns der Ausgangsverbindung (siehe 8.2). Diese Verbindung ist ähnlich zu $\text{K}_{1.8}[\text{MoO}(\text{CF}_3\text{SO}_3)_5] \cdot \text{CF}_3\text{SO}_3\text{H}$, welche ich während meiner Diplomarbeit darstellen konnte. Bei der zweiten Verbindung handelt es sich um ein Säure-Addukt.

Tab. 8.3.3: Kristallographische Daten des Molybdänyl(V)-triflats

	$\text{K}_2[\text{MoO}(\text{CF}_3\text{SO}_3)_5]$	$\text{K}_{1.8}[\text{MoO}(\text{CF}_3\text{SO}_3)_5] \cdot \text{CF}_3\text{SO}_3\text{H}$ ^[77]
molare Masse / $\text{g} \cdot \text{mol}^{-1}$	935,52	1077,43
Raumgruppe	$P2_1/n$ (Nr. 14)	$P2_1/n$ (Nr. 14)
Kristallsystem	monoklin	monoklin
Gitterkonstanten / Å	$a = 9,5027(4)$ $b = 14,2140(6)$ $c = 19,7144(7)$ $\beta = 101,534(2)^\circ$	$a = 15,7832(8)$ $b = 9,549(9)$ $c = 21,519(1)$ $\beta = 108,43(6)^\circ$
Volumen / Å^3	2609,1(2)	3076,9(4)
Z	4	4

In $K_2[MoO(CF_3SO_3)_5]$ befindet sich nur ein kristallographisch unterscheidbares Molybdänatom auf der allgemeinen *Wyckoff*-Lage $4e$ der Raumgruppe $P2_1/n$. In $K_{1,8}[MoO(CF_3SO_3)_5] \cdot CF_3SO_3H$ ist eine Kalium-Lage unterbesetzt, was auf eine partielle Oxidation des Molybdän-Ions zur Oxidationsstufe +VI hinweist. Das Molybdänatom wird in beiden Verbindungen (aus Tab. 8.3.3) von fünf Triflat-Anionen und einem Oxid-Liganden oktaedrisch koordiniert

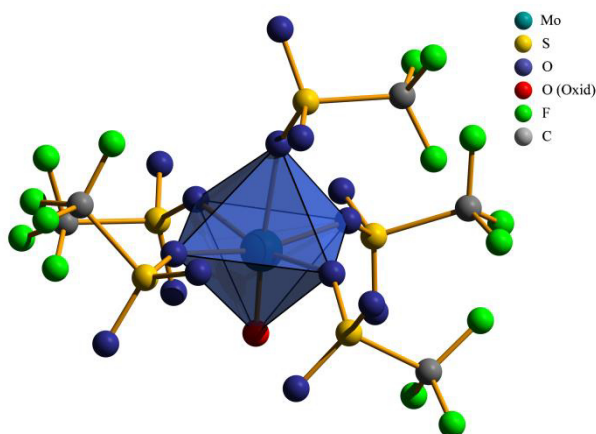


Abb. 8.3.3a: $[MoO_6]$ -Polyeder mit koordinierenden Triflat-Anionen in $K_2[MoO(CF_3SO_3)_5]$

(Abb.8.3.3a). Jedes Triflat-Anion koordiniert verbrückend an das Molybdänatom und an mindestens zwei Kaliumatome (abhängig von der Koordinationszahl des Kalium-Ions). Die Koordinationszahl der zwei kristallographisch unterscheidbaren Kalium-Ionen variiert zwischen 6 und 9. Dabei liegen die K-O-Bindungslängen im Bereich von 2,544(3) - 3,219(3) Å. Die Bindungslänge Mo-O_{Oxid} liegt bei 1,650(2) Å und somit im typischen Bereich für einen Oxid-Liganden, wie z.B. in dem Sulfat $MoO(HSO_4)(SO_4)$ mit 1,638(2) Å.^[41] Für die Bindung Mo-O_{eq} wurden Werte von 2,028(2) - 2,033(2) Å gefunden und für Mo-O_{ax} von 2,157(2) Å. Diese Verlängerung der Mo-O_{ax}-Bindung und gleichzeitig Verkürzung der Mo-O_{Oxid}-Bindung ist auf den *second-order Jahn-Teller-Effekt (SOJT)* zurückzuführen.^[78-81] Für mehr oder weniger molekulare Spezies wird er als *struktureller trans-Effekt* bezeichnet.^[82,83] Die S-O-Bindungslängen im Sulfonat-Anion variieren zwischen 1,420(3) und 1,498(2) Å. Die Werte der anderen Bindungslängen im Triflat-Anion liegen im literaturbekannten Bereich.^[84] Die Molybdän-Oktaeder und $[KO_n]$ -Polyeder ($n = 6-9$) bilden Schichten, die über Triflat-Anionen miteinander verknüpft werden (Abb. 8.3.3b). Somit koordiniert das $[MoO(CF_3SO_3)_5]$ -Anion komplett an Kalium-Kationen und liegt „isoliert“ in der Verbindung vor. Die Gesamtstruktur bildet ein wabenartiges Mosaik aus (Abb. 8.3.3c).

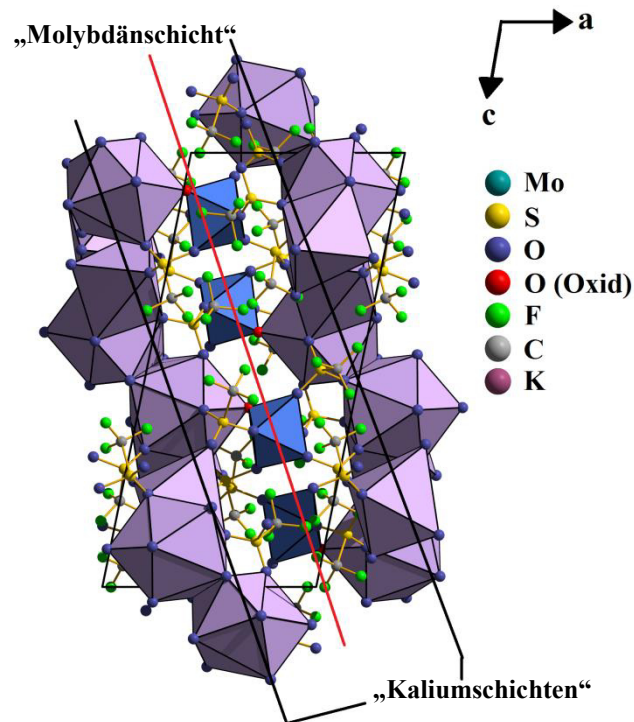


Abb. 8.3.3b: Projektion der Molybdän- und Kalium-reichen Schichten in $K_2[MoO(CF_3SO_3)_5]$ auf (010)

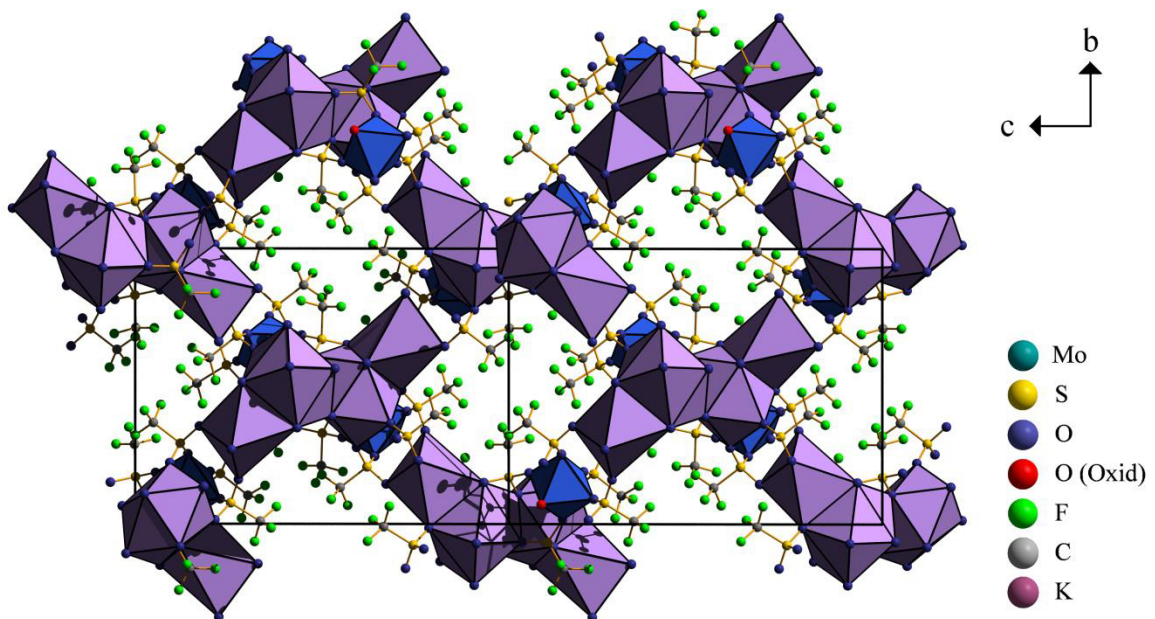


Abb. 8.3.3c: Projektion der doppelten Elementarzelle auf (100) und Draufsicht auf die kaliumreiche Schicht (violette Polyeder) in $K_2[MoO(CF_3SO_3)_5]$

8.4 Thermoanalyse

8.4.1 Thermoanalyse von $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_5\text{Cl}](\text{CF}_3\text{SO}_3)_2$

In einen Korundtiegel wurden 35,8 mg von $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_5\text{Cl}](\text{CF}_3\text{SO}_3)_2$ eingewogen und im Stickstoffstrom mit $10\text{ }^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ von $50\text{ }^\circ\text{C}$ auf $1000\text{ }^\circ\text{C}$ erhitzt. Die Verbindung zersetzt sich ab $100\text{ }^\circ\text{C}$ in zwei endothermen Stufen und einer exothermen Stufe. Die Zersetzung ist bei $400\text{ }^\circ\text{C}$ abgeschlossen (Abb. 8.4.1a). Bei der ersten Stufe von 100 bis $240\text{ }^\circ\text{C}$ werden wahrscheinlich fünf Moleküle Wasser abgegeben, entsprechend dem Massenverlust von 23% (berechnet 19%). In der zweiten Stufe mit $T_{\text{max}} = 280\text{ }^\circ\text{C}$ wird unter Zersetzung einer Triflatgruppe pro zwei Äquivalenten Chrom abgegeben mit einem gemessenen Massenverlust von 17% gegenüber berechneten 15% . Einem Massenverlust von 49% (50% berechnet) entsprechen in der exothermen dritten Stufe bei $T_{\text{max}} = 390\text{ }^\circ\text{C}$ der Abgabe von einem Chlorid- und einer Triflatgruppe unter deren Zersetzung. Der Gesamtmassenverlust beträgt 89% , welches eine zufriedenstellende Übereinstimmung mit dem berechneten Wert darstellt. Der erhaltende Rückstand wurde pulverdiffraktometrisch untersucht und als Cr_2O_3 identifiziert (Abb. 8.4.1b).^[85]

Tab. 8.4.1: Daten zum thermischen Abbau von $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_5\text{Cl}](\text{CF}_3\text{SO}_3)_2$

Stufe	$T_{\text{Beginn}} / ^\circ\text{C}$	$T_{\text{Ende}} / ^\circ\text{C}$	$T_{\text{max}} / ^\circ\text{C}$	berechneter Massenverlust	gemessener Massenverlust
I	100	240	140	19%	23%
II	240	300	280	15%	17%
III	300	400	390	50%	49%
Σ				84%	89%

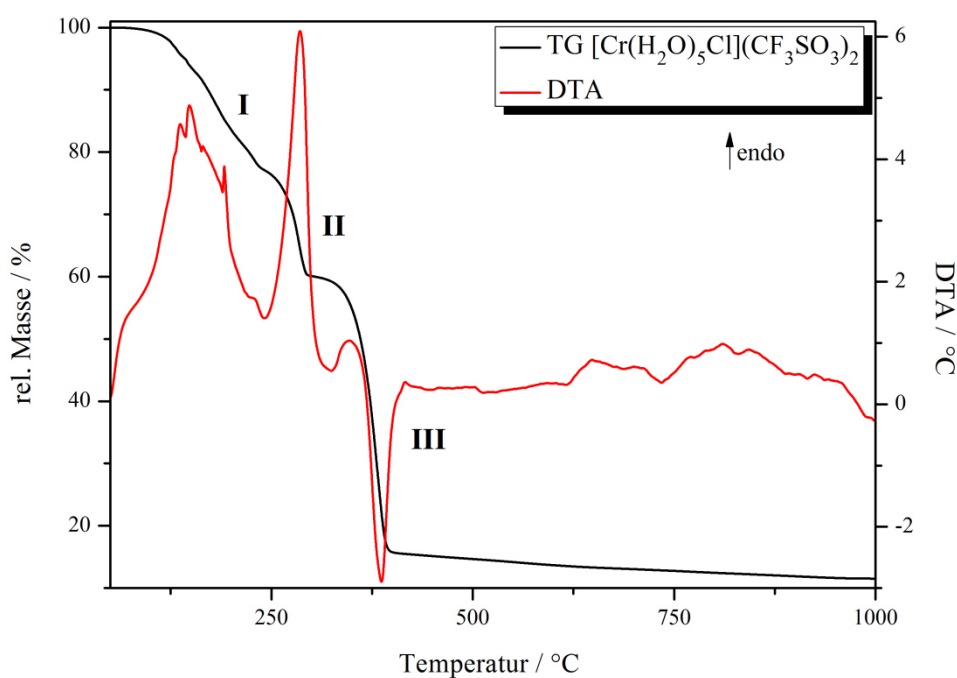


Abb. 8.4.1a: DTA/TG-Diagramm von $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_5\text{Cl}](\text{CF}_3\text{SO}_3)_2$

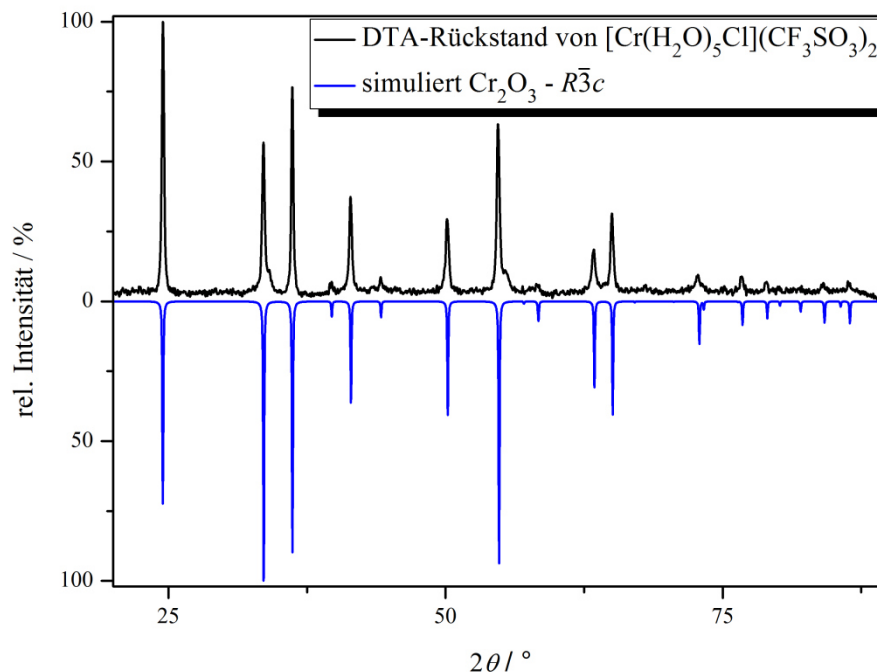


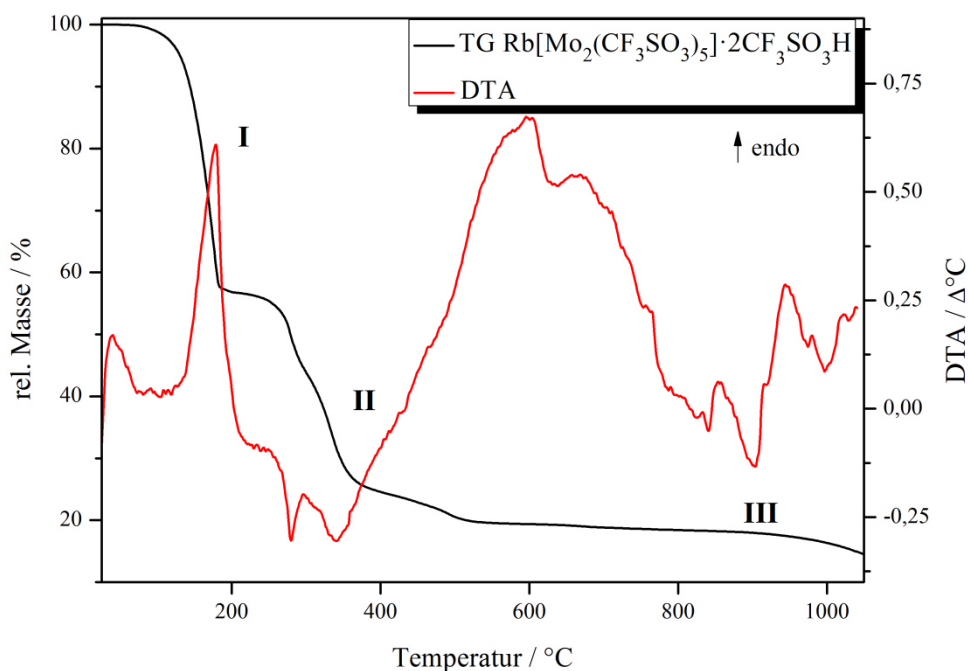
Abb. 8.4.1b: Pulverdiffraktogramm des Rückstands der thermischen Zersetzung von $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_5\text{Cl}](\text{CF}_3\text{SO}_3)_2$ im Vergleich mit dem simulierten Diffraktogramm von Cr_2O_3 ^[85]

8.4.2 Thermoanalyse von $\text{Rb}[\text{Mo}_2(\text{CF}_3\text{SO}_3)_5] \cdot 2\text{CF}_3\text{SO}_3\text{H}$

In einen Korundtiegel wurden 6,8 mg von $\text{Rb}[\text{Mo}_2(\text{CF}_3\text{SO}_3)_5] \cdot 2\text{CF}_3\text{SO}_3\text{H}$ eingewogen und im Stickstoffstrom mit $10\text{ }^\circ\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$ auf $1050\text{ }^\circ\text{C}$ erhitzt. Die Verbindung zersetzt sich ab $100\text{ }^\circ\text{C}$ in fünf Stufen. Bei $1050\text{ }^\circ\text{C}$ ist die Zersetzung noch nicht abgeschlossen (Abb. 8.4.2a). Bei der ersten Stufe von $100\text{--}210\text{ }^\circ\text{C}$ werden die beiden Trifluormethansulfonsäure-Molekül sowie formal ein Rubidiumtriflat und ein CF_3 -Fragment abgegeben, entsprechend dem Massenverlust von 43% (berechnet 46%). Die II. Stufe von $210\text{ bis }560\text{ }^\circ\text{C}$ weist einen Massenverlust von gemessenen 37% auf und kann aufgrund des komplexen Zersetzungsverhaltens nicht näher aufgeklärt werden. In der fünften Stufe mit $T_{\text{max}} = 910\text{ }^\circ\text{C}$ scheint ein Austragen von Zersetzungsrückstand mit 5% vorzuliegen. Der Gesamtmassenverlust beträgt gemessen 85% und stimmt gut mit dem berechneten Massenverlust von 90% überein. Bei der Zersetzung kann man davon ausgehen, dass sich die Rubidium-Verbindung wie die Cäsium-Verbindung verhält und vom somit erhaltenen Rückstand als MoO_2 ausgegangen werden kann (Abb. 8.4.3b).^[86]

Tab. 8.4.2: Daten zum thermischen Abbau von $\text{Rb}[\text{Mo}_2(\text{CF}_3\text{SO}_3)_5] \cdot 2\text{CF}_3\text{SO}_3\text{H}$

Stufe	$T_{\text{Beginn}} / ^\circ\text{C}$	$T_{\text{Ende}} / ^\circ\text{C}$	$T_{\text{max}} / ^\circ\text{C}$	berechneter Massenverlust	gemessener Massenverlust
I	100	210	180	46%	43%
II	210	290	280	-	10%
III	290	390	340	-	21%
IV	390	660	640	-	6%
V	660	980	910	-	5%
Σ				90%	85%

Abb. 8.4.2a: DTA/TG-Diagramm von $\text{Rb}[\text{Mo}_2(\text{CF}_3\text{SO}_3)_5] \cdot 2\text{CF}_3\text{SO}_3\text{H}$

8.4.3 Thermoanalyse von $\text{Cs}[\text{Mo}_2(\text{CF}_3\text{SO}_3)_5] \cdot 2\text{CF}_3\text{SO}_3\text{H}$

In einen Korundtiegel wurden 11,6 mg von $\text{Cs}[\text{Mo}_2(\text{CF}_3\text{SO}_3)_5] \cdot 2\text{CF}_3\text{SO}_3\text{H}$ eingewogen und im Stickstoffstrom mit $10\text{ }^\circ\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$ auf $1050\text{ }^\circ\text{C}$ erhitzt. Die Verbindung zersetzt sich ab $100\text{ }^\circ\text{C}$ in zwei endothermen Stufen und die Zersetzung scheint bei $1050\text{ }^\circ\text{C}$ noch nicht abgeschlossen zu sein (Abb. 8.4.3a). Die erste Stufe von 100 bis $520\text{ }^\circ\text{C}$ besteht aus vielen ineinander übergehenden Stufen, die nicht weiter differenzierbar sind. In der zweiten Stufe von 820 bis $1050\text{ }^\circ\text{C}$ werden 8% Massenverlust beobachtet. Der Gesamtmassenverlust beträgt gemessen 89% (91% berechnet). Das Molybdän-Ion wird während der Zersetzung von der Oxidationsstufe +II auf +IV oxidiert. Der Zersetzungsrückstand von $\text{Cs}[\text{Mo}_2(\text{CF}_3\text{SO}_3)_5] \cdot 2\text{CF}_3\text{SO}_3\text{H}$ wurde pulverdiffraktometrisch untersucht und als MoO_2 identifiziert (Abb. 8.4.3b).^[86] Der Verlust des Alkalimetalls während der Zersetzung kann bislang nicht eindeutig erklärt werden.

Tab. 8.4.3: Daten zum thermischen Abbau von $\text{Cs}[\text{Mo}_2(\text{CF}_3\text{SO}_3)_5] \cdot 2\text{CF}_3\text{SO}_3\text{H}$

Stufe	$T_{\text{Beginn}} / ^\circ\text{C}$	$T_{\text{Ende}} / ^\circ\text{C}$	$T_{\text{max}} / ^\circ\text{C}$	berechneter Massenverlust	gemessener Massenverlust
I	100	520	160	-	81%
II	820	1050	910	-	8%
Σ				91%	89%

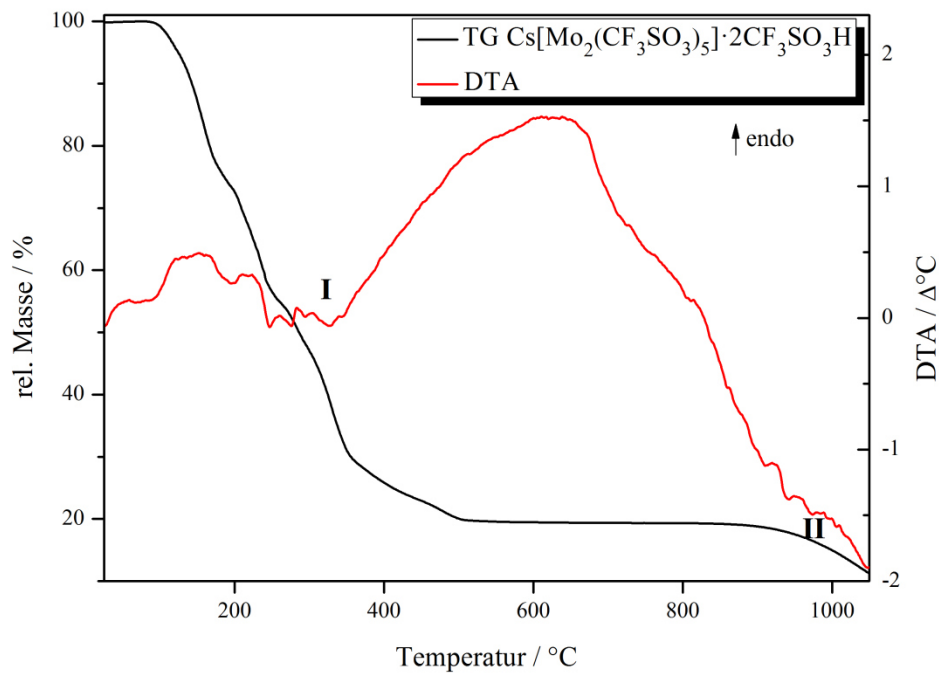


Abb. 8.4.3a: DTA/TG-Diagramm von $\text{Cs}[\text{Mo}_2(\text{CF}_3\text{SO}_3)_5] \cdot 2\text{CF}_3\text{SO}_3\text{H}$

Im Pulverdiffraktogramm befinden sich von $20\text{-}30^\circ 2\theta$ kleine Reflexe, die keiner bislang bekannten Verbindung zugeordnet werden können. Dies kann auf nicht ausreichender Kristallinität oder auf eine zu geringe Probenmenge zurückzuführen sein.

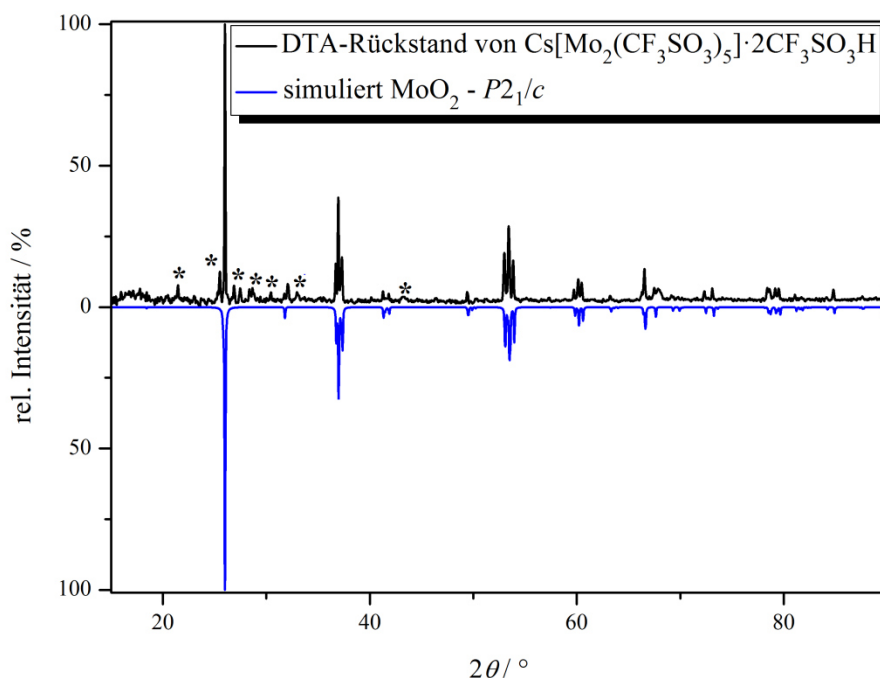


Abb. 8.4.3b: Pulverdiffraktogramm des Rückstands der thermischen Zersetzung von $\text{Cs}[\text{Mo}_2(\text{CF}_3\text{SO}_3)_5] \cdot 2\text{CF}_3\text{SO}_3\text{H}$ im Vergleich mit dem simulierten Diffraktogramm von MoO_2 ^[86] (* nicht zuordenbare Reflexe)

8.4.4 Thermoanalyse von $\text{K}_2[\text{MoO}(\text{CF}_3\text{SO}_3)_5]$

In einen Korundtiegel wurden 31,7 mg von $\text{K}_2[\text{MoO}(\text{CF}_3\text{SO}_3)_5]$ eingewogen und mit $10 \text{ }^\circ\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$ auf $1050 \text{ }^\circ\text{C}$ im Stickstoffstrom erhitzt. Die Verbindung zersetzt sich ab $130 \text{ }^\circ\text{C}$ in vier endothermen Stufen bis $950 \text{ }^\circ\text{C}$ (Abb. 8.4.4a). Die erste und zweite Stufe von $130 - 170 \text{ }^\circ\text{C}$ bzw. $170 - 270 \text{ }^\circ\text{C}$ zeigen einen Massenverlust von insgesamt gemessenen 29% (berechnet 30%) unter Abgabe und Zersetzung von zwei Triflatgruppen und Bildung von „ $\text{K}_2[\text{MoO}_2(\text{CF}_3\text{SO}_3)_3]$ “. Die dritte Abbaustufe mit $T_{\text{max}} = 310 \text{ }^\circ\text{C}$ entspricht der Abgabe von drei Triflatgruppen unter dessen Zersetzung sowie der beiden Kalium-Ionen mit einem berechneten wie gemessenen Massenverlust von 48%. Als Zwischenprodukt kann $\text{MoO}(\text{SO}_4)$ angenommen werden. Die vierte Stufe von 700 bis $950 \text{ }^\circ\text{C}$ entspricht der Abgabe von einem Molekül SO_3 mit rund 8% Massenverlust. Der Gesamtmassenverlust beträgt rechnerisch 86% gegenüber gemessenen 85%. Während der Zersetzung wird das Molybdän-Ion von der Oxidationsstufe +V auf +IV reduziert. Der Rückstand wurde pulverdiffraktometrisch untersucht und als MoO_2 identifiziert (Abb. 8.4.4b).^[86] Die restlichen Reflexe können Al_2O_3 zugeordnet werden, aus dem der Korundtiegel der DTA-Analyse besteht.^[87]

Tab. 8.4.4: Daten zum thermischen Abbau von $K_2[MoO(CF_3SO_3)_5]$

Stufe	T _{Beginn} / °C	T _{Ende} / °C	T _{max} / °C	berechneter Massenverlust	gemessener Massenverlust
I	130	170	160	mit in Stufe II	4%
II	170	270	240	30%	25%
III	270	520	310	48%	48%
IV	700	950	800	8%	8%
Σ				86%	85%

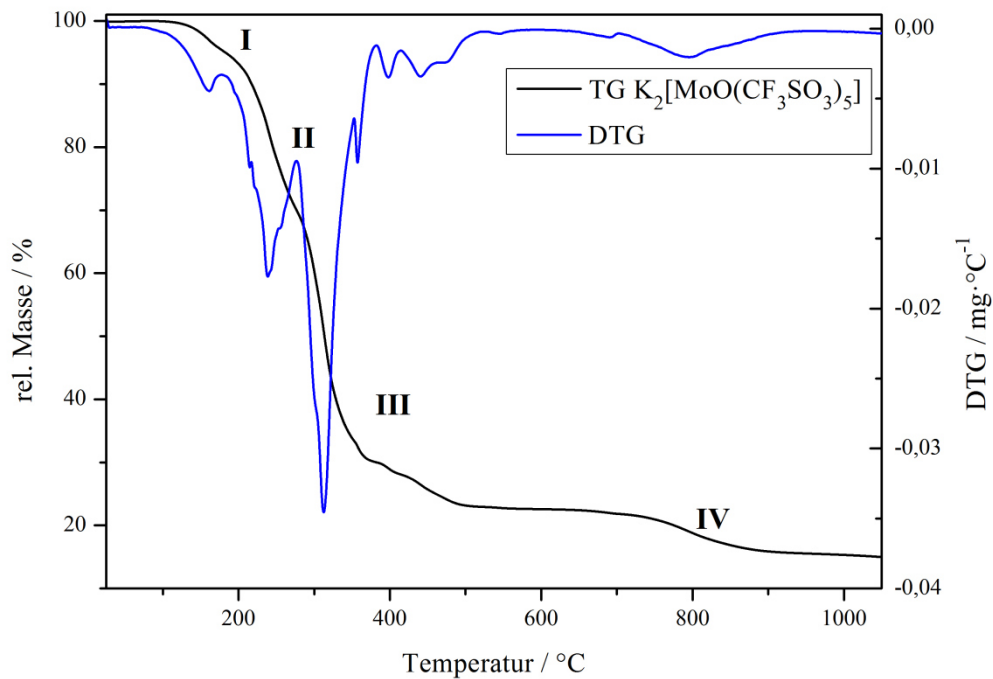


Abb. 8.4.4a: DTG/TG-Diagramm von $K_2[MoO(CF_3SO_3)_5]$

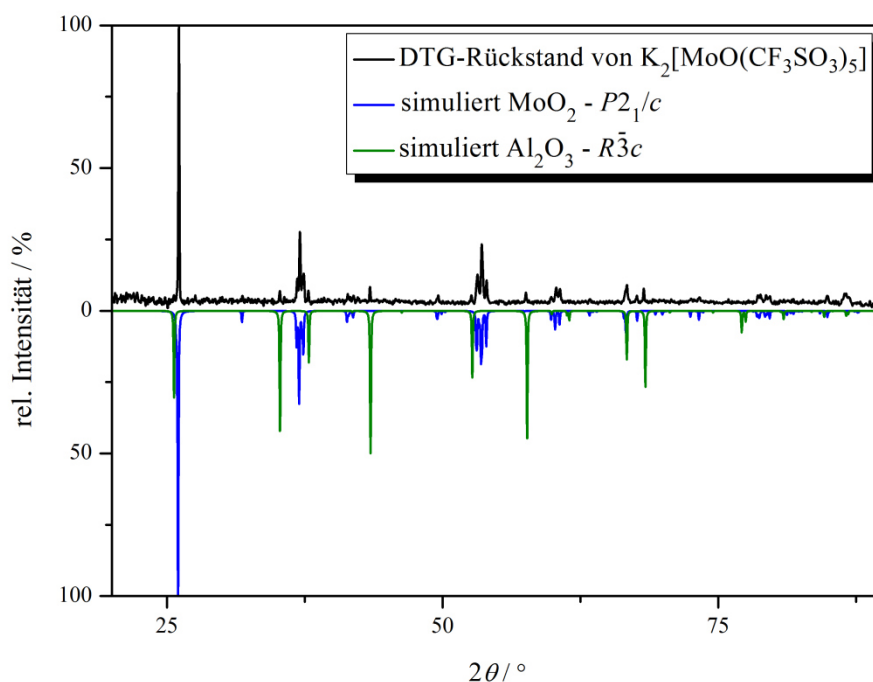


Abb. 8.4.4b: Pulverdiffraktogramm des DTG-Rückstands der thermischen Zersetzung von $\text{K}_2[\text{MoO}(\text{CF}_3\text{SO}_3)_5]$ im Vergleich mit dem simulierten Diffraktogramm von MoO_2 ^[86] und Al_2O_3 ^[87]

8.5 Quantenmechanische Analyse

8.5.1 Quantenmechanische Analyse zur Bindungssituation in $[\text{Mo}_2]$ -haltigen Verbindungen

Aufgrund der verschiedenen Bindungslängen in der $[\text{Mo}_2]$ -Hantel abhängig von den koordinierenden Liganden wurden quantenmechanische Rechnungen durchgeführt, um die Bindungsordnung der Mo-Mo-Bindung zu verifizieren. Dazu wurden in Zusammenarbeit mit dem Arbeitskreis Klüner von Lynn Groß das Acetat-, Methansulfonat- und Triflat-Ion als Liganden ausgewählt. Die Berechnungen ergaben folgende Ergebnisse (Tab.8.5.1).

Tab. 8.5.1: Mo-Mo-Bindungslängen in verschiedenen Molybdän(II)-Verbindungen

	Verbindung	Mo-Mo-Abstand (experimentell)	Mo-Mo-Abstand (berechnet) ^[88]
I.	$\text{Mo}_2(\text{CH}_3\text{COO})_4$ ^[70]	2,089 Å	2,088 Å
II.a	<i>cis</i> - $\text{Mo}_2(\text{CH}_3\text{COO})_{2,333}(\text{CH}_3\text{SO}_3)_{1,667}$ ^[77]	2,10 Å	2,118 Å
II.b	<i>trans</i> - $\text{Mo}_2(\text{CH}_3\text{COO})_2(\text{CH}_3\text{SO}_3)_2$	-	2,116 Å
III.	$\text{Cs}[\text{Mo}_2(\text{CF}_3\text{SO}_3)_5] \cdot 2\text{CF}_3\text{SO}_3\text{H}$	2,138 Å	2,164 Å
IV.	$[\text{Mo}_2(\text{CF}_3\text{SO}_3)_4]$	-	2,125 Å
V.	$\text{K}_4[\text{Mo}_2(\text{SO}_4)_4]$ ^[89]	2,11 Å	-

Die Mo-Mo-Bindungslängen wurden nach Optimierung des Molybdäns auf DFT/PBE0-Niveau mit einem Hay-Wadt VDZ (n+1) Basissatz für Mo und einem 6-31G* Basissatz für O, C, S und H

berechnet. Betrachtet man die thermochemische Analyse, so zeigt sich, dass das *cis*-Produkt (II.a) um $20 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ höhere Stabilität aufweist, als das *trans*-Produkt.^[88]

Die Werte der Mo-Mo-Bindung zeigen eine gute Übereinstimmung von experimentellen und berechneten Werten. Ein klarer Trend ist erkennbar: Je mehr Acetat-Liganden gegen ein Sulfat-Derivat ausgetauscht werden, desto länger wird die Mo-Mo-Vierfachbindung.

Zur Klärung der Bindungssituation zwischen den Metallatomen wurden Potentialkurven von $\text{Mo}_2(\text{CH}_3\text{COO})_4$ sowie der analogen theoretischen Verbindung $\text{Mo}_2(\text{CF}_3\text{SO}_3)_4$ und dem Fragment $[\text{Mo}_2(\text{CF}_3\text{SO}_3)_5]^-$ aus $\text{Cs}[\text{Mo}_2(\text{CF}_3\text{SO}_3)_5]\cdot 2\text{CF}_3\text{SO}_3\text{H}$ für den Grundzustand und den angeregten Zustand berechnet. Wie aus Tabelle 8.5.2 zu erkennen ist, hängt der Grundzustand von der Mo-Mo-Bindungslänge ab (Abb. 8.5.1a und 8.5.1b).

Tab. 8.5.2: Mo-Mo-Bindungssituation in verschiedenen Molybdän(II)-Verbindungen

Grundzustand Verbindung	Singulett		Triplett	
	Mo-Mo-Bindungslänge bei E_{min} / Å	E_{min} / eV	Mo-Mo-Bindungslänge bei E_{min} / Å	E_{min} / eV
$\text{Mo}_2(\text{CH}_3\text{COO})_4$ ^[70]	2,045	0	2,109	0,89
$\text{Mo}_2(\text{CF}_3\text{SO}_3)_4$	2,043	0,20	2,125	0
$[\text{Mo}_2(\text{CF}_3\text{SO}_3)_5]^-$	2,059	0,27	2,164	0

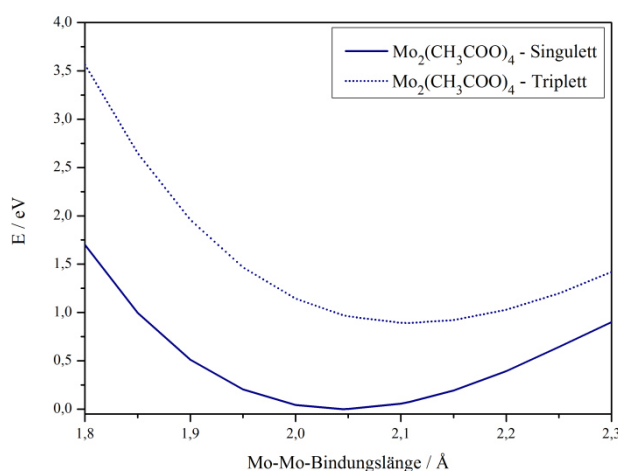


Abb. 8.5.1a: Potentialkurven des Singulett- und Triplett-Zustands in $\text{Mo}_2(\text{CH}_3\text{COO})_4$

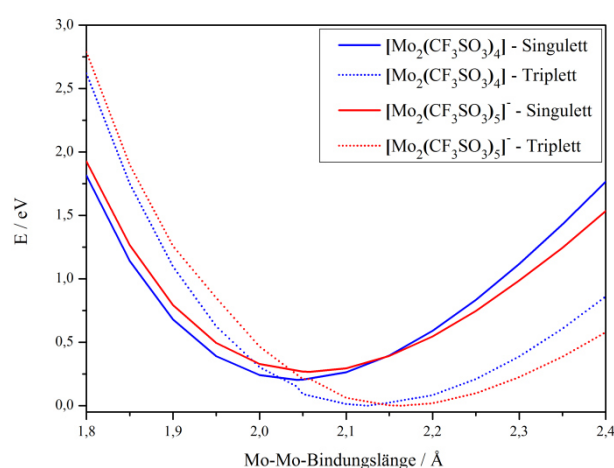


Abb. 8.5.1b: Potentialkurven des Singulett- und Triplett-Zustands in $[\text{Mo}_2(\text{CF}_3\text{SO}_3)_4]$ und $[\text{Mo}_2(\text{CF}_3\text{SO}_3)_5]^-$

8.6 Magnetische Messung

8.6.1 Magnetische Messung an Mo₂-haltigen Verbindungen

Die Messung an Cs[Mo₂(CF₃SO₃)₅] \cdot 2CF₃SO₃H wurde auf einem Quantum Design Physical Property Measurement System (PPMS) mit der VSM-Option (Vibrating Sample Magnetometer) durchgeführt. Es wurden 35,3 mg der polykristallinen Probe in einen Polypropylen-Behälter unter Argon-Atmosphäre gefüllt. Die Probe wurde in einen Probenhalter gestellt und in einem Temperaturbereich von 3-300 K bei einer magnetischen Flussdichte bis 10 kOe gemessen.

Für den Fall, dass beide Molybdänatome in der Oxidationsstufe +II vorliegen und eine Vierfachbindung zwischen ihnen vorliegt, sollte sich die Verbindung diamagnetisch verhalten, wie z.B. Mo₂(CH₃COO)₄ und K₄[Mo₂(SO₄)₄] (Diese beiden Verbindungen wurden ebenfalls im AK Pöttgen von Oliver Niehaus auf ihr magnetisches Verhalten untersucht.). Die Temperaturabhängigkeit der magnetischen und reziproken magnetischen Suszeptibilität von Cs[Mo₂(CF₃SO₃)₅] \cdot 2CF₃SO₃H ist in Abbildung 8.6.1a dargestellt. Die inverse magnetische Suszeptibilität (χ^{-1} Daten) zeigt eine lineare Abhängigkeit über den gesamten Temperaturbereich. Das effektive magnetische Moment beträgt 1,12 μ_B pro Molybdänatom (Tab. 8.6.1). Der Wert liegt zwischen den Erwartungen für eine Vierfach- und eine Dreifachbindung (siehe Tab. 8.6.1 μ_{eff} berechnet). Die niedrigeren Werte für die beiden gemessenen Verbindungen sind möglicherweise anhaftender Säure zuzuschreiben, die bei der Messung im Hochvakuum entfernt wird. Molybdän gehört zu den schwereren Übergangsmetallen, d.h. zum effektiven magnetische Moment trägt auch das Bahnmoment bei. In Tabelle 8.6.1 sind aber nur die spin-only Werte ausgegeben. Die Messungen zeigen jedoch, dass in Cs[Mo₂(CF₃SO₃)₅] \cdot 2CF₃SO₃H ungepaarte Elektronen am Molybdän mit Hilfe der magnetischen Suszeptibilität (paramagnetisch) nachgewiesen werden konnten (Abb. 8.6.1a). Die Verbindung (CH₃COOH₂)[Mo₂(CF₃SO₃)₅] \cdot 2CF₃SO₃H wurde zur Kontrolle gemessen, um sicherzustellen, dass der Paramagnetismus auf die Mo-Mo-Hantel zurückzuführen ist und nicht auf eine Verunreinigung der Probe. Alle Ausgangsverbindungen in der Synthese sind diamagnetisch. Die Abweichung in der Kurve bei 235 K in der inversen magnetischen Suszeptibilitätsgeraden ist ein Messartefakt.

Tab. 8.6.1: Effektive magnetisches Momente für verschiedene [Mo₂]-Verbindungen

Verbindung	μ_{eff} berechnet	μ_{eff} gemessen
[Mo \equiv Mo] ⁴⁺ -Verbindung	0 μ_B /Mo	-
[Mo \equiv Mo] ⁴⁺ -Verbindung	1,73 μ_B /Mo	-
Cs[Mo ₂ (CF ₃ SO ₃) ₅] \cdot 2CF ₃ SO ₃ H	-	1,12 μ_B /Mo
(CH ₃ COOH ₂)[Mo ₂ (CF ₃ SO ₃) ₅] \cdot 2CF ₃ SO ₃ H	-	0,9 μ_B /Mo

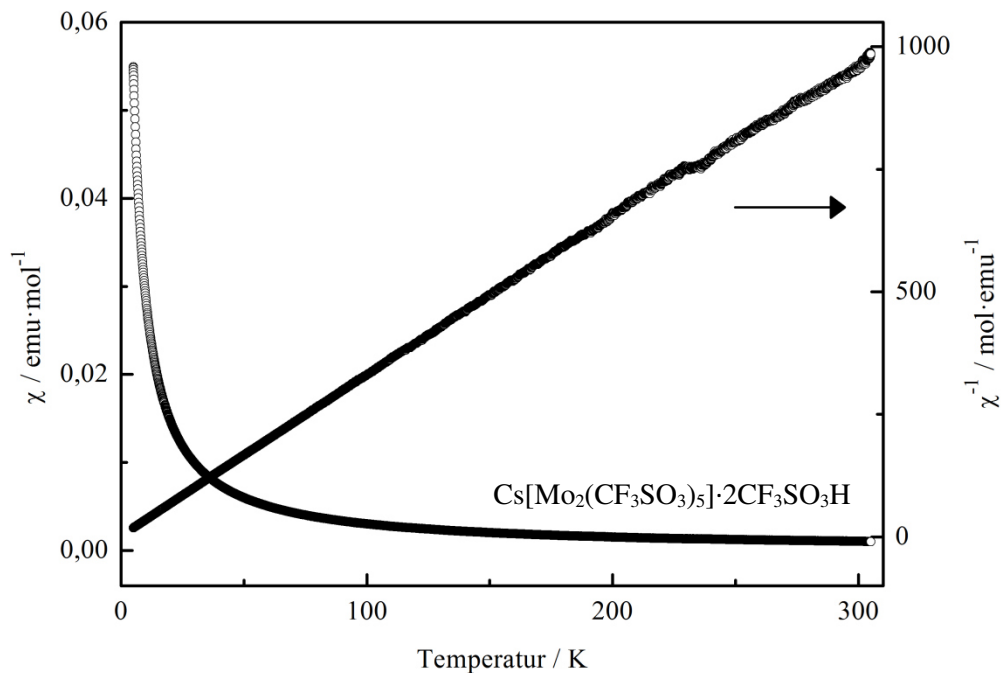


Abb. 8.6.1a: Temperaturabhängigkeit der magnetischen Suszeptibilität (χ Daten) und inversen magnetischen Suszeptibilität (χ^{-1} Daten) von $\text{Cs}[\text{Mo}_2(\text{CF}_3\text{SO}_3)_5] \cdot 2\text{CF}_3\text{SO}_3\text{H}$ gemessen bei 10 kOe

Die magnetische Messung wurde von *Oliver Niehaus* aus dem Arbeitskreis *Pöttgen* an der Westfälischen Wilhelms-Universität Münster durchgeführt.

8.6.2 Magnetische Messung an $\text{K}_2[\text{MoO}(\text{CF}_3\text{SO}_3)_5]$

Die Messung an $\text{K}_2[\text{MoO}(\text{CF}_3\text{SO}_3)_5]$ wurde mit Hilfe des Quantum Design Physical Property Measurement System (PPMS) mit der VSM-Option durchgeführt. Es wurden 26 mg der polykristallinen Probe in einem Polypropylen-Behälter unter Argon-Atmosphäre gefüllt. Die Probe wurde in einen Probenhalter gestellt und in einem Temperaturbereich von 3-300 K bei einer magnetischen Flussdichte bis 10 kOe gemessen.

Die Temperaturabhängigkeit der magnetischen und reziproken magnetischen Suszeptibilität von $\text{K}_2[\text{MoO}(\text{CF}_3\text{SO}_3)_5]$ ist in der Abbildung 8.6.2a dargestellt. Die inverse magnetische Suszeptibilität (χ^{-1} Daten) zeigt eine lineare Abhängigkeit über den gesamten Temperaturbereich. Die Verbindung weist ein effektives magnetisches Moment von theoretisch $1,73 \mu_B$ (spin-only) gegen ein gemessenen Wert von $1,38 \mu_B$ auf (Abb. 8.6.2a). Der gemessene Wert liegt unter dem nach den spin-only-Ansatz berechneten, höchstwahrscheinlich aufgrund von merklicher spin-Bahn-Wechselwirkung. Der Wert bei 235 K in der inversen magnetischen Suszeptibilitätsgeraden ist ein Messartefakt.

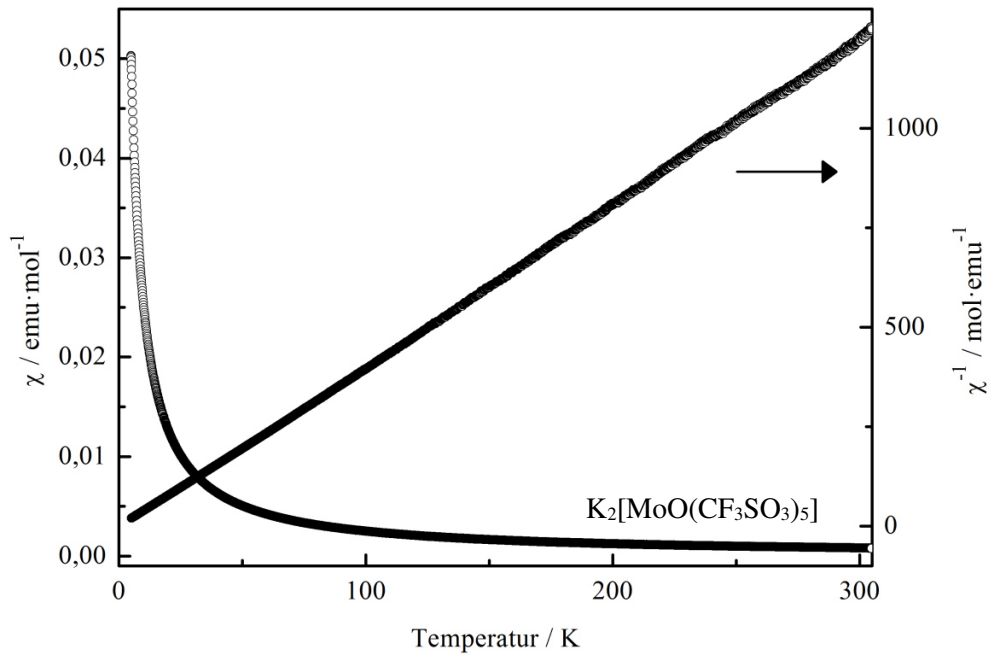


Abb. 8.6.2a: Temperaturabhängigkeit der magnetischen und inversen magnetischen Suszeptibilität (χ und χ^{-1} Daten) von $\text{K}_2[\text{MoO}(\text{CF}_3\text{SO}_3)_5]$ gemessen bei 10 kOe

Die magnetische Messung wurde von *Oliver Niehaus* aus dem Arbeitskreis *Pöttgen* an der Westfälischen Wilhelms-Universität Münster durchgeführt.

9. Triflate der Gruppe 13

9.1 Allgemeines

Die reinen binären Triflate von Elementen der Gruppe 13 sind bis heute nicht bekannt. Es sind vom Gallium zwei Verbindungen bekannt, in denen das Triflat-Anion an das Gallium koordiniert. Diese beiden Verbindungen wurden von *Seifert et al.* 2008 als $\text{Ga}(\text{CF}_3\text{SO}_3)_3(\text{THF})_3$ beschrieben.^[90] Aus dieser Ausgangsverbindung werden Gallium-Cluster aufgebaut und dabei wurden triflatkomplexierte Gallium-Ionen $[\text{HGa}(\text{CF}_3\text{SO}_3)(\text{THF})_4]^+$ und $[\text{Ga}(\text{CF}_3\text{SO}_3)_4(\text{THF})_2]^-$ nachgewiesen. Das einzige binäre Triflat stammt von *Molla-Abbassi et al.* und ist ein Trihydrat der Summenformel $\text{Tl}(\text{H}_2\text{O})_3(\text{CF}_3\text{SO}_3)_3$.^[91] Das Thallium liegt in der Oxidationsstufe +III vor und wird von drei Wassermolekülen und drei Triflat-Anionen in Form eines Oktaeders koordiniert, d.h. der Aufbau ist molekular. Ziel der vorliegenden Untersuchung war es nun, reine binäre wasserfreie und ternäre Triflate mit Metallen der Gruppe 13 darzustellen.

9.2 Synthese von $\text{KTI}(\text{CF}_3\text{SO}_3)_4$

In eine Duranglasampulle wurden 300 mg Thallium(I)-nitrat, 85 mg Kaliumcarbonat und 3 ml Trifluormethansulfonsäure gefüllt. Nach Beendigung der Reaktion wurde die Ampulle evakuiert und zugeschmolzen. Anschließend wurde sie in einem Blockthermostat innerhalb von 24 h auf 140 °C erhitzt, 80 h bei der Temperatur gehalten und innerhalb von 160 h auf Raumtemperatur abgekühlt. Dabei bildeten sich farblose Nadeln von $\text{KTI}(\text{CF}_3\text{SO}_3)_4$ (Abb. 9.2a).

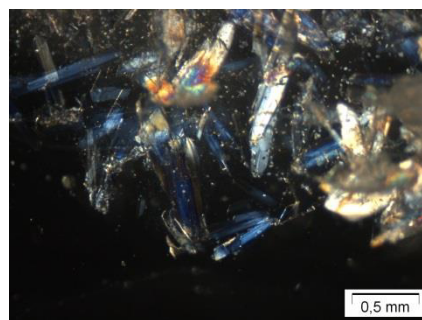


Abb. 9.2a: Lichtmikroskopische Aufnahme der farblosen Nadeln von $\text{KTI}(\text{CF}_3\text{SO}_3)_4$

9.3 Kristallstruktur von $\text{KTI}(\text{CF}_3\text{SO}_3)_4$

$\text{KTI}(\text{CF}_3\text{SO}_3)_4$ kristallisiert triklin in der Raumgruppe $P\bar{1}$ mit zwei Formeleinheiten pro Elementarzelle. Weitere kristallographische Daten befinden sich in der Tab. 1.3C im Anhang.

Tab. 9.3: Kristallographische Daten von $\text{KTI}(\text{CF}_3\text{SO}_3)_4$

molare Masse / $\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$	839,79
Raumgruppe	$P\bar{1}$ (Nr. 2)
Kristallsystem	triklin
Gitterkonstanten / Å	$a = 8,8411(2)$ $b = 11,0490(3)$ $c = 11,2611(3)$ $\alpha = 91,803(1)^\circ$ $\beta = 91,843(1)^\circ$ $\gamma = 106,305(1)^\circ$
Volumen / Å^3	1054,32(5)
Z	2

In $\text{KTI}(\text{CF}_3\text{SO}_3)_4$ befindet sich ein kristallographisch unterscheidbares Thalliumatom auf der allgemeinen Wyckoff-Lage $2i$ der Raumgruppe $P\bar{1}$. Es besitzt die Koordinationszahl 6 und wird von vier zweizählig verbrückenden Triflat-Anionen und zwei einzähligen Triflat-Anionen zu einem leicht verzerrten $[\text{TlO}_6]$ -Oktaeder koordiniert (Abb. 9.3a). Für die Tl-O-Bindungen wurden Werte von 2,162(2) - 2,267(2) Å gefunden, welche gut mit den Werten von 2,19 - 2,24 Å für das oktaedrisch koordinierte Thallium(III)-Kation in $\text{Tl}(\text{H}_2\text{O})_3(\text{CF}_3\text{SO}_3)_3$ übereinstimmen.^[91] Die K-O-

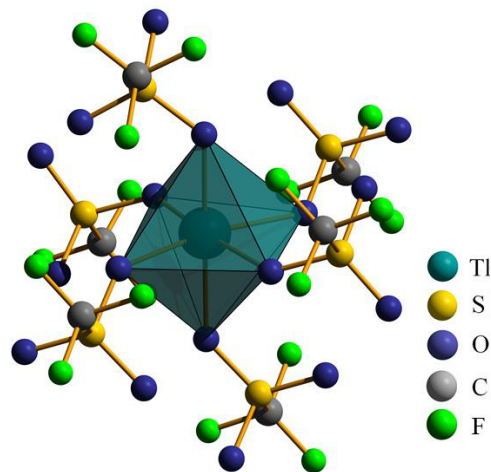


Abb. 9.3a: $[\text{TlO}_6]$ -Oktaeder in $\text{KTI}(\text{CF}_3\text{SO}_3)_4$ mit koordinierenden Triflat-Anionen

Bindungslängen liegen im Bereich von 2,670(2) - 3,216(3) Å . Die Triflat-Anionen bilden mit dem Kalium-Ion einen $[\text{KO}_6]$ -Polyeder aus. Für die S-O-Bindungen wurden Werte von 1,417(2) - 1,496(2) Å beobachtet. Alle weiteren Bindungslängen im Triflat-Anion liegen im literaturbekannten Bereich.^[84] Die $[\text{TlO}_6]$ -Oktaeder bilden mit den Kaliumatomen und den Triflat-Anionen Schichten mit Wachstum in der (010)-Ebene (Abb. 9.3b). In den Schichten sind die $[\text{TlO}_6]$ - bzw. $[\text{KO}_6]$ -Polyeder in Zick-Zack Strängen angeordnet, die sich dann abwechselnd in Richtung [001] fortpflanzen (Abb. 9.3c). Das Wachstum der Stränge bzw. Schichten kann durch die Niggli-Formel

$$\frac{1}{\infty} \left[\text{TI}(\text{CF}_3\text{SO}_3)_{2/1} (\text{CF}_3\text{SO}_3)_{4/2} \right] \text{ ausgedrückt werden.}$$

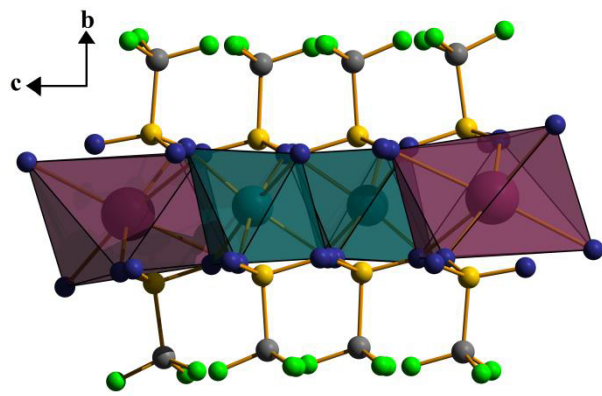


Abb. 9.3b: Ausschnitt aus der Kristallstruktur von $\text{KTi}(\text{CF}_3\text{SO}_3)_4$ entlang $[100]$

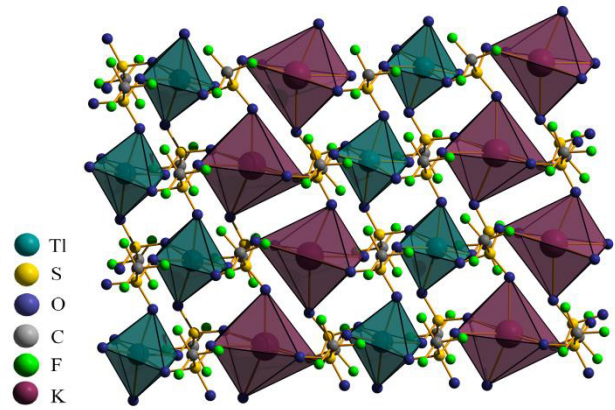


Abb. 9.3c: Projektion einer Schicht in $\text{KTi}(\text{CF}_3\text{SO}_3)_4$ mit verbundenen $[\text{TiO}_6]$ - und $[\text{KO}_6]$ -Strängen

Die Schichten, gebildet aus den Thallium- bzw. Kaliumreichen Strängen, sind gestapelt und es bildet sich eine einfache Schichtstruktur aus, in der die Trifluormethylgruppen der Triflat-Anionen nach außen (der Schicht) gerichtet sind. Somit werden die Schichten voneinander separiert und sie werden nur sehr schwach zusammengehalten werden (Abb. 9.3d).

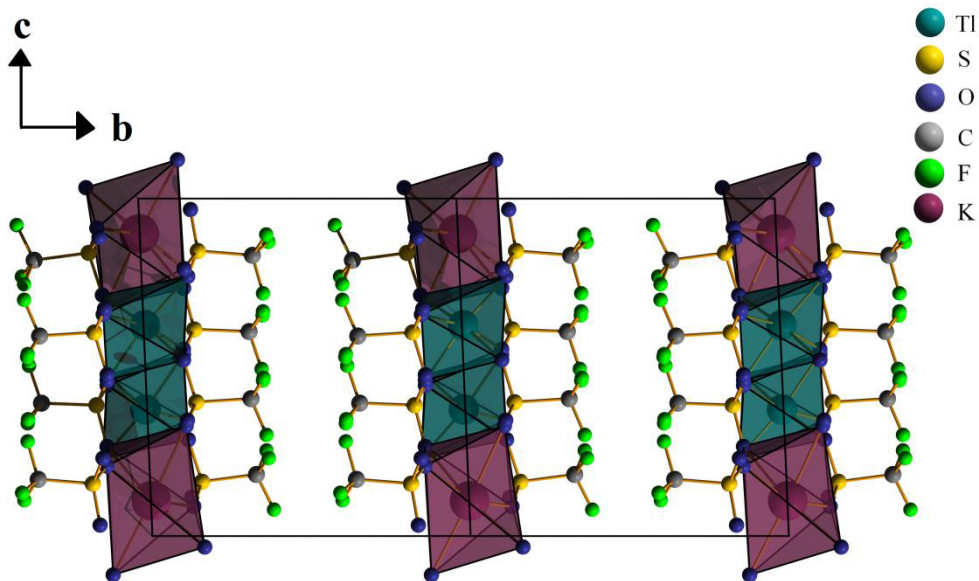


Abb. 9.3d: Projektion der Schichtenstruktur von $\text{KTi}(\text{CF}_3\text{SO}_3)_4$ auf (100)

9.4 Thermoanalyse von $\text{KTI}(\text{CF}_3\text{SO}_3)_4$

In einen Korundtiegel wurden 13 mg $\text{KTI}(\text{CF}_3\text{SO}_3)_4$ eingewogen und im Stickstoffstrom mit $10\text{ °C}\cdot\text{min}^{-1}$ auf 1000 °C erhitzt. Die Verbindung zersetzt sich ab 80 °C in sieben Stufen und die Zersetzung endet bei 960 °C (Abb. 9.4a). Aufgrund der komplexen ineinander übergehenden Zersetzungsstufen und des komplexen Zersetzungsverhalten des Triflat-Anions ist eine exakte Auswertung der Stufen nicht möglich. Der Gesamtmassenverlust beträgt 93% (berechneten 90%). Aufgrund der geringen Menge des Rückstandes konnte kein Pulverdiffraktogramm aufgenommen werden. Der Rückstand wurde daher mit Hilfe von EDX (Energy Dispersive X-ray Spectroscopy) untersucht und kann gemäß des Auftretens von K, S und O als K_2SO_4 identifiziert werden.

Tab. 9.4: Daten zum thermischen Abbau von $\text{KTI}(\text{CF}_3\text{SO}_3)_4$

Stufe	$T_{\text{Beginn}} / \text{°C}$	$T_{\text{Ende}} / \text{°C}$	$T_{\text{max}} / \text{°C}$	berechneter Massenverlust	gemessener Massenverlust
I	80	130	100	-	5%
II	130	260	180	-	20%
III	260	300	280	-	4%
IV	300	360	330	-	16%
V	360	460	420	-	7%
VI	460	540	510	-	26%
VII	540	960	600	-	15%
Σ				90%	93%

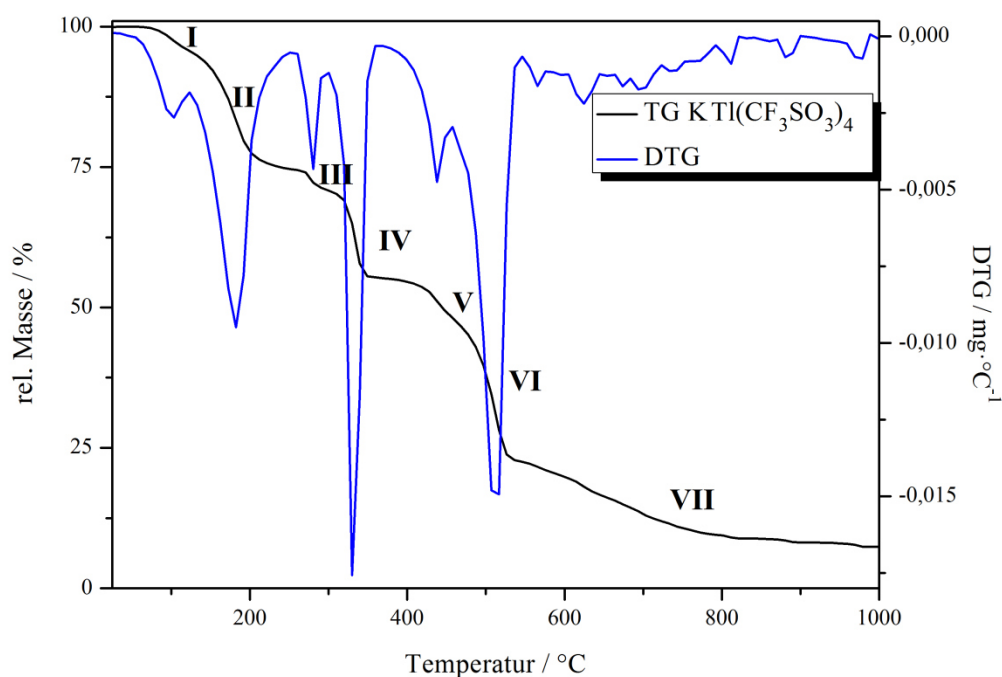


Abb. 9.4a: DTG/TG-Diagramm von $\text{KTI}(\text{CF}_3\text{SO}_3)_4$

10. Triflate der schweren Homologen Gruppe 14

10.1 Allgemeines

Reine binäre oder ternäre Triflate von Elementen der IV. Hauptgruppe sind bis heute gänzlich unbekannt. Die Metalle der späten IV. Hauptgruppe bevorzugen die Oxidationsstufe +II. Reine binäre Metall(IV)-triflate sind bislang nicht bekannt. Trifluormethansulfonsäure ist eine sehr starke, aber nicht oxidierende Säure. Das präparativ größte Problem ist es, für die Strukturanalyse geeignete Einkristalle zu erhalten.

10.2 Synthese

10.2.1 Synthese von $\text{Sn}(\text{CF}_3\text{SO}_3)_2$

In eine Duranglasampulle wurden 300 mg Zinn(IV)-iodid und 3 ml Trifluormethansulfonsäure gefüllt. Anschließend wurde die Ampulle evakuiert, zugeschmolzen und anschließend in einem Blockthermostat innerhalb von 24 h auf 140 °C erhitzt, 80 h bei der Temperatur gehalten und innerhalb von 160 h auf Raumtemperatur abgekühlt. Es bildeten sich farblose Nadeln von $\text{Sn}(\text{CF}_3\text{SO}_3)_2$ (Abb. 10.2.1). Bei der Reaktion findet eine Reduktion des Sn(IV) zu Sn(II) und Oxidation von Iodid zu Iod statt.

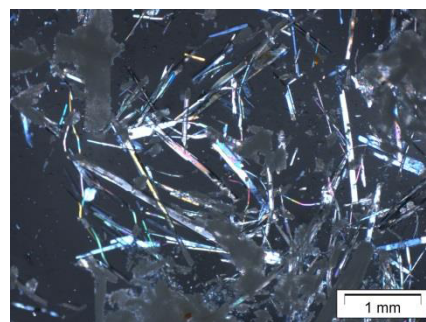


Abb. 10.2.1: Lichtmikroskopische Aufnahme der farblosen Nadeln von $\text{Sn}(\text{CF}_3\text{SO}_3)_2$

10.2.2 Synthese von $\text{Pb}(\text{CF}_3\text{SO}_3)_2$, $\text{Pb}(\text{CF}_3\text{SO}_3)_2(\text{CF}_3\text{SO}_3\text{H})$ und $\text{Pb}(\text{CF}_3\text{SO}_3)_2(\text{CF}_3\text{SO}_3\text{H})_2$

Für $\text{Pb}(\text{CF}_3\text{SO}_3)_2$ wurden in einer Duranglasampulle 250 mg Blei(II)-chlorid und 2,5 ml reine Trifluormethansulfonsäure gefüllt. Anschließend wurde die Ampulle evakuiert und zugeschmolzen. Danach wurde sie in einem Blockthermostat innerhalb von 20 h auf 140 °C erhitzt, 48 h bei dieser Temperatur gehalten. Innerhalb von 152 h wurde die Ampulle auf Raumtemperatur abgekühlt. Dabei bildeten sich farblose Plättchen von $\text{Pb}(\text{CF}_3\text{SO}_3)_2$ (Abb. 10.2.2a).

Für $\text{Pb}(\text{CF}_3\text{SO}_3)_2(\text{CF}_3\text{SO}_3\text{H})$ wurden in einer Duranglasampulle 200 mg Blei(II)-carbonat, 2,5 ml Trifluormethansulfonsäure und 1 ml Trifluormethansulfonsäureanhydrid gefüllt. Anschließend wurde die Ampulle evakuiert und zugeschmolzen. Danach wurde sie in einem Blockthermostat innerhalb von 24 h auf 120 °C erhitzt, 80 h bei dieser Temperatur gehalten und innerhalb von 160 h auf Raumtemperatur abgekühlt. Dabei bildeten sich farblose Plättchen von $\text{Pb}(\text{CF}_3\text{SO}_3)_2(\text{CF}_3\text{SO}_3\text{H})$.

Werden anstatt 2,5 ml Trifluormethansulfonsäure 3 ml der Säure eingesetzt und in Abwesenheit des Anhydrids die Reaktionsbedingungen beibehalten, dann entstehen farblose Plättchen von $\text{Pb}(\text{CF}_3\text{SO}_3)_2(\text{CF}_3\text{SO}_3\text{H})_2$ (Abb. 10.2.2b).

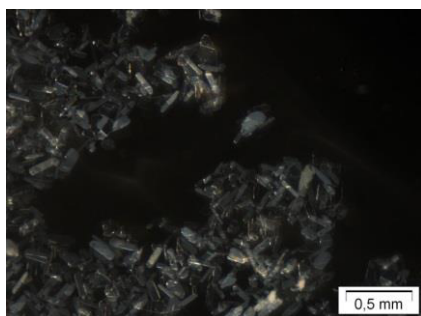


Abb. 10.2.2a: Lichtmikroskopische Aufnahme der farblosen Nadeln von $\text{Pb}(\text{CF}_3\text{SO}_3)_2$

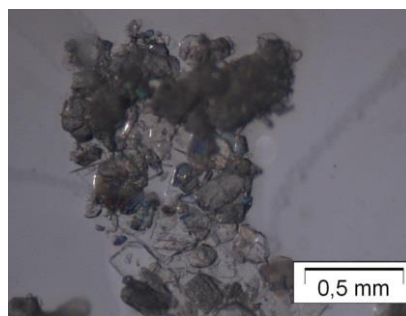


Abb. 10.2.2b: Lichtmikroskopische Aufnahme der farblosen Plättchen von $\text{Pb}(\text{CF}_3\text{SO}_3)_2(\text{CF}_3\text{SO}_3\text{H})_2$

10.3 Kristallstruktur

10.3.1 Kristallstruktur von $\text{Sn}(\text{CF}_3\text{SO}_3)_2$

$\text{Sn}(\text{CF}_3\text{SO}_3)_2$ kristallisiert triklin in der Raumgruppe $P\bar{1}$ mit vier Formeleinheiten pro Elementarzelle. Weitere kristallographische Daten befinden sich in der Tabelle 1.4C im Anhang.

Tab. 10.3.1: Kristallographische Daten von $\text{Sn}(\text{CF}_3\text{SO}_3)_2$

molare Masse / $\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$	416,83
Raumgruppe	$P\bar{1}$ (Nr. 2)
Kristallsystem	triklin
Gitterkonstanten / Å	$a = 5,0031(2)$ $b = 10,7940(4)$ $c = 19,2780(8)$ $\alpha = 80,480(2)^\circ$ $\beta = 88,886(2)^\circ$ $\gamma = 77,144(2)^\circ$
Volumen / Å^3	1000,84(7)
Z	4

In $\text{Sn}(\text{CF}_3\text{SO}_3)_2$ befinden sich zwei kristallographisch unterscheidbare Zinn(II)-Ionen auf der allgemeinen Wyckoff-Lagen $2i$ der Raumgruppe $P\bar{1}$. Jedes Zinnatom wird von sechs dreizählig verbrückenden Triflat-Anionen zu einem stark verzerrten $[\text{SnO}_6]$ -Oktaeder koordiniert (Abb. 10.3.1a). Diese starke Verzerrung wird vom freien Elektronenpaar am Sn(II)-Ion verursacht. Der Winkel $\text{O}_{\text{ax}}\text{-Sn-O}_{\text{ax}}$ beträgt $148,40(5)^\circ$ (Sn1) bzw. $146,41(5)^\circ$ (Sn2) und weicht somit um $31,6^\circ$ bzw. $33,6^\circ$ vom idealen Oktaederwinkel ab. Würde man das freie Elektronenpaar mit in die Geometrie des $[\text{SnO}_6]$ -Oktaeders einbeziehen, so könnte man den $[\text{SnO}_6]$ -Polyeder als einfach überkappten

Oktaeder betrachten. Ein noch stärkerer lone-pair-Effekt wurde bereits von *Gagelmann* für $\text{Sn}(\text{CH}_3\text{SO}_3)_2$ beobachtet.^[52,53] Jedes Triflat-Anion koordiniert an drei Zinnatome. Die $[\text{SnO}_6]$ -Polyeder und Triflat-Anionen bilden Schichten in der (110)-Ebene, die dann in Richtung [010] gestapelt sind (Abb. 10.3.1b). Das Wachstum der Schichten kann durch die Niggli-Fromel $\infty^2[\text{Sn1}(\text{CF}_3\text{SO}_3)_{6/3} \text{Sn2}(\text{CF}_3\text{SO}_3)_{6/3}]$ beschrieben werden. Die Sn-O-Bindungslängen liegen im Bereich von 2,258(2) bis 2,758(7) Å für Sn-O_{eq} und von 2,307(1) bis 2,623(8) Å für Sn-O_{ax}. Damit liegen alle Bindungen in einem engeren Bereich, als dies für $\text{Sn}(\text{CH}_3\text{SO}_3)_2$ beobachtet wurde (2,19 - 2,99 Å).^[52,53] Alle weiteren Bindungslängen sind unauffällig und liegen im literaturbekannten Bereich für Triflat-Anionen.^[84]

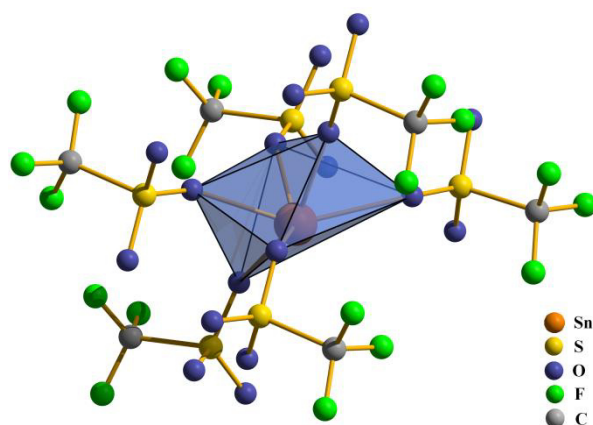


Abb. 10.3.1a: Verzerrter $[\text{SnO}_6]$ -Oktaeder mit koordinierenden Triflat-Anionen in $\text{Sn}(\text{CF}_3\text{SO}_3)_2$

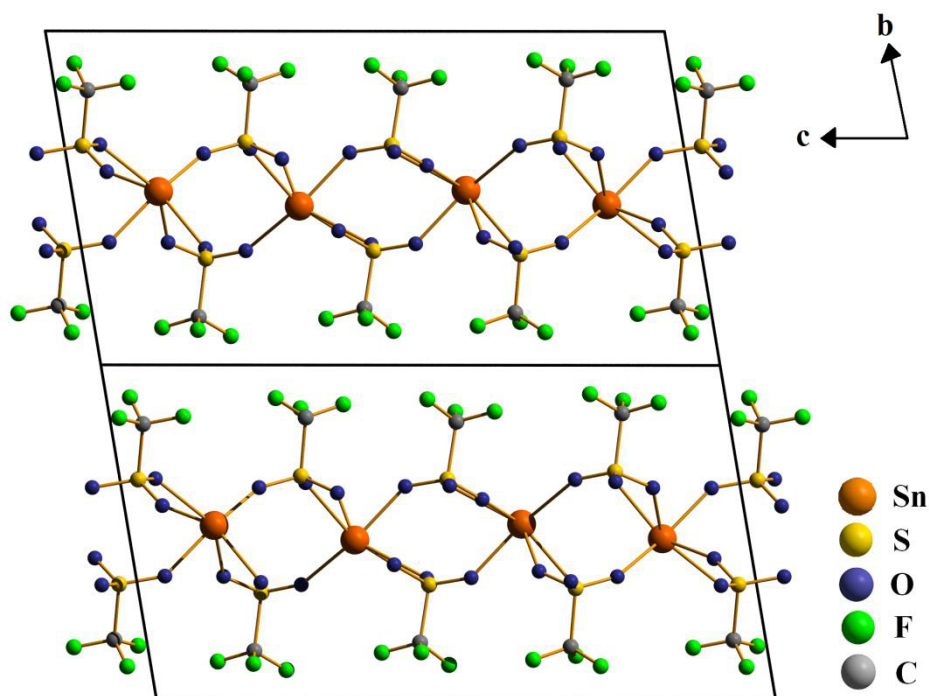


Abb. 10.3.1b: Projektion der gestapelten Schichten in $\text{Sn}(\text{CF}_3\text{SO}_3)_2$ auf (100)

10.3.2 Kristallstrukturen von $\text{Pb}(\text{CF}_3\text{SO}_3)_2$, $\text{Pb}(\text{CF}_3\text{SO}_3)_2(\text{CF}_3\text{SO}_3\text{H})$ und $\text{Pb}(\text{CF}_3\text{SO}_3)_2(\text{CF}_3\text{SO}_3\text{H})_2$

$\text{Pb}(\text{CF}_3\text{SO}_3)_2$ kristallisiert monoklin in der Raumgruppe $P2_1/n$ mit vier Formeleinheiten pro Elementarzelle. Somit ist das Blei(II)-triflat nicht isotyp zum Zinn(II)-triflat (Abschnitt 10.3.1). Des Weiteren konnten zwei Säure-Addukten des Blei(II)-triflats synthetisiert werden. $\text{Pb}(\text{CF}_3\text{SO}_3)_2(\text{CF}_3\text{SO}_3\text{H})$ kristallisiert triklin in der Raumgruppe $P\bar{1}$ mit zwei Formeleinheiten pro Elementarzelle. $\text{Pb}(\text{CF}_3\text{SO}_3)_2(\text{CF}_3\text{SO}_3\text{H})_2$ kristallisiert orthorhombisch in der Raumgruppe $Pbcn$ mit acht Formeleinheiten pro Elementarzelle. Alle drei Blei-Verbindungen sind nicht isotyp zueinander. Weitere kristallographische Daten befinden sich in der Tabelle 1.4C im Anhang.

Tab. 10.3.2: Kristallographische Daten der vorgestellten Blei(II)-triflate

	$\text{Pb}(\text{CF}_3\text{SO}_3)_2$	$\text{Pb}(\text{CF}_3\text{SO}_3)_2(\text{CF}_3\text{SO}_3\text{H})$	$\text{Pb}(\text{CF}_3\text{SO}_3)_2(\text{CF}_3\text{SO}_3\text{H})_2$
molare Masse / $\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$	505,33	655,41	805,49
Raumgruppe	$P2_1/n$ (Nr. 14)	$P\bar{1}$ (Nr. 2)	$Pbcn$ (Nr. 60)
Kristallsystem	monoklin	triklin	orthorhombisch
Gitterkonstanten / Å	$a = 12,934(2)$ $b = 5,0231(7)$ $c = 15,369(2)$	$a = 4,9398(2)$ $b = 11,1870(5)$ $c = 13,3612(6)$ $\alpha = 97,214(2)^\circ$ $\beta = 99,682(2)^\circ$ $\gamma = 102,375(2)^\circ$	$a = 21,7927(5)$ $b = 13,5166(3)$ $c = 13,4728(3)$
Volumen / Å³	985,4(3)	700,84(5)	3958,6(2)
Z	4	2	8

In $\text{Pb}(\text{CF}_3\text{SO}_3)_2$ befindet sich ein kristallographisch unterscheidbares Pb(II)-Ion auf der allgemeinen Wyckoff-Lage 4e der Raumgruppe $P2_1/n$. Es wird von drei dreizählig verbrückenden bzw. vier vierzählig verbrückenden Triflat-Anionen zu einem stark verzerrten einfach überkappten Oktaeder koordiniert (Abb. 10.3.2a). Die Koordinationszahl des Pb(II)-Ions ist 7. Das unterschiedliche Koordinationsschema der Triflat-Anionen spiegelt sich in der Niggli-Formel $2\left[\text{Pb}(\text{CF}_3\text{SO}_3)_{3/3}(\text{CF}_3\text{SO}_3)_{4/4}\right]$ wieder, wie es in

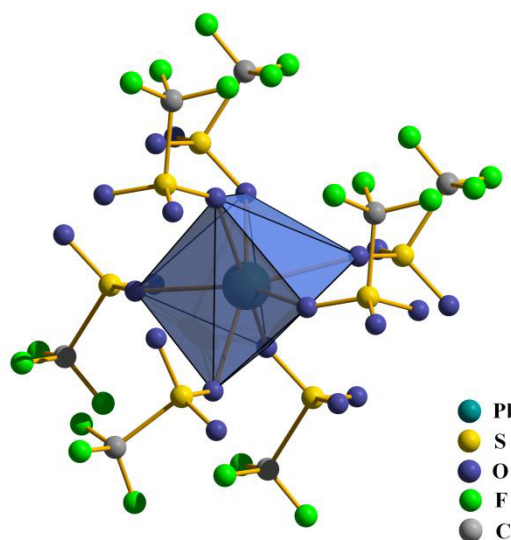


Abb. 10.3.2a: $[\text{PbO}_7]$ -Polyeder mit koordinierenden Triflat-Anionen in $\text{Pb}(\text{CF}_3\text{SO}_3)_2$

Abbildung 10.3.2b verdeutlicht wird. Die $[\text{PbO}_7]$ -Polyeder und Triflat-Anionen bilden Schichten in der (101)-Ebene aus (Abb. 10.3.2c). Diese Schichten sind einfach gestapelt und es bildet sich eine Schichtenstruktur aus, in denen die CF_3 -Gruppen nach „außen“, d.h. in die Zwischenräume der Schichten, gerichtet sind (Abb. 10.3.2d). Die Schichten lassen sich leicht gegeneinander verschieben, da die Wechselwirkungen zwischen den

CF₃-Gruppen schwach sind. Die Bindungslängen von Pb-O liegen bei 2,52(2) - 2,70(1) Å und somit im Bereich der Pb-O-Bindung mit 2,46 - 3,03 Å in Pb(CH₃SO₃)₂.^[53]

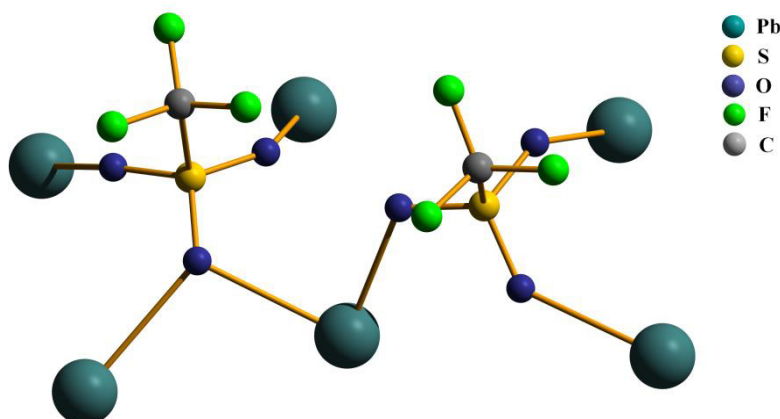


Abb. 10.3.2b: Koordinationsschema der Triflat-Anionen in Pb(CF₃SO₃)₂

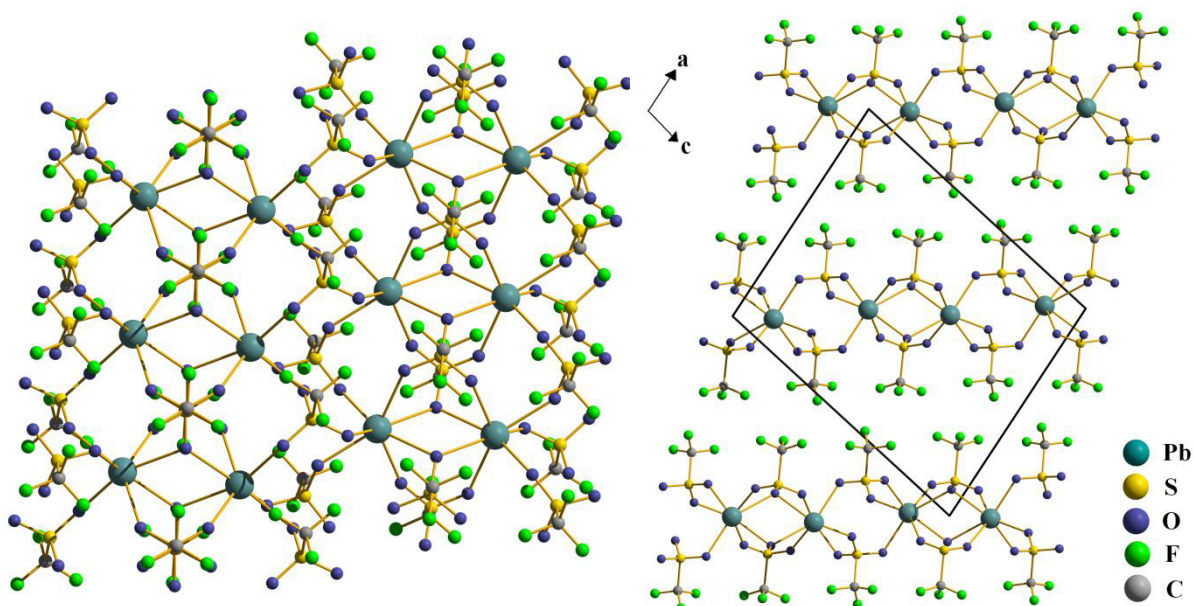


Abb. 10.3.2c: Darstellung der einzelnen Schicht in Pb(CF₃SO₃)₂ auf die (101)-Ebene

Abb. 10.3.2d: Projektion der Schichtenstruktur in Pb(CF₃SO₃)₂ in Richtung [010]

In dem Addukt Pb(CF₃SO₃)₂(CF₃SO₃H) befindet sich ebenfalls nur ein kristallographisch unterscheidbares Pb(II)-Ion auf der allgemeinen Wyckoff-Lage 2i der Raumgruppe $P\bar{1}$. Dieses Blei-Ion wird von zwei zweizählig-verbrückenden und drei vierzählig verbrückenden Triflat-Anionen sowie von zwei zweizählig-verbrückenden Trifluormethansulfonsäure-Molekülen zu einem [PbO₈]-Polyeder koordiniert (Abb. 10.3.2e). Daher weist der [PbO₈]-Polyeder die Form eines zweifach überkappten Oktaeders mit der Koordinationszahl 8 auf. Die S-O-Bindungslängen weisen einen Wert zwischen 1,428(2) und 1,466(2) Å für die koordinierenden Sauerstoffatome auf, während eine der S-O-Bindungen einen Wert von 1,514(2) Å zeigt, da sich an diesem O-Atom das Proton befindet.

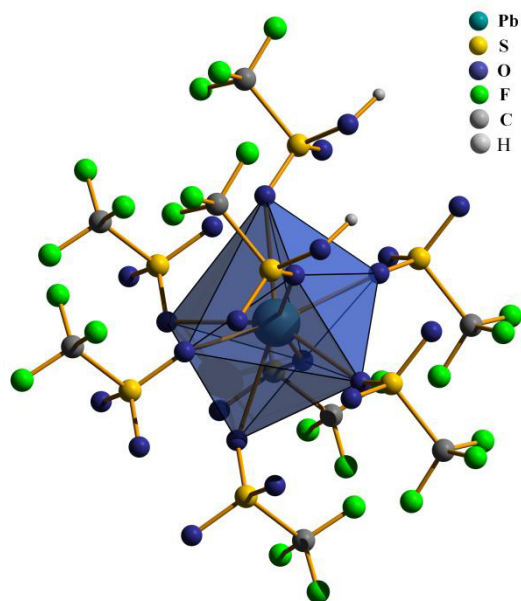


Abb. 10.3.2e: Koordinationspolyeder des Blei(II)-Ions in $\text{Pb}(\text{CF}_3\text{SO}_3)_2(\text{CF}_3\text{SO}_3\text{H})$

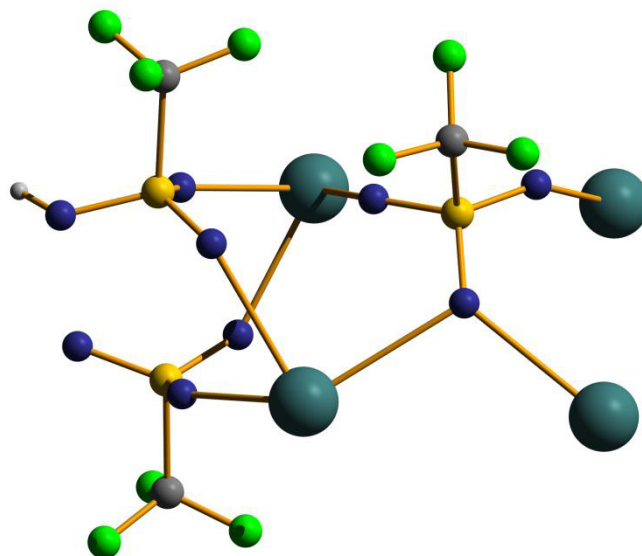


Abb. 10.3.2f: Koordinationsschema der Triflat-Anionen und des Trifluormethansulfonsäure-Moleküls in $\text{Pb}(\text{CF}_3\text{SO}_3)_2(\text{CF}_3\text{SO}_3\text{H})$

Die $[\text{PbO}_8]$ -Polyeder, Triflat-Anionen und Trifluormethansulfonsäure-Moleküle bilden Doppelstränge (Abb. 10.3.2g), die über Wasserstoffbrückenbindungen der außenliegenden $\text{CF}_3\text{SO}_3\text{H}$ -Gruppen zu Schichten verknüpft sind (Abb. 10.3.2h). Das Koordinationsschema der Liganden wird durch die Niggli-Formel $\left[\text{Pb}(\text{CF}_3\text{SO}_3)_{4/4}(\text{CF}_3\text{SO}_3)_{2/2}(\text{CF}_3\text{SO}_3\text{H})_{2/2} \right]$ wiedergegeben und in Abbildung 10.3.2f illustriert. Diese Stränge wachsen in Richtung $[100]$ und werden über Wasserstoffbrückenbindungen miteinander in der (010) -Ebene verknüpft. Diese in der Ebene verknüpften Stränge sind übereinander gestapelt und bilden somit eine dichteste Stabpackung (Abb. 10.3.2g). Wie schon für $\text{Pb}(\text{CF}_3\text{SO}_3)_2$ beobachtet sind die CF_3 -Gruppen nach außen gerichtet. Damit stoßen sich die übereinander gepackten Stränge ab und lassen sich leicht gegeneinander verschieben. Die Bindungslängen Pb-O liegen im Bereich von 2,473(2) bis 2,759(2) Å. Der Abstand D-A liegt bei 2,52 Å mit dem Winkel D-H-A bei 172° und somit können die Wasserstoffbrückenbindungen nach Jeffrey als starke Wasserstoffbrückenbindungen eingestuft werden.^[73]

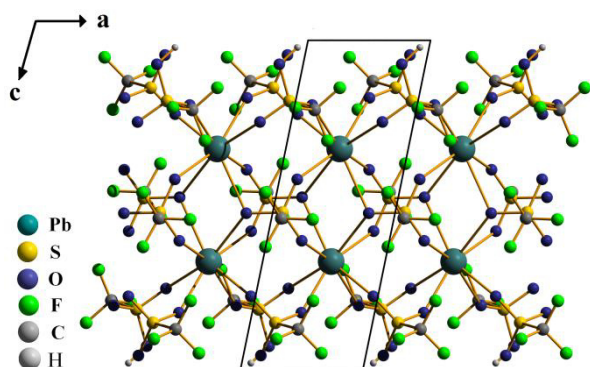


Abb. 10.3.2g: Darstellung eines Doppelstrangs in $\text{Pb}(\text{CF}_3\text{SO}_3)_2(\text{CF}_3\text{SO}_3\text{H})$ entlang $[010]$ mit Wachstum in Richtung $[100]$

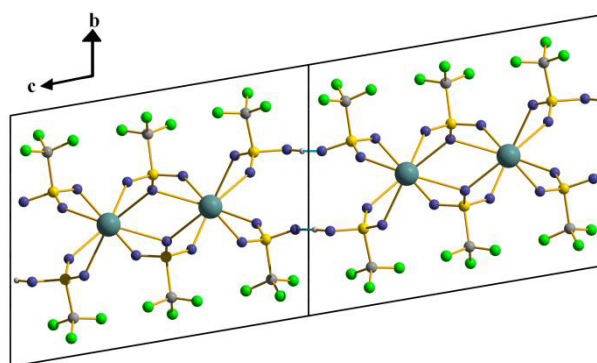


Abb. 10.3.2h: Projektion der Doppelstränge mit Wasserstoffbrückenbindungen in $\text{Pb}(\text{CF}_3\text{SO}_3)_2(\text{CF}_3\text{SO}_3\text{H})$ auf (100)

In $\text{Pb}(\text{CF}_3\text{SO}_3)_2(\text{CF}_3\text{SO}_3\text{H})_2$ wird das Blei(II)-Ion von vier zweizählig verbrückenden Triflat-Anionen sowie vier zweizählig verbrückenden Trifluormethansulfonsäure-Liganden zu einem leicht verzerrten quadratischen Antiprisma koordiniert (Abb. 10.3.2i). Die Triflat-Liganden koordinieren jeweils nur über zwei Sauerstoffatome der SO_3 -Einheit verbrückend an zwei Bleiatome (Abb. 10.3.2j).

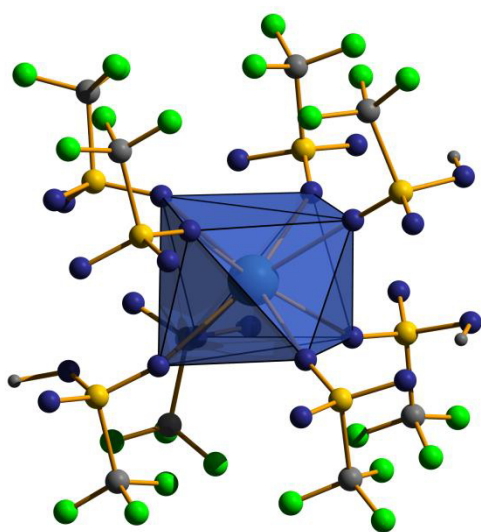


Abb. 10.3.2i: Koordinationspolyeder des Blei(II)-Ions in $\text{Pb}(\text{CF}_3\text{SO}_3)_2(\text{CF}_3\text{SO}_3\text{H})_2$

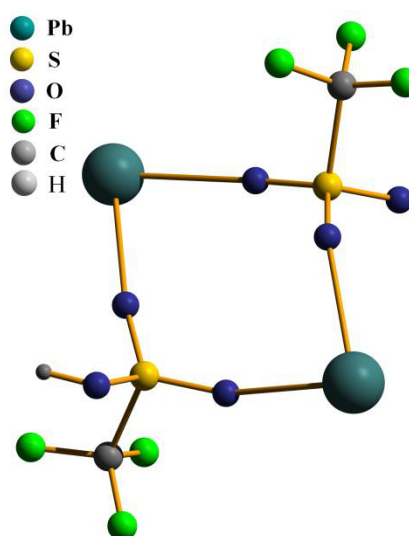


Abb. 10.3.2j: Koordinationsschema des Triflat-Anions bzw. der Trifluormethansulfonsäure in $\text{Pb}(\text{CF}_3\text{SO}_3)_2(\text{CF}_3\text{SO}_3\text{H})_2$

Die Verknüpfung zweier benachbarter Blei-Ionen findet innerhalb der Schicht in jede Richtung immer über ein Triflat-Anion und eines Trifluormethansulfonsäure-Liganden statt. Das Wasserstoffatom der Trifluormethansulfonsäure wurde in jedem Fall frei verfeinert und spiegelt sich gut in der S-O-Bindung mit $1,479(4) \text{ \AA}$ wider. Die anderen S-O-Bindungslängen liegen im bekannten Bereich von rund $1,42 \text{ \AA}$. Das Koordinationsschema der Triflat-Anionen und Säure-Moleküle um das Blei-Ion kann mit Hilfe der Niggli-Formel ${}^2_{} \left[\text{Pb}(\text{CF}_3\text{SO}_3)_{4/2}(\text{CF}_3\text{SO}_3\text{H})_{4/2} \right]$ beschrieben werden. Die quadratischen Antiprismen bilden mit den Anionen und Säuren Schichten

aus, in denen die Säure-Moleküle mit dem freien Sauerstoffatom des Triflat-Anions intramolekulare Wasserstoffbrückenbindungen bilden (Abb. 10.3.2k). Der Abstand D-A liegt bei $2,42 \text{ \AA}$ und der Winkel D-H-A bei $148\text{-}153^\circ$ und damit können die Wasserstoffbrückenbindungen nach *Jeffrey* als starke Wasserstoffbrückenbindungen eingestuft werden.^[73]

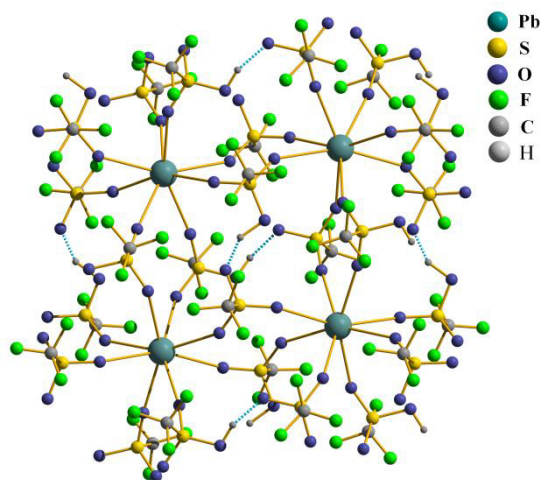


Abb. 10.3.2k: Schichtenstruktur in $\text{Pb}(\text{CF}_3\text{SO}_3)_2(\text{CF}_3\text{SO}_3\text{H})_2$ mit Wasserstoffbrückenbindungen (hellblaue Linien)

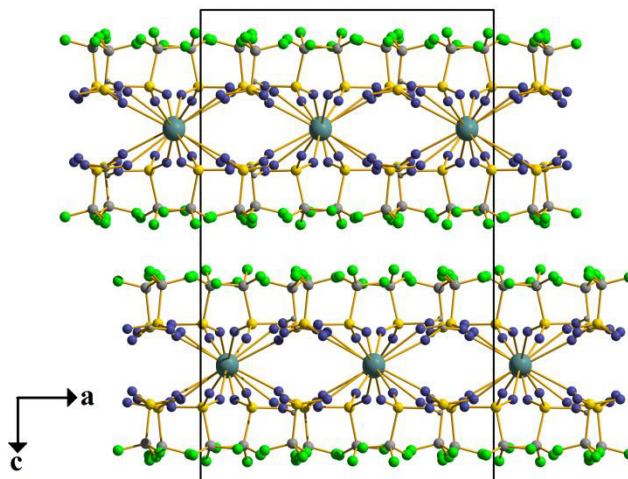


Abb. 10.3.2m: Projektion der Elementarzelle mit Schichten im $\text{Pb}(\text{CF}_3\text{SO}_3)_2(\text{CF}_3\text{SO}_3\text{H})_2$ auf (010)

Die gebildeten Schichten wachsen in der (110)-Ebene und werden in Richtung [001] übereinander gestapelt (Abb. 10.3.2m). In dieser Verbindung sind die CF_3 -Gruppen nach außen gerichtet und bilden somit Schichten aus, welche leicht gegeneinander verschiebbar sind.

In allen drei Verbindungen wird das Blei(II)-Ion von Triflat-Anionen bzw. in $\text{Pb}(\text{CF}_3\text{SO}_3)_2(\text{CF}_3\text{SO}_3\text{H})$ und $\text{Pb}(\text{CF}_3\text{SO}_3)_2(\text{CF}_3\text{SO}_3\text{H})_2$ zusätzlich über Trifluormethansulfonsäure-Moleküle als Ligand koordiniert. Dabei ändert sich die Koordinationszahl des Bleiatoms von 7 ($\text{Pb}(\text{CF}_3\text{SO}_3)_2$) auf 8 ($\text{Pb}(\text{CF}_3\text{SO}_3)_2(\text{CF}_3\text{SO}_3\text{H})$ und $\text{Pb}(\text{CF}_3\text{SO}_3)_2(\text{CF}_3\text{SO}_3\text{H})_2$). In den Pb-O-Bindungslängen ist kein merklicher Unterschied zwischen den drei Verbindungen zu beobachten. Alle drei Verbindungen bilden Schichtenstrukturen. In $\text{Pb}(\text{CF}_3\text{SO}_3)_2$ und $\text{Pb}(\text{CF}_3\text{SO}_3)_2(\text{CF}_3\text{SO}_3\text{H})_2$ liegen einfache Schichten vor, während in $\text{Pb}(\text{CF}_3\text{SO}_3)_2(\text{CF}_3\text{SO}_3\text{H})$ die Schichten aus Doppelsträngen, die über Wasserstoffbrückenbindungen zusammengehalten werden, gebildet werden.

10.4 Thermoanalyse

10.4.1 Thermoanalyse von $\text{Sn}(\text{CF}_3\text{SO}_3)_2$

In einen Korundtiegel wurden 13,6 mg von $\text{Sn}(\text{CF}_3\text{SO}_3)_2$ eingewogen und im Stickstoffstrom mit $10\text{ °C}\cdot\text{min}^{-1}$ auf 1000 °C erhitzt. Die Verbindung zersetzt sich ab 340 °C in drei Stufen bis 820 °C . Bei der ersten Stufe von 340 bis 490 °C handelt es sich um die vollständige Zersetzung der Verbindung zu SnO_2 mit einem berechneten Massenverlust von 64% im Vergleich zum gemessenen Wert von 66% . Die zweite und dritte Stufe zeigen vermutlich die Abgabe von bei der Zersetzung gebildetem Kohlenstoff, welcher im Pulverdiffraktogramm am Anfang zu erkennen ist. Der Rückstand wurde pulverdiffraktometrisch untersucht und als SnO_2 identifiziert (Abb. 10.4.1b).^[39]

Tab. 10.4.1: Daten zum thermischen Abbau von $\text{Sn}(\text{CF}_3\text{SO}_3)_2$

Stufe	$T_{\text{Beginn}} / \text{°C}$	$T_{\text{Ende}} / \text{°C}$	$T_{\text{max}} / \text{°C}$	berechneter Massenverlust	gemessener Massenverlust
I	340	490	380	64%	66%
II	490	640	560	-	2%
III	700	820	760	-	2%
Σ				64%	70%

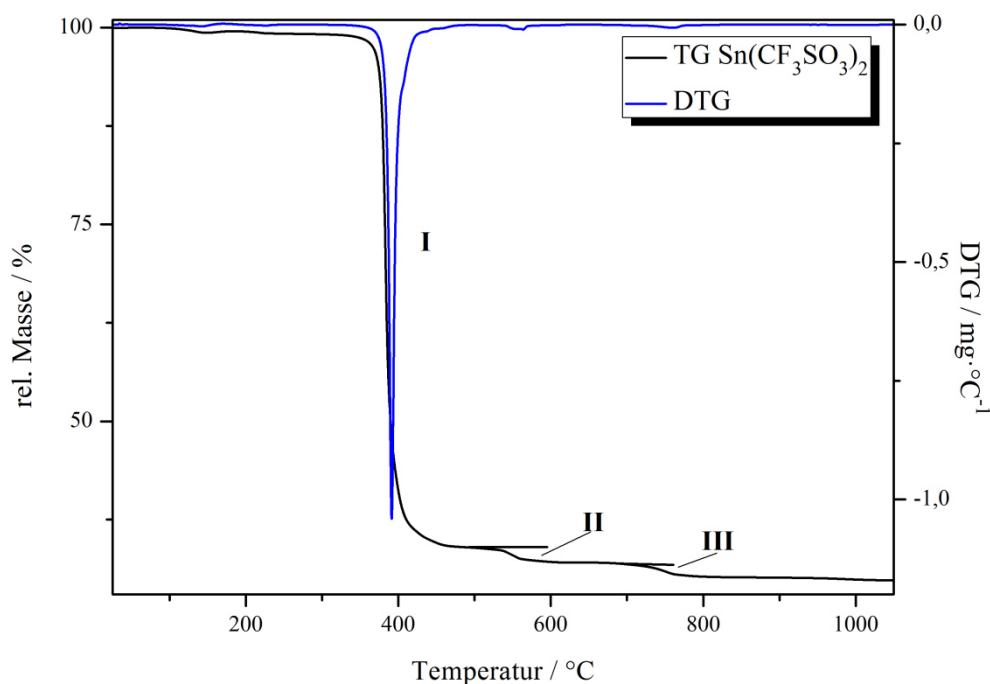


Abb. 10.4.1a: DTG/TG-Diagramm von $\text{Sn}(\text{CF}_3\text{SO}_3)_2$

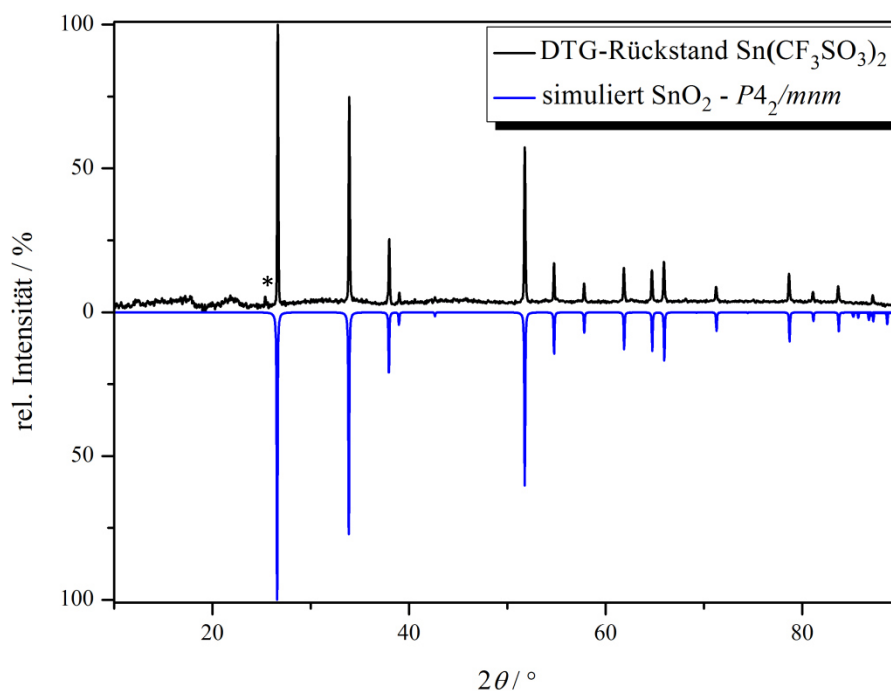


Abb. 10.4.1b: Pulverdiffraktogramm des Rückstands der thermischen Zersetzung von $\text{Sn}(\text{CF}_3\text{SO}_3)_2$ im Vergleich mit dem simulierten Diffraktogramm von SnO_2 ^[39] (* nicht zuordenbarer Reflex)

10.4.2 Thermoanalyse von $\text{Pb}(\text{CF}_3\text{SO}_3)_2$

In einen Korundtiegel wurden 3,16 mg von $\text{Pb}(\text{CF}_3\text{SO}_3)_2$ eingewogen und im Stickstoffstrom mit $10\text{ °C}\cdot\text{min}^{-1}$ auf 1000 °C erhitzt. Die Verbindung zersetzt sich ab 80 °C in drei Stufen bis 1000 °C (10.4.2a). Die erste Stufe von 80 bis 200 °C kann der Abgabe von noch anhaftender Trifluormethansulfonsäure aus dem Reaktionsgemisch zugeordnet werden. Bei der zweiten Stufe von 420 bis 580 °C handelt es sich um zwei ineinander übergehende Stufen mit nur einem sichtbaren Massenverlust. Bei dieser Stufe werden wahrscheinlich unter Zersetzung zwei Triflatgruppen abgegeben, unter Bildung von PbSO_4 , welches einem berechneten Massenverlust von 40% entspricht (der gemessene Massenverlust beträgt 43%). Dieses Zersetzungsverhalten wurde von *Logemann* für $\text{M}[\text{Au}(\text{CF}_3\text{SO}_3)_4]$ ($\text{M} = \text{Li} - \text{Rb}, \text{Ag}$) ebenfalls beobachtet.^[62] Anschließend zersetzt sich das gebildete PbSO_4 unter Abgabe von SO_3 mit einem Massenverlust von 22% . Dieses thermische Zersetzungsverhalten des gebildeten PbSO_4 wurde von *Logemann* für die thermische Zersetzung von $\text{Pb}(\text{S}_3\text{O}_{10})$ ebenfalls beobachtet.^[92] Der Gesamtmassenverlust liegt bei 65% was eine gute Übereinstimmung mit dem berechneten Wert darstellt. Der gebildete Rückstand wurde pulverdiffraktometrisch untersucht und als eine Mischung von $\text{Pb}_5\text{O}_4\text{SO}_4$ und PbO identifiziert (Abb. 10.4.2b).^[93,94]

Tab. 10.4.2: Daten zum thermischen Abbau von $\text{Pb}(\text{CF}_3\text{SO}_3)_2$

Stufe	$T_{\text{Beginn}} / ^\circ\text{C}$	$T_{\text{Ende}} / ^\circ\text{C}$	$T_{\text{max}} / ^\circ\text{C}$	berechneter Massenverlust	gemessener Massenverlust
I	80	200	90	-	2%
II	420	580	460, 480	40%	43%
III	580	1000	680	22%	22%
Σ				62%	65%

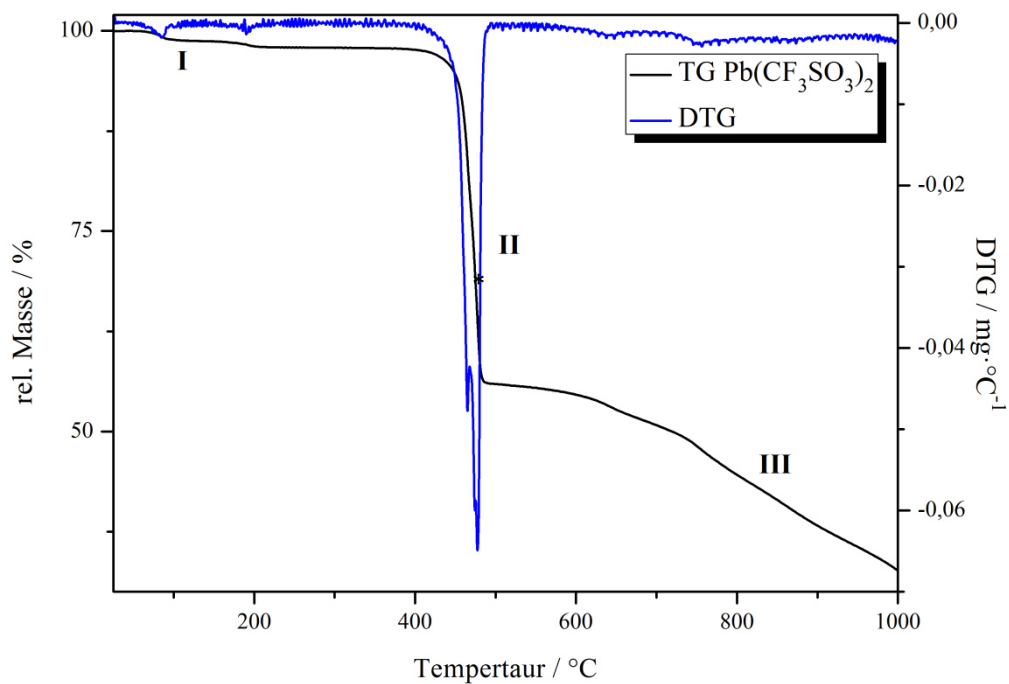


Abb. 10.4.2a: DTG/TG-Diagramm von $\text{Pb}(\text{CF}_3\text{SO}_3)_2$

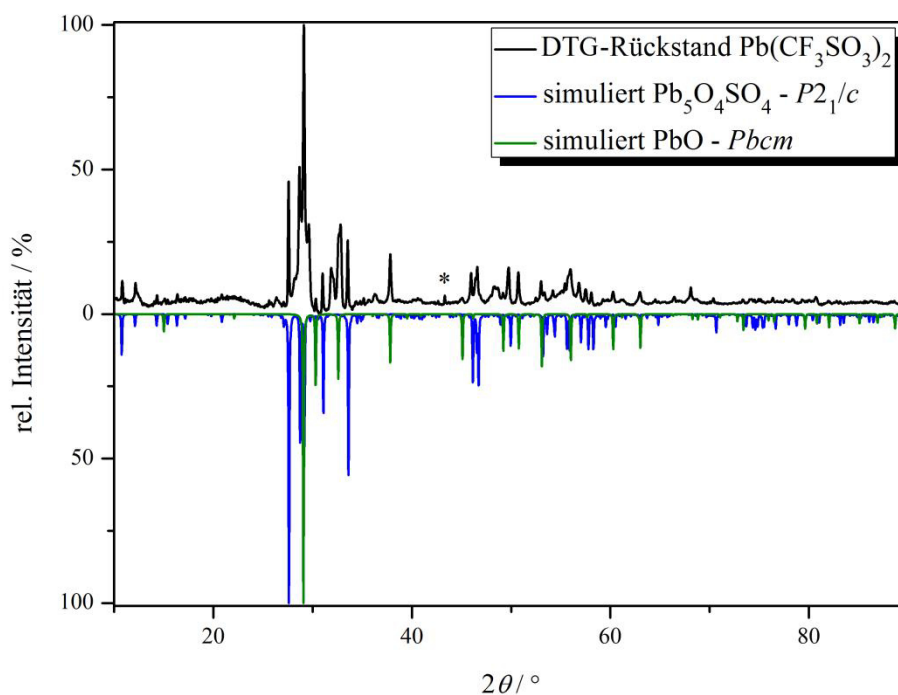


Abb. 10.4.2b: Pulverdiffraktogramm des Rückstands der thermischen Zersetzung von $\text{Pb}(\text{CF}_3\text{SO}_3)_2$ im Vergleich mit $\text{Pb}_5\text{O}_4\text{SO}_4$ [93] und PbO [94] (* nicht zuordenbarer Reflex)

10.4.3 Thermoanalyse von $\text{Pb}(\text{CF}_3\text{SO}_3)_2(\text{CF}_3\text{SO}_3\text{H})$

In einen Korundtiegel wurden 16,07 mg von $\text{Pb}(\text{CF}_3\text{SO}_3)_2(\text{CF}_3\text{SO}_3\text{H})$ eingewogen und im Stickstoffstrom mit $10\text{ °C}\cdot\text{min}^{-1}$ auf 1000 °C erhitzt. Wie in der Abbildung 10.4.3a zu erkennen ist, zersetzt sich die Verbindung schon ab $\sim 100\text{ °C}$. Dieser Zersetzungsstufe (Stufe I) von $100\text{--}180\text{ °C}$ entspricht die Abgabe von anhaftender Säure, die bei der Reaktion nicht von den Kristallen getrennt werden konnte. Aufgrund dieser Tatsache wurde der Massenverlust erst ab Stufe II betrachtet mit einer Startmasse von 8,43 mg. Die Verbindung zersetzt sich dann ab 400 °C in einer exothermen Stufe bis 520 °C (Abb. 10.4.3a), vermutlich zu PbSO_4 . Der Gesamtmassenverlust beträgt 61% (berechnet 53%). Analog zum thermischen Abbau von $\text{Pb}(\text{CF}_3\text{SO}_3)_2$ ist die Zersetzung noch nicht abgeschlossen. Das PbSO_4 zersetzt sich weiter und der Zersetzungsrückstand sublimiert aus dem Tiegel. Aufgrund der ähnlichen chemischen Zusammensetzung von $\text{Pb}(\text{CF}_3\text{SO}_3)_2(\text{CF}_3\text{SO}_3\text{H})$ zu $\text{Pb}(\text{CF}_3\text{SO}_3)_2$ kann beim Rückstand davon ausgegangen werden, dass es sich wie bei $\text{Pb}(\text{CF}_3\text{SO}_3)_2$ um $\text{Pb}_5\text{O}_4\text{SO}_4$ und PbO handelt, die langsam ausgetragen werden (Abb. 10.4.2b).^[93,94]

Tab. 10.4.3: Daten zum thermischen Abbau von $\text{Pb}(\text{CF}_3\text{SO}_3)_2(\text{CF}_3\text{SO}_3\text{H})$

Stufe	$T_{\text{Beginn}} / \text{°C}$	$T_{\text{Ende}} / \text{°C}$	$T_{\text{max}} / \text{°C}$	berechneter Massenverlust	gemessener Massenverlust
I	100	180	140	-	48%
II	400	520	460	53%	61%
Σ				53%	61%

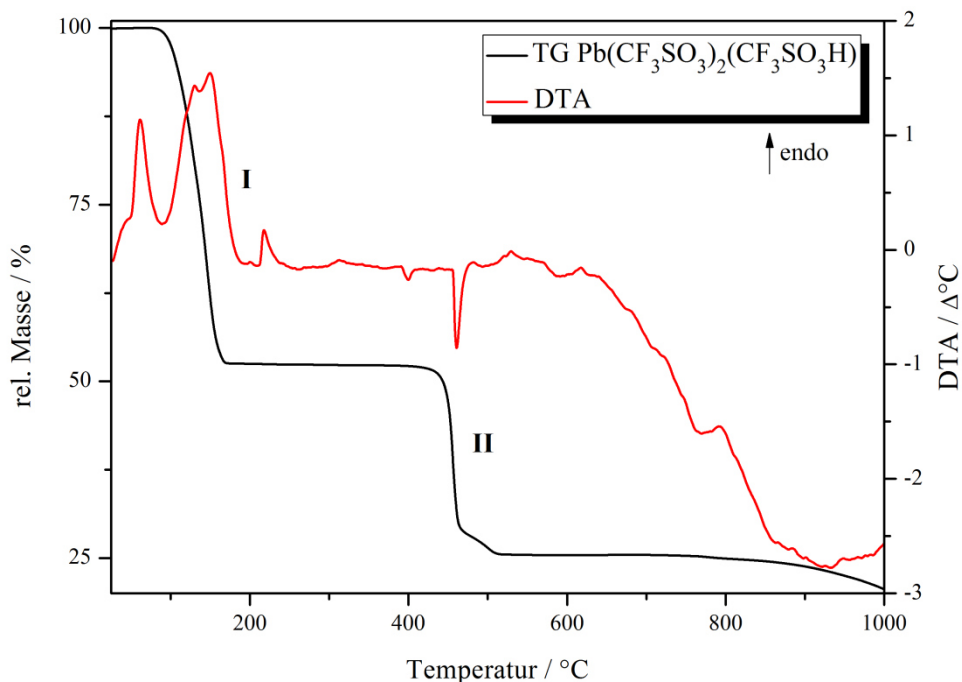


Abb. 10.4.3a: DTA/TG-Diagramm von $\text{Pb}(\text{CF}_3\text{SO}_3)_2(\text{CF}_3\text{SO}_3\text{H})$

10.4.4 Thermoanalyse von $\text{Pb}(\text{CF}_3\text{SO}_3)_2(\text{CF}_3\text{SO}_3\text{H})_2$

In einen Korundtiegel wurden 19,8 mg von $\text{Pb}(\text{CF}_3\text{SO}_3)_2(\text{CF}_3\text{SO}_3\text{H})_2$ eingewogen und im Stickstoffstrom mit $10\text{ °C}\cdot\text{min}^{-1}$ auf 1050 °C erhitzt. Die Verbindung zersetzt sich ab 100 °C in zwei Stufen bis 540 °C (Abb. 10.4.4a). Bei der ersten Stufe von 100 bis 220 °C handelt es sich wahrscheinlich um die Abgabe anhaftender Trifluormethansulfonsäure, analog zum Abbau von $\text{Pb}(\text{CF}_3\text{SO}_3)_2(\text{CF}_3\text{SO}_3\text{H})$. Bei der zweiten Stufe von 400 bis 540 °C , die aus zwei ineinander übergehende Einzelstufen besteht, werden wahrscheinlich die beiden Triflat-Anionen und Trifluormethansulfonsäuren unter deren Zersetzung abgegeben. Der Gesamtmassenverlust beträgt 62% , welches eine gute Übereinstimmung zum berechneten darstellt. Aufgrund der ähnlichen chemischen Zusammensetzung von $\text{Pb}(\text{CF}_3\text{SO}_3)_2(\text{CF}_3\text{SO}_3\text{H})_2$ zu $\text{Pb}(\text{CF}_3\text{SO}_3)_2$ kann beim Rückstand davon ausgegangen werden, dass es sich wie bei $\text{Pb}(\text{CF}_3\text{SO}_3)_2$ um $\text{Pb}_5\text{O}_4\text{SO}_4$ und PbO handelt (Abb. 10.4.2b).^[93,94]

Tab. 10.4.4: Daten zum thermischen Abbau von $\text{Pb}(\text{CF}_3\text{SO}_3)_2(\text{CF}_3\text{SO}_3\text{H})_2$

Stufe	$T_{\text{Beginn}} / \text{°C}$	$T_{\text{Ende}} / \text{°C}$	$T_{\text{max}} / \text{°C}$	berechneter Massenverlust	gemessener Massenverlust
I	100	220	180	-	-
II	400	540	440	62%	62%
Σ				62%	62%

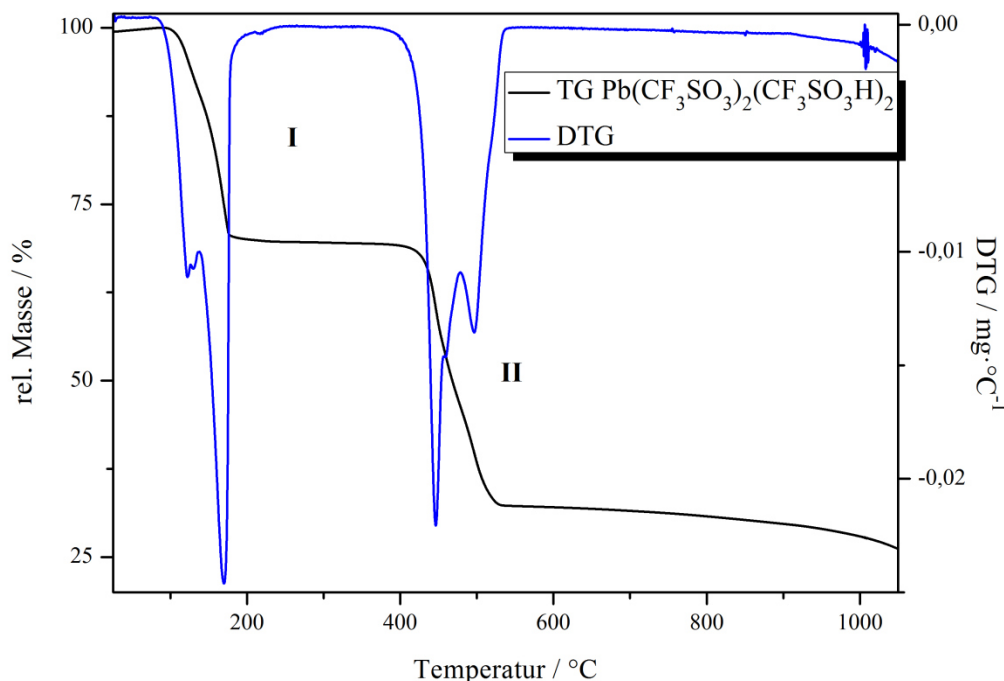


Abb. 10.4.4a: DTG/TG-Diagramm von $\text{Pb}(\text{CF}_3\text{SO}_3)_2(\text{CF}_3\text{SO}_3\text{H})_2$

Das thermische Verhalten aller drei Verbindungen, $\text{Pb}(\text{CF}_3\text{SO}_3)_2$, $\text{Pb}(\text{CF}_3\text{SO}_3)_2(\text{CF}_3\text{SO}_3\text{H})$ und $\text{Pb}(\text{CF}_3\text{SO}_3)_2(\text{CF}_3\text{SO}_3\text{H})_2$, zeigt die gleiche Tendenz. Sie zersetzen sich ab rund $\sim 400\text{ °C}$ zu PbSO_4 ,

welches dann langsam SO_3 abgibt und sich zu einem Gemisch aus $\text{Pb}_5\text{O}_4\text{SO}_4$ und PbO zersetzt. Der erste Zersetzungsschritt ist vollständig, unabhängig vom Triflat-Gehalt.

10.5 Mößbauerspektroskopie

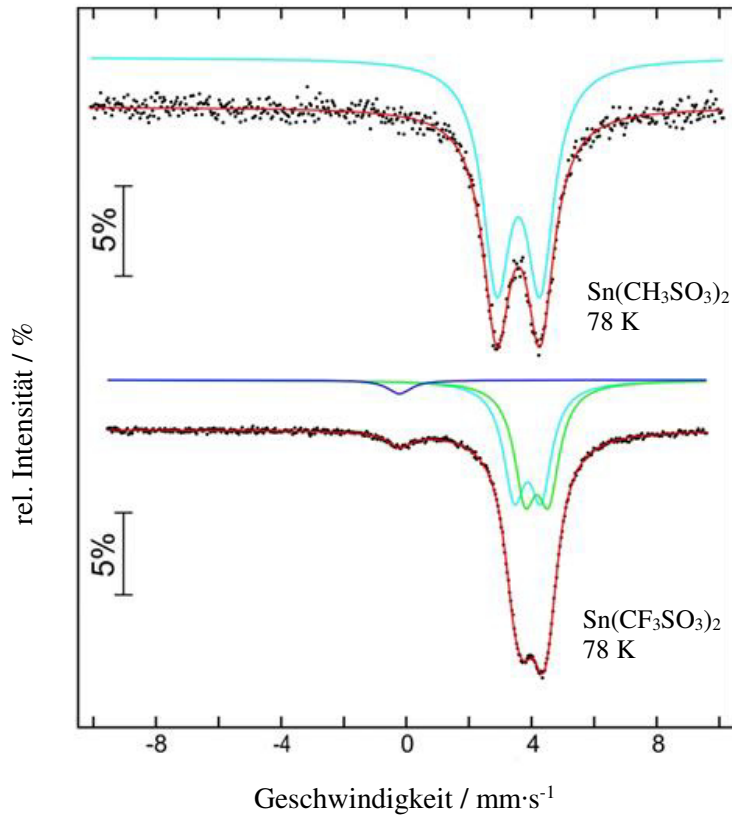
10.5.1 Mößbauerspektroskopie von $\text{Sn}(\text{CF}_3\text{SO}_3)_2$

Eine $\text{Ca}^{119\text{m}}\text{SnO}_3$ -Quelle wurde für die ^{119}Sn Mößbauer-Spektroskopie von $\text{Sn}(\text{CF}_3\text{SO}_3)_2$ benutzt. Die Probe wurde in einen dünnwandigen PMMA-Behälter (**Polymethylmethacrylat**) mit einer Probendicke von 10 mg Sn/cm^2 . Um die Zinn K-Röntgenstrahlung der Probe zu reduzieren, wurde eine Palladium-Folie mit $0,05 \text{ mm}$ Dicke benutzt. Die Messung wurde in der normalen Transmissionsgeometrie bei 78 K gemessen.

Das ^{119}Sn -Spektrum von $\text{Sn}(\text{CF}_3\text{SO}_3)_2$ bei 78 K wird in Abbildung 10.5.1a zusammen mit der Transmissionsintegralanpassung dargestellt. Die korrespondierenden Probenparameter sind in Tabelle 10.5.1 aufgelistet. Das Spektrum ist aus drei „Unterspektren“ zusammengesetzt. Das Signal bei 0 mm/s (dunkelblaue Linie) stammt von einer Sn(IV)-Spezies, z.B. SnO_2 oder in diesem Fall eher SnI_4 , welches aus der Synthese stammt. Die beiden kristallographisch unabhängigen Zinnatome in $\text{Sn}(\text{CF}_3\text{SO}_3)_2$ können im Mößbauer-Spektrum unterschieden werden. Beide Zinnatome geben ein quadrupolaufgespaltenes Signal mit den Werten δ und ΔE_Q (in Tab. 10.5.1). Die Fläche unter den beiden Signalen wurde auf 48% gesetzt und die Linienbreite konnte nach der free least-squares Methode verfeinert werden. Die Isomeriewerschiebung δ beider Zinnatome liegen nahe bei dem Wert des $\text{Sn}(\text{SO}_3\text{F})_2$.^{195,961} Dieses spiegelt die Nachbarschaftskoordination abgebildet in Abb. 10.5.1b wider und zeigt die gleiche s-Elektronendichte am Zinnatom in beiden Verbindungen. Im Gegensatz dazu zeigt $\text{Sn}(\text{CH}_3\text{SO}_3)_2$ eine niedrigere Isomeriewerschiebung. Betrachtet man die beiden kristallographisch unabhängigen Zinnatome in $\text{Sn}(\text{CF}_3\text{SO}_3)_2$ mit den beiden Mößbauer-Signalen, so lässt sich erkennen, dass eines der beiden Signale eine höhere Quadrupolaufspaltung besitzt. Anhaltspunkt dafür liefert die Sauerstoffumgebung der Zinnatome (Abb. 10.5.1b), in der ein kleinerer Winkel zwischen O32-Sn1-O51 und ein großer Winkel zwischen O41-Sn1-O51 für das Sn1 auftritt, im Gegensatz zu Sn2. Das Sn1-Atom besitzt einen größeren lone-pair Charakter mit größerer Quadrupolaufspaltung (hellblaue Linie in Abb. 10.5.1a). Dieses Ergebnis kann auch durch die Betrachtung der Winkel $\text{O}_{\text{ax}}\text{-Sn1-O}_{\text{ax}}$ bzw. $\text{O}_{\text{ax}}\text{-Sn2-O}_{\text{ax}}$ in der Kristallstruktur verifiziert werden (Abschnitt 10.3.1).

Tab. 10.5.1: Daten der Mößbauer-Messungen von $\text{Sn}(\text{CH}_3\text{SO}_3)_2$ ^[52,53], $\text{Sn}(\text{CF}_3\text{SO}_3)_2$ und $\text{Sn}(\text{SO}_3\text{F})_2$ ^[95,96] bei 78 K

Verbindung	$\delta / \text{mm}\cdot\text{s}^{-1}$	$\Delta E_Q / \text{mm}\cdot\text{s}^{-1}$	$\Gamma / \text{mm}\cdot\text{s}^{-1}$
$\text{Sn}(\text{CH}_3\text{SO}_3)_2$	3,58(1)	1,39(1)	1,08(1)
$\text{Sn}(\text{CF}_3\text{SO}_3)_2$	3,87(1) hellblau	0,86(1)	0,84(2)
$\text{Sn}(\text{CF}_3\text{SO}_3)_2$	4,17(1) grün	0,76(1)	0,85(1)
$\text{Sn}(\text{SO}_3\text{F})_2$	4,19(1)	0,65(1)	0,97(2)


 Abb. 10.5.1a: Experimentelle (gepunktete Linie) und simulierte (durchgehende Linie) ^{119}Sn Mößbauer-Spektren von $\text{Sn}(\text{CH}_3\text{SO}_3)_2$ ^[52,53] und $\text{Sn}(\text{CF}_3\text{SO}_3)_2$ bei 78 K

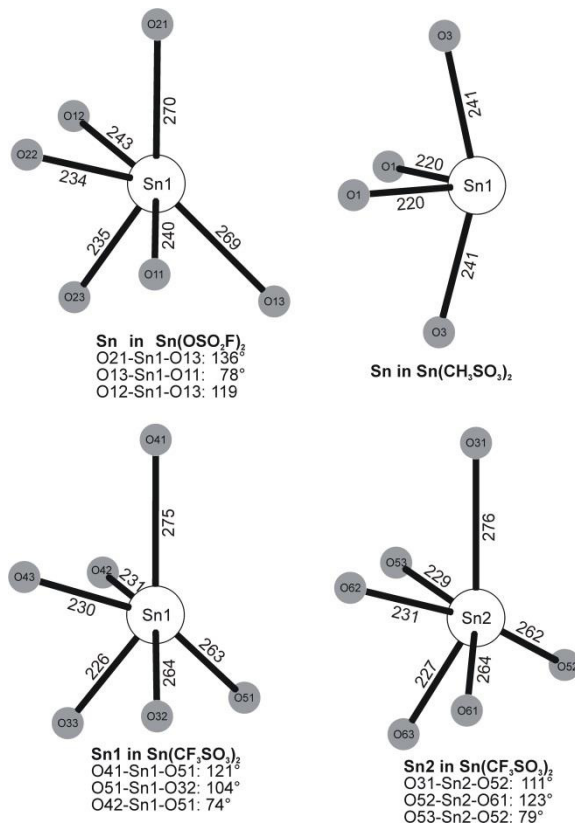


Abb. 10.5.1b: Sauerstoffkoordination der jeweiligen Zinnatome in $\text{Sn}(\text{SO}_3\text{F})_2$ ^[95,96], $\text{Sn}(\text{CH}_3\text{SO}_3)_2$ ^[52,53] und $\text{Sn}(\text{CF}_3\text{SO}_3)_2$ mit relevanten Bindungslängen in pm und Winkel in $^\circ$

Die Mößbauer-Spektren wurden von *Dr. Florian Winter* und *Thorsten Langer* aus dem Arbeitskreis *Pöttgen* an der Westfälischen Wilhelms-Universität Münster aufgenommen.

Abkürzungsverzeichnis:

Cp – Cyclopentadienyl $C_5H_5^-$

Cp' – Methylcyclopentadienyl $C_5H_4CH_3^-$

Cp* – Pentamethylcyclopentadienyl $C_5(CH_3)_5^-$

Et₂O – Diethylether $(C_2H_5)_2O$

THF – Tetrahydrofuran C_4H_8O

max. - maximal

min – minimal

d.h. – das heißt

bzw. – beziehungsweise

term – terminal

eq – equatorial

ax – axial

che – chelatisiert

ein – einzähnig

IV. Zusammenfassung

A. Sulfate

Im Rahmen der vorliegenden Dissertation konnte gezeigt werden, dass es möglich ist, binäre Vanadiumoxidsulfate durch Reaktion des Elements mit Oleum bzw. Vanadium(V)-oxid mit Oleum zu erhalten. Dabei wurden zwei gemischtvalente Vanadium(IV,V)-oxidsulfate der Zusammensetzung $(VO)_4(SO_4)_5$ und $(VO)_3(SO_4)_4$ erhalten. Außerdem wurden ein binäres Vanadium(V)-oxidsulfat der Zusammensetzung $(VO)_2(SO_4)_3$ und ein ternäres Vanadium(V)-oxidsulfat der Zusammensetzung $(NO)[VO(SO_4)_2]$ (kristallographische Daten befinden sich in Tab. 1.A) dargestellt.

Tab. 1.A: Kristallographische Daten der Vanadylsulfate

	$(VO)_4(SO_4)_5$	$(VO)_3(SO_4)_4$	$(VO)_2(SO_4)_3$	$(NO)[VO(SO_4)_2]$
molare Masse / $g \cdot mol^{-1}$	748,09	585,08	422,08	289,08
Raumgruppe	<i>Pccn</i> (Nr. 56)	<i>P2₁</i> (Nr. 4)	<i>P2₁/c</i> (Nr. 14)	<i>P2₁/n</i> (Nr. 14)
Kristallsystem	orthorhombisch	monoklin	monoklin	monoklin
Gitterkonstanten / Å	<i>a</i> = 8,303(1) <i>b</i> = 23,081(3) <i>c</i> = 8,715(1)	<i>a</i> = 5,0599(1) <i>b</i> = 14,8800(3) <i>c</i> = 8,8447(2) β = 101,241(1)°	<i>a</i> = 11,843(1) <i>b</i> = 8,322(1) <i>c</i> = 9,637(1) β = 91,68(1)°	<i>a</i> = 4,9219(2) <i>b</i> = 16,4922(7) <i>c</i> = 8,6456(4) β = 90,173(2)°
Volumen / Å³	1670,0(4)	653,14(2)	949,3(2)	701,79(5)
Z	4	2	4	4

In den Vanadium-Verbindungen wird jedes Vanadiumatom von einem Oxidliganden und fünf Sulfat-Anionen oktaedrisch koordiniert (Abb. 1.A). Die V-O_{Oxid}-Bindungslängen liegen zwischen 1,551(8) bis 1,569(9) Å und somit im literaturbekannten Bereich für eine V-O_{Oxid}-Bindung (Tab. 1.A). Die V-O_{eq}-Bindungen für ein Vanadium(IV)-Ion liegen im Bereich von 2,017(6) bis 2,151(6) Å. Für die V-O_{ax}-Bindungen wurden Werte im Bereich von 2,235(7) bis 2,298(1) Å gefunden (Tab. 2.A). In der Struktur von $(VO)_4(SO_4)_5$ lässt sich erkennen, dass jedes Sulfat-Anion an vier $[VO_6]$ -Oktaeder koordiniert (Abb. 2.A). Aufgrund der V-O-Bindungslängen lassen sich die Oxidationsstufen eindeutig dem jeweiligen Vanadiumatom zuordnen. Es bilden sich Doppelschichten aus, welche über Sulfat-Anionen miteinander verbunden sind (Abb. 3.A).

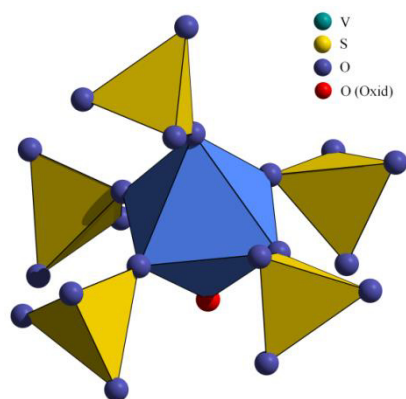


Abb. 1.A: $[\text{VO}_6]$ -Oktaeder mit koordinierenden Sulfat-Anionen und Oxidligand in allen vier Vanadylsulfaten

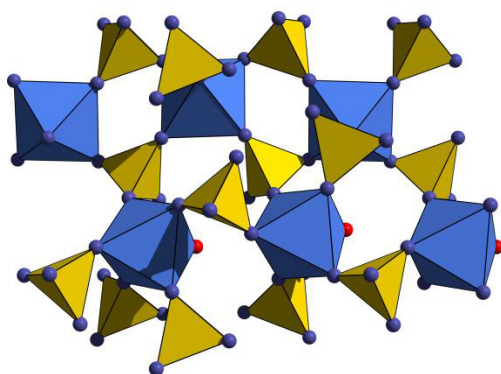


Abb. 2.A: Sulfatverknüpfte $[\text{VO}_6]$ -Oktaeder in $(\text{VO})_2(\text{SO}_4)_3$

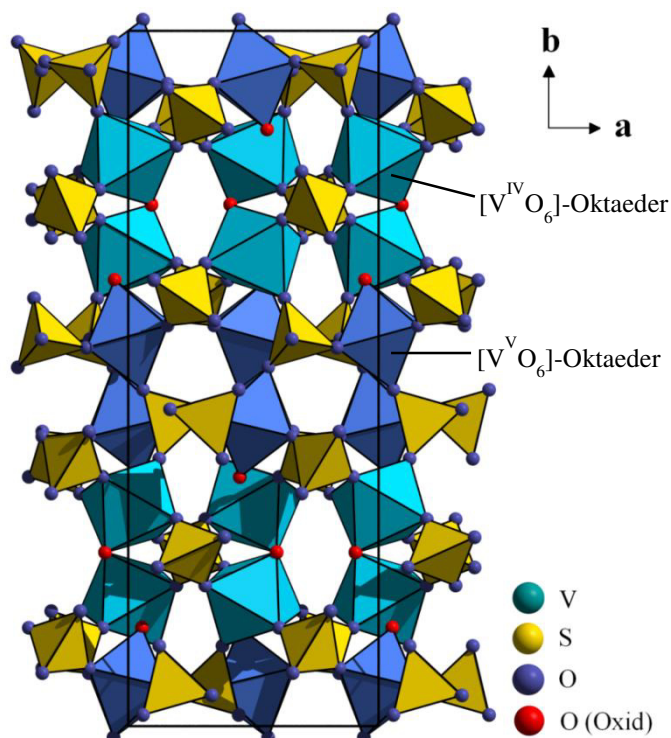


Abb. 3.A: Schichten aus $[\text{V}^{\text{IV}}\text{O}_6]$ - und $[\text{V}^{\text{V}}\text{O}_6]$ -Oktaeder mit Wachstumsrichtung in der (101)-Ebene in $(\text{VO})_4(\text{SO}_4)_5$

Tab. 2.A: Übersicht der V-O-Bindungslängen in den Vanadylsulfaten

Abstände	$(\text{VO})_4(\text{SO}_4)_5$	$(\text{VO})_3(\text{SO}_4)_4$
V=O	1,551(8) Å	1,562(1) Å
$\text{V}^{\text{IV}}\text{-O}_{\text{eq}}$	2,017(6) – 2,151(6) Å	2,049(1) Å
$\text{V}^{\text{IV}}\text{-O}_{\text{ax}}$	2,235(7) Å	2,298(1) Å
$\text{V}^{\text{V}}\text{-O}_{\text{eq}}$	1,875(6) – 1,962(6) Å	1,882(1) – 1,974(1) Å
$\text{V}^{\text{V}}\text{-O}_{\text{ax}}$	2,236(7) Å	2,194(1) Å

Abstände	$(\text{VO})_2(\text{SO}_4)_3$	$(\text{NO})[\text{VO}(\text{SO}_4)_2]$
V=O	1,567(6) Å	1,569(1) Å
$\text{V}^{\text{V}}\text{-O}_{\text{eq}}$	1,886(6) – 1,981(6) Å	1,849(1) – 1,978(1) Å
$\text{V}^{\text{V}}\text{-O}_{\text{ax}}$	2,196(6) – 2,266(6) Å	2,274(1) Å

Aufgrund der Anwesenheit von Vanadium(IV)-Ionen in den gemischtvalenten Vanadium-Verbindungen sind diese paramagnetisch. Für die gemischtvalente Verbindung $(\text{VO})_3(\text{SO}_4)_4$ wurde ein effektives magnetisches Moment von $1,77(1) \mu_{\text{B}}$ pro Formeleinheit bestimmt, welches in guter Übereinstimmung mit einem spin-only Wert eines $S = \frac{1}{2}$ Systems ist (Abb. 4.A & 5.A).

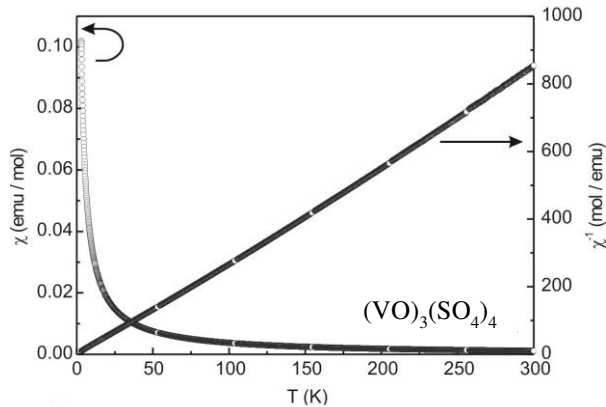


Abb. 4.A: Temperaturabhängigkeit der magnetischen Suszeptibilität (χ Daten) und der inversen magnetischen Suszeptibilität (χ^{-1} Daten) von $(VO)_3(SO_4)_4$ gemessen bei 10 kOe

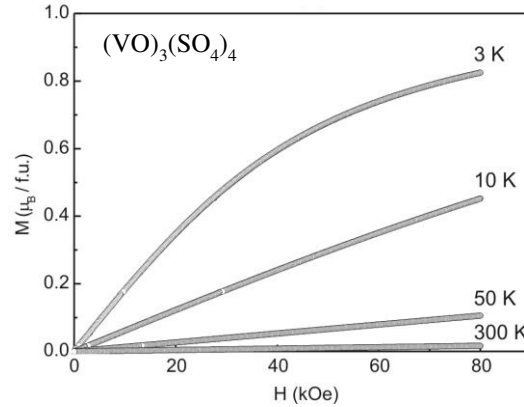


Abb. 5.A: Magnetische Isotherme von $(VO)_3(SO_4)_4$ gemessen bei 3, 10, 50 und 300 K gemessen bei 80 kOe

Aus der Reaktion von Tantal(V)-oxid mit Schwefel(VI)-oxid gelang erstmalig die Synthese eines Tantal(V)-sulfates (Tab. 3.A). Diese erhaltene Verbindung weist keine der für diese Gruppe typischen Metall-Oxid-Bindung in der Struktur auf, was so nicht zu erwarten war. In der Struktur wird das Tantal-Atom von sechs Sulfaten pentagonal-bipyramidal koordiniert (Abb. 6.A).

Tab. 3.A: Kristallographische Daten von $Ta_2(SO_4)_5$

	$Ta_2(SO_4)_5$
molare Masse / g·mol⁻¹	842,23
Raumgruppe	$P\bar{1}$ (Nr. 2)
Kristallsystem	triklin
Gitterkonstanten / Å	$a = 7,9812(2)$ $b = 8,6481(2)$ $c = 11,7662(3)$ $\alpha = 90,178(1)^\circ$ $\beta = 108,825(1)^\circ$ $\gamma = 111,737(1)^\circ$
Volumen / Å³	707,06(3)
Z	2

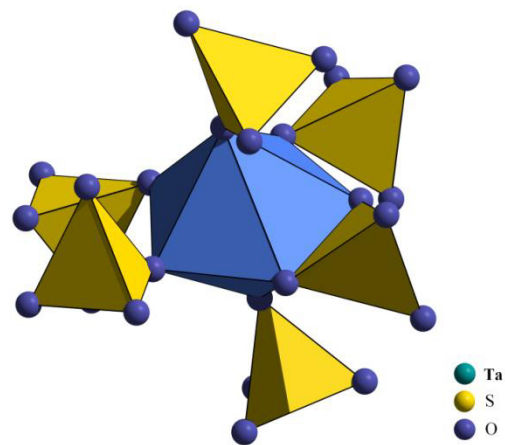


Abb. 6.A: $[TaO_7]$ -Polyeder mit koordinierenden Sulfat-Anionen

Die thermische Analyse dieser Verbindung zeigt einen zweistufigen Zersetzungsprozess mit einem vermuteten Zwischenprodukt der Formel „ $Ta_2O_2(SO_4)_3$ “ nach der ersten Abbaustufe (Abb. 7.A). Als Zersetzungsrückstand wurde Ta_2O_5 pulverdiffraktometrisch nachgewiesen (Abb. 8.A).

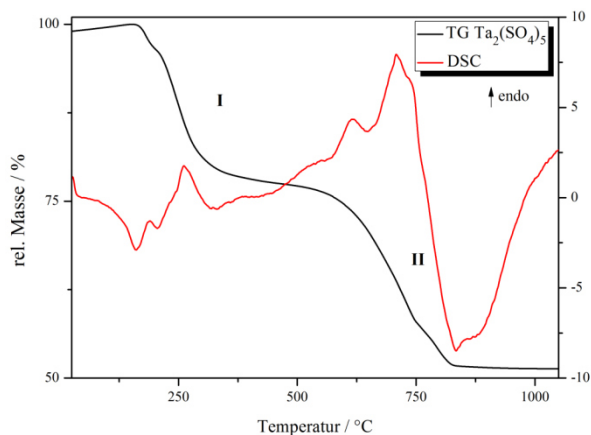


Abb. 7.A: DSC/TG-Diagramm von $\text{Ta}_2(\text{SO}_4)_5$

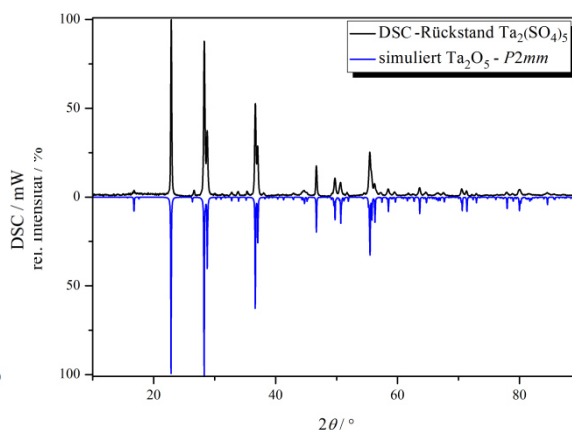


Abb. 8.A: Pulverdiffraktogramm des Rückstands von $\text{Ta}_2(\text{SO}_4)_5$ im Vergleich mit dem simulierten Diffraktogramm von Ta_2O_5 [33]

Des Weiteren konnte ausgehend von Zinn(II)-sulfat und Oleum das erste Zinn(IV)-sulfat $\text{Sn}(\text{SO}_4)_2$ in kristalliner Form gewonnen werden, welches anschließend strukturell mit Hilfe der Einkristallstrukturanalyse aufgeklärt werden konnte (Tab. 4.A). Das Zinn(IV)-Ion wird von sechs dreizählig verbrückenden Sulfat-Anionen zu einem verzerrten $[\text{SnO}_6]$ -Oktaeder koordiniert (Abb. 9.A). Bei den Sn-O-Bindungen wurden Werte im Bereich von 1,994(9) bis 2,033(7) Å nachgewiesen. Die thermische Untersuchung zeigt einen dreistufigen Abbauprozess. Da die Stufen ineinander übergehen, wurden sie als eine Abbaustufe betrachtet. Der erhaltene Zersetzungsrückstand wurde als SnO_2 identifiziert. Um die Oxidationsstufe zu bestätigen wurde ein Infrarot-Spektrum aufgenommen. Würde eine O-H-Schwingung zu sehen sein, könnte das Rückschlüsse auf ein Hydrogensulfat geben, was für das Zinn eine Oxidationsstufe von +II bedeuten würde. Das Spektrum weist keine Intensität im Bereich der typischen O-H-Schwingung auf (Abb. 10.A).

Tab. 4.A: Kristallographische Daten von $\text{Sn}(\text{SO}_4)_2$

	$\text{Sn}(\text{SO}_4)_2$
molare Masse / $\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$	310,84
Raumgruppe	$P4_2nm$ (Nr. 102)
Kristallsystem	tetragonal
Gitterkonstanten / Å	$a = 7,5385(2)$ $c = 5,0329(2)$
Volumen / Å³	286,02(2)
Z	2

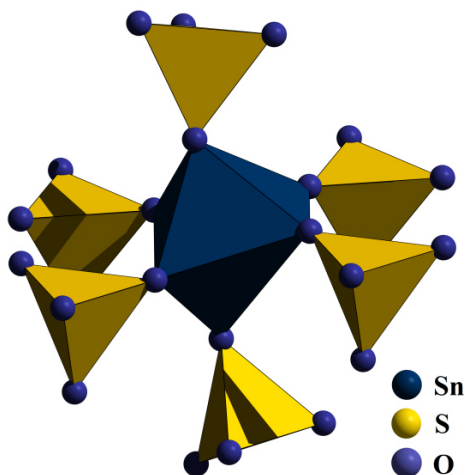


Abb. 9.A: $[\text{SnO}_6]$ -Oktaeder mit einzähnigen koordinierenden Sulfat-Anionen in $\text{Sn}(\text{SO}_4)_2$

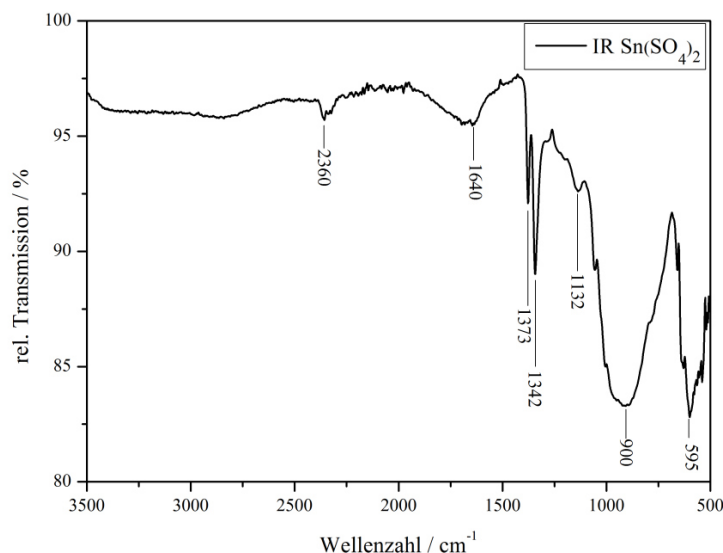
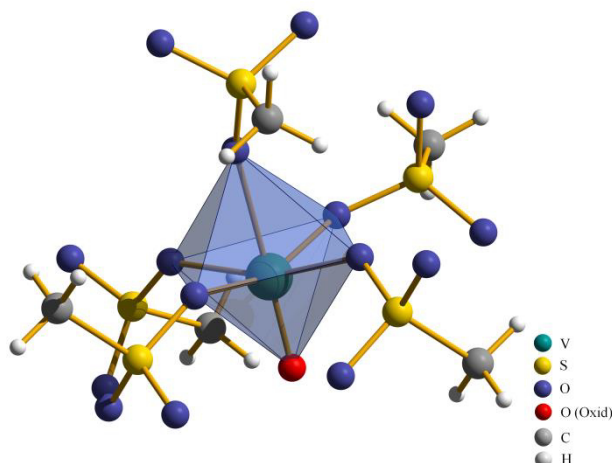
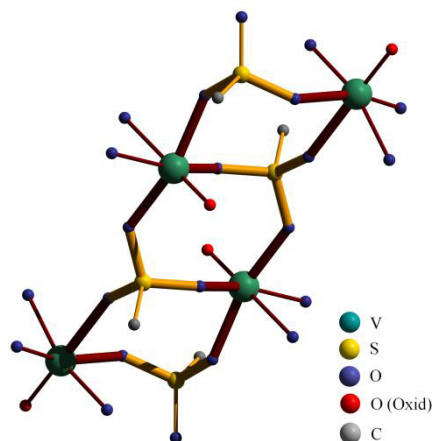


Abb. 10.A: IR-Spektrum von $\text{Sn}(\text{SO}_4)_2$ im Bereich von 500-3500 cm^{-1}

B. Methansulfonate

Im zweiten Teil der Arbeit wurden Sulfatderivate untersucht. Die Synthese von Vanadium(IV)-methansulfonat $\text{VO}(\text{CH}_3\text{SO}_3)_2$ gelang ausgehend von Vanadium(V)-oxid und Methansulfonsäure bei 140 °C (Tab. 1.B). In der Struktur wird das Vanadium(IV)-Ion von fünf Methansulfonat-Anionen und einem Oxidliganden oktaedrisch koordiniert (Abb. 1.B). Die V-O-Bindung ist mit 1,585(4) Å um 0,03 Å länger als die vergleichbare Bindung in $\text{V}_2\text{O}_3(\text{SO}_4)_2$ mit 1,56 Å. Für die V-O-Bindungen wurden Werte zwischen 2,019(4) Å und 2,151(6) Å gefunden. Das Grundmotiv in der Struktur ist ein Dreiringsystem, bestehend aus vier $[\text{VO}_6]$ -Oktaedern und vier Methansulfonat-Anionen die drei aneinander kondensierte Ringe bilden (Abb. 2.B). Dieses Grundmotiv bildet Schichten mit Wachstum in der (011)-Ebene aus. Diese Schichten sind einfach gepackt und werden über schwache Wechselwirkungen zusammengehalten.

Abb. 1.B: $[\text{VO}_6]$ -Oktaeder mit koordinierenden Methansulfonat-Anionen in $\text{VO}(\text{CH}_3\text{SO}_3)_2$ Abb. 2.B: Dreiring-Grundmotiv in $\text{VO}(\text{CH}_3\text{SO}_3)_2$

Tab. 1.B: Kristallographische Daten der Methansulfonate der ersten Übergangsmetallreihe

	$\text{VO}(\text{CH}_3\text{SO}_3)_2$ ^[5]	$\text{Mn}(\text{CH}_3\text{SO}_3)_2$	$\text{Fe}(\text{CH}_3\text{SO}_3)_2$
molare Masse / $\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$	257,25	245,25	246,16
Raumgruppe	$P2_1/c$ (Nr. 14)	$C2/c$ (Nr. 15)	$C2/c$ (Nr. 15)
Kristallsystem	monoklin	monoklin	monoklin
Gitterkonstanten / Å	$a = 11,365(1)$ $b = 8,699(1)$ $c = 9,155(1)$ $\beta = 113,67(1)^\circ$	$a = 9,947(1)$ $b = 8,881(1)$ $c = 9,613(1)$ $\beta = 118,25(1)^\circ$	$a = 9,736(1)$ $b = 8,750(1)$ $c = 9,517(1)$ $\beta = 117,87(1)^\circ$
Volumen / Å³	829,0(2)	748,0(2)	716,7(2)
Z	4	4	4

In den beiden isotypen Verbindungen $\text{Mn}(\text{CH}_3\text{SO}_3)_2$ und $\text{Fe}(\text{CH}_3\text{SO}_3)_2$ wird das Metallatom oktaedrisch von sechs Methansulfonat-Anionen koordiniert (Tab. 1.B). Diese $[\text{MO}_6]$ -Oktaeder ($M = \text{Mn}$ oder Fe) werden über die Methansulfonat-Anionen miteinander verknüpft. Bei der thermischen Zersetzung des Mangan(II)-methansulfonats zeigt sich ein dreistufiger Zersetzungsprozess mit einem Massenverlust von 66% (berechnet 68%) (Abb. 3.B). Dieser Zersetzungsprozess ist bei 520 °C abgeschlossen und es bilden sich als Zersetzungsrückstand MnO und MnS im Verhältnis 1:1 (Abb. 5.B). Für Eisen(II)-methansulfonat wird ebenfalls ein dreistufiger Zersetzungsprozess beobachtet mit einem relativen Massenverlust von 67%, welches eine gute Übereinstimmung zum berechneten Wert darstellt (Abb. 4.B). Bei dem so gebildeten Zersetzungsrückstand handelt es sich um eine Mischung aus FeO und FeS (Abb. 6.B).

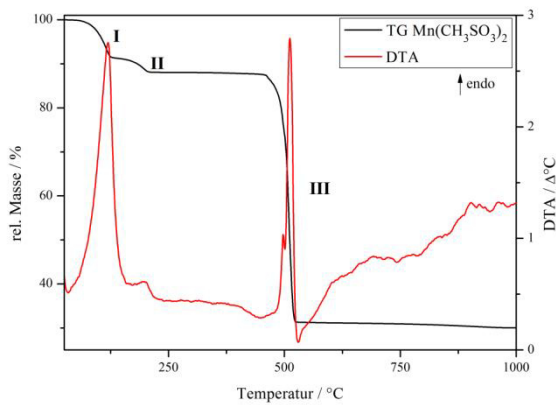


Abb. 3.B: DTA/TG-Diagramm von $\text{Mn}(\text{CH}_3\text{SO}_3)_2$

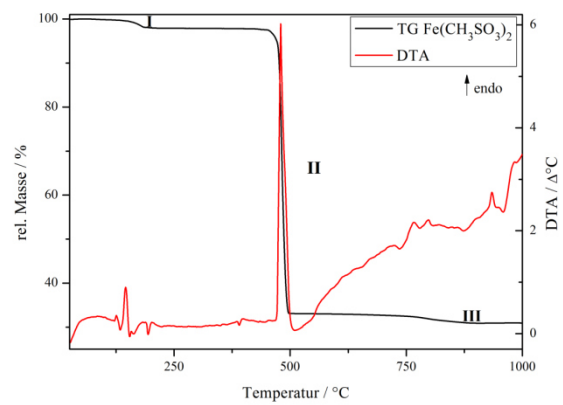


Abb. 4.B: DTA/TG-Diagramm von $\text{Fe}(\text{CH}_3\text{SO}_3)_2$

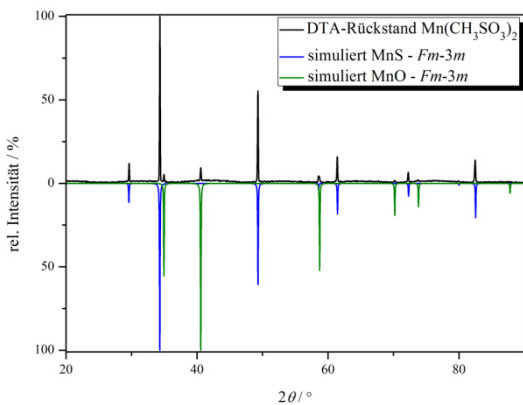


Abb. 5.B: Pulverdiffraktogramm des DTA-Rückstands von $\text{Mn}(\text{CH}_3\text{SO}_3)_2$ im Vergleich mit den simulierten Diffraktogrammen von MnS [42] und MnO [43]

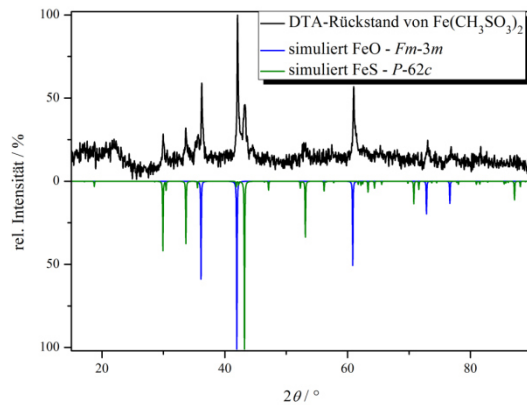
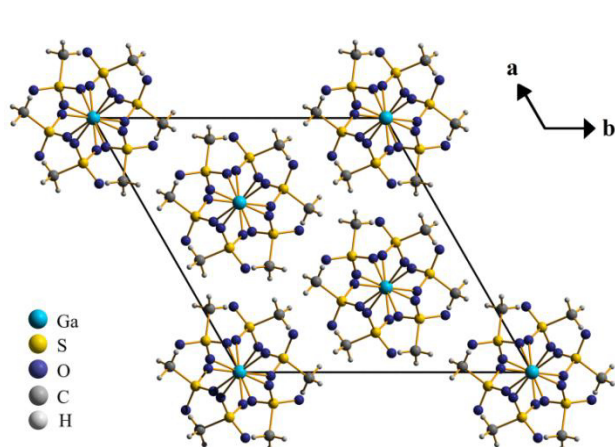
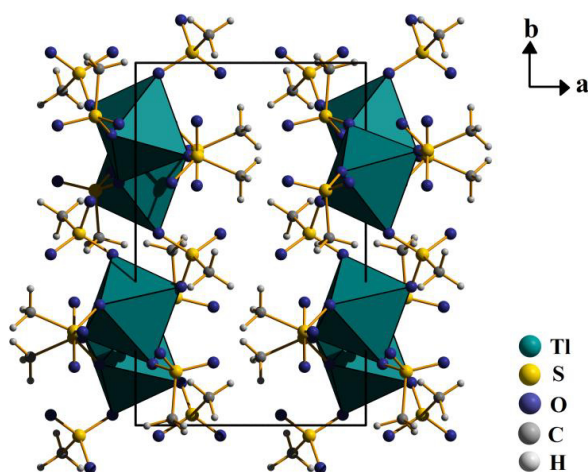


Abb. 6.B: Pulverdiffraktogramm des DTA-Rückstands von $\text{Fe}(\text{CH}_3\text{SO}_3)_2$ im Vergleich mit den simulierten Diffraktogrammen von FeO [45] und FeS [46]

Die Methansulfonate der dritten Hauptgruppe mit der Zusammensetzung $\text{M}(\text{CH}_3\text{SO}_3)_3$ ($\text{M} = \text{Ga}, \text{In}$ oder Tl) wurden bei $140\text{ }^\circ\text{C}$ aus $\text{Ga}_2(\text{SO}_4)_3$, In_2O_3 bzw. TlNO_3 und Methansulfonsäure synthetisiert. Indium(III)- und Thallium(III)-methansulfonat kristallisieren isotyp zueinander (Tab. 2.B). Jedes Metall-Atom wird von sechs Methansulfonat-Anionen oktaedrisch koordiniert. Im $\text{Ga}(\text{CH}_3\text{SO}_3)_3$ werden die $[\text{GaO}_6]$ -Oktaeder über Methansulfonat-Anionen zu Strängen in Richtung $[001]$ verknüpft und diese Stränge sind in der Struktur dichtest gepackt (Abb. 7.B). Im Gegensatz dazu bilden die $[\text{MO}_6]$ -Oktaeder ($\text{M} = \text{In}$ oder Tl) im $\text{In}(\text{CH}_3\text{SO}_3)_3$ bzw. $\text{Tl}(\text{CH}_3\text{SO}_3)_3$ mit den Methansulfonat-Anionen Schichten mit Wachstum in der (011) -Ebene (Abb. 8.B).

Tab. 2.B: Kristallographische Daten der Methansulfonate der Gruppe 13

	Ga(CH₃SO₃)₃	In(CH₃SO₃)₃	Tl(CH₃SO₃)₃
molare Masse / g·mol⁻¹	355,02	400,12	489,68
Raumgruppe	<i>R</i> $\bar{3}$ (Nr.148)	<i>P</i> 2 ₁ / <i>c</i> (Nr. 14)	<i>P</i> 2 ₁ / <i>c</i> (Nr. 14)
Kristallsystem	rhomboedrisch/trigonal	monoklin	monoklin
Gitterkonstanten / Å	<i>a</i> = 14,8795(3) <i>c</i> = 8,6780(3)	<i>a</i> = 8,907(1) <i>b</i> = 13,280(1) <i>c</i> = 9,762(1) β = 109,25(1)°	<i>a</i> = 8,9441(9) <i>b</i> = 13,2831(8) <i>c</i> = 9,8316(8) β = 109,40(1)°
Volumen / Å³	1663,90(7)	1089,9(2)	1101,8(2)
Z	6	4	4

Abb. 7.B: Darstellung der dichtest gepackten Stränge in Ga(CH₃SO₃)₃ entlang [001]Abb. 8.B: Projektion der gestapelten Schichten in Tl(CH₃SO₃)₃ auf (001)

Die thermische Analyse von Ga(CH₃SO₃)₃ zeigt einen dreistufigen Abbau von 120-740 °C mit einem relativen Massenverlust von berechneten wie gemessenen 74% (Abb. 9.B). Bei dem gebildeten Zersetzungsrückstand handelt es sich um Ga₂O₃, was pulverdiffraktometrisch nachgewiesen wurde (Abb. 11.B). Die thermische Untersuchung von In(CH₃SO₃)₃ zeigt einen zweistufigen Zersetzungsprozess von 160-500 °C mit einem relativen Massenverlust von 68% in guter Übereinstimmung zum theoretischen Wert. In diesem Fall wurde als Zersetzungsrückstand In₂O₃ erhalten. Bei Tl(CH₃SO₃)₃ zeigt sich ein etwas anderes thermischen Verhalten. Es zersetzt sich ab 140 °C in vier Stufen. Die Zersetzung endet bei 980 °C (Abb. 11.B). Hier konnte kein Zersetzungsrückstand beobachtet werden, aber Tl₂S wurde als Zwischenprodukt pulverdiffraktometrisch nachgewiesen (Abb. 12.B), welches in der vierten Stufe aus dem Tiegel sublimiert.

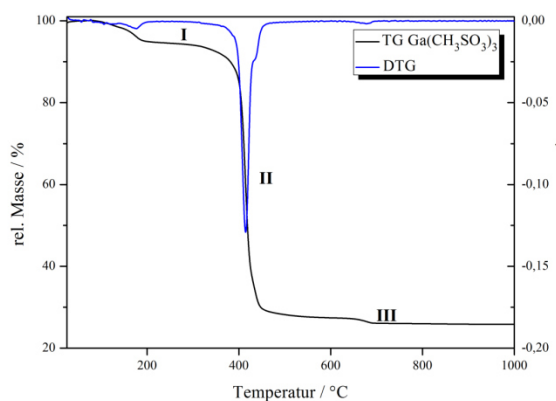


Abb. 9.B: DTG/TG-Diagramm von $\text{Ga}(\text{CH}_3\text{SO}_3)_3$

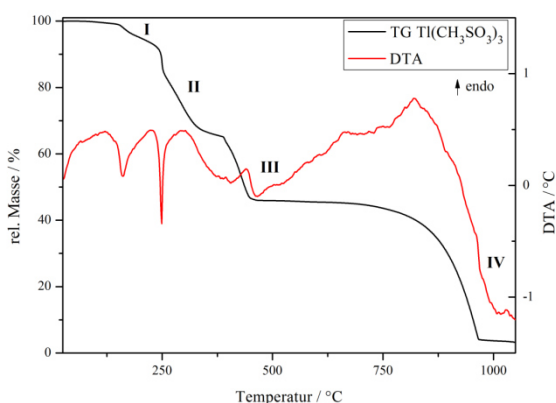


Abb. 10.B: DTA/TG-Diagramm von $\text{Tl}(\text{CH}_3\text{SO}_3)_3$

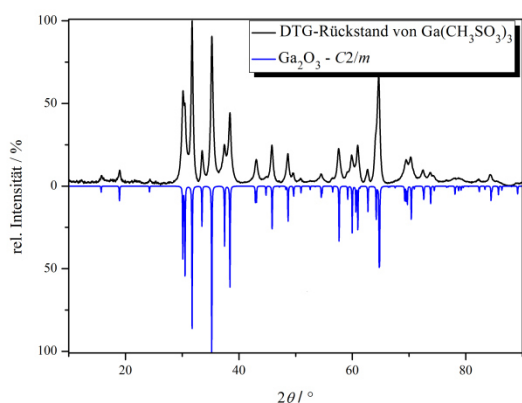


Abb. 11.B: Pulverdiffraktogramm des DTG-Rückstands von $\text{Ga}(\text{CH}_3\text{SO}_3)_3$ im Vergleich mit dem simulierten Diffraktogramm von Ga_2O_3 [49]

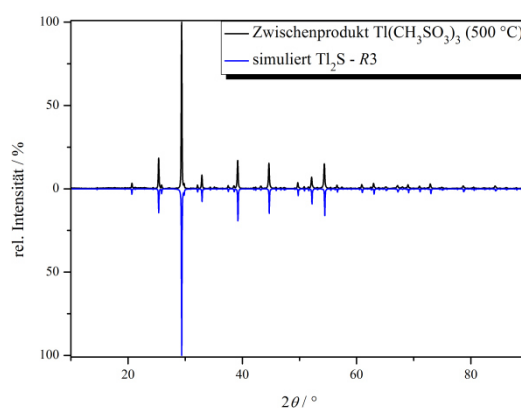


Abb. 12.B: Pulverdiffraktogramm des Zwischenprodukts von $\text{Tl}(\text{CH}_3\text{SO}_3)_3$ im Vergleich mit dem simulierten Diffraktogramm von Tl_2S [51] bei 500 °C

Aus Zinn(IV)-chlorid und Methansulfonsäure konnte das erste ternäre Zinn(IV)-chlorid-methansulfonat $\text{SnCl}_2(\text{CH}_3\text{SO}_3)_2$ synthetisiert werden. Das Zinn-Ion wird von zwei Chlorid- und vier Methansulfonat-Anionen oktaedrisch koordiniert (Abb. 13.B). Die Bindungslänge Sn-Cl beträgt $2,3171(4)$ Å und die Sn-O-Bindungslängen liegen im Bereich von $2,0922(9)$ bis $2,0978(8)$ Å. Es werden

$[\text{SnCl}_2]^{2+}$ -Ionen gebildet, die über Methansulfonat-Anionen miteinander verknüpft werden, welche Ketten entlang der [100]-Richtung ausbilden. Diese Ketten sind in der Gesamtstruktur in Form einer dichtesten Stäbchenpackung gepackt (Abb. 14.B).

Tab. 3.B: Kristallographische Daten von Zinn(IV)-chlorid-methansulfonat

	$\text{SnCl}_2(\text{CH}_3\text{SO}_3)_2$
molare Masse / $\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$	379,78
Raumgruppe	$I2/a$ (Nr. 15)
Kristallsystem	monoklin
Gitterkonstanten / Å	$a = 9,5016(7)$ $b = 10,3637(7)$ $c = 9,7823(7)$ $\beta = 90,045(4)^\circ$
Volumen / Å³	963,3(1)
Z	4

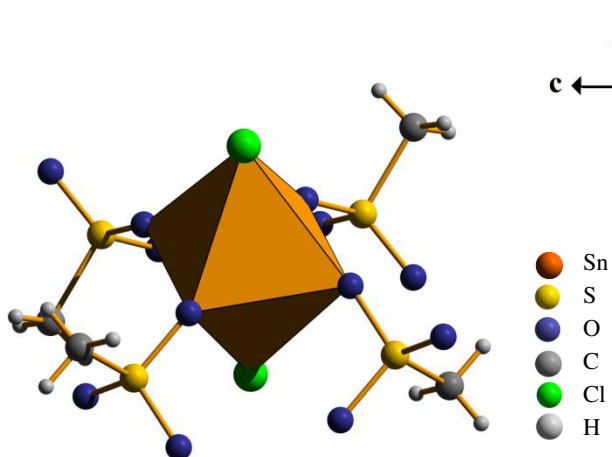


Abb. 13.B: Koordinationspolyeder des Zinn(IV)-Ions in $\text{SnCl}_2(\text{CH}_3\text{SO}_3)_2$

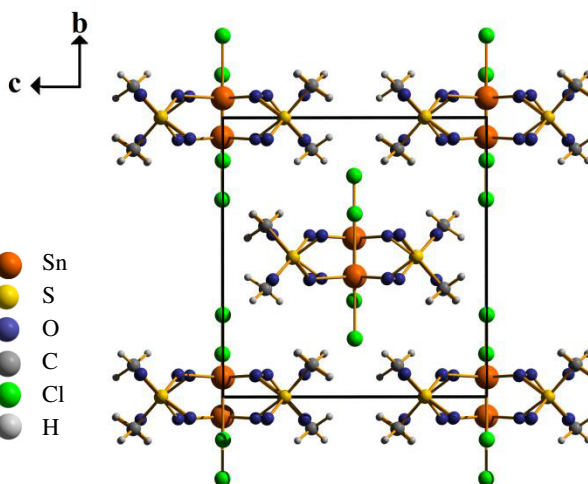


Abb. 14.B: Projektion der Elementarzelle mit gepackten Ketten im $\text{SnCl}_2(\text{CH}_3\text{SO}_3)_2$ auf die (100)-Ebene

Auch für das Thallium konnten zwei ternäre Methansulfonat-Halogeniden synthetisiert werden. In den Verbindungen $\text{TlX}_2(\text{CH}_3\text{SO}_3)$ ($\text{X} = \text{Cl}$ oder Br) findet sich ein $[\text{TlX}_2]^+$ -Kation als zentrales Strukturelement. Die $[\text{TlX}_2]^+$ -Kationen werden über Methansulfonat-Anionen unter Ausbildung von Schichten in der (101)-Ebene miteinander verknüpft. Das Thallium-Ion wird von zwei Halogenid- und vier Methansulfonat-Anionen hexagonal bipyramidal koordiniert (Abb. 15.B). Die $[\text{TlX}_2\text{O}_6]$ -Polyeder sind über zwei Kanten und zwei Ecken miteinander verknüpft. Dabei werden die $[\text{TlX}_2\text{O}_6]$ -Polyeder gegeneinander verkippt und bilden eine Zick-Zack Kette (Abb. 16.B).

Tab. 4.B: Kristallographische Daten der ternären Thallium(III)-methansulfonate

	$\text{TlCl}_2(\text{CH}_3\text{SO}_3)$	$\text{TlBr}_2(\text{CH}_3\text{SO}_3)$
molare Masse / $\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$	370,38	459,28
Raumgruppe	<i>Pbcm</i> (Nr. 57)	<i>Pbcm</i> (Nr. 57)
Kristallsystem	orthorhombisch	orthorhombisch
Gitterkonstanten / Å	$a = 4,626(1)$ $b = 14,972(3)$ $c = 10,019(2)$	$a = 4,6529(5)$ $b = 15,730(1)$ $c = 10,246(1)$
Volumen / Å³	693,8(2)	749,9(1)
Z	4	4

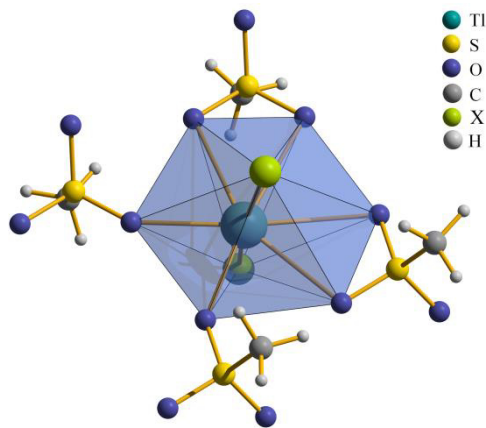


Abb. 15.B: Pentagonal-bipyramidal von Chlorid- und Methansulfonat-Anionen koordiniertes Thallium(III)-Kation in $\text{TlX}_2(\text{CH}_3\text{SO}_3)$ (X = Cl oder Br)

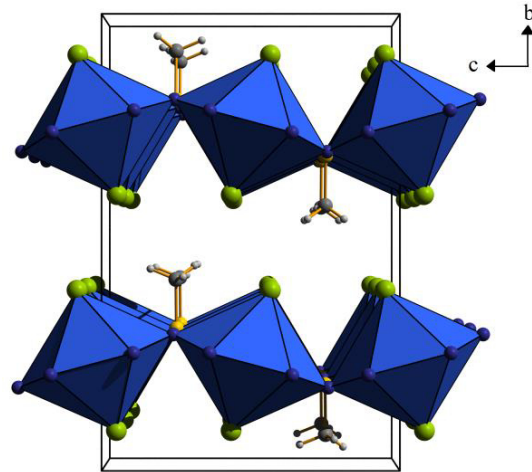


Abb. 16.B: Darstellung der Bipyramiden mit koordinierenden Methansulfat-Anionen in $\text{TlX}_2(\text{CH}_3\text{SO}_3)$ (X = Cl oder Br) entlang der [101]-Ebene

Auf das $[\text{TlCl}_2]^+$ -Fragment weist in der Raman-Spektroskopischen Untersuchung das intensivste Signal bei 337 cm^{-1} und für das $[\text{TlBr}_2]^+$ -Fragment bei 209 cm^{-1} hin, welche gute Übereinstimmungen mit den aus quantenmechanischen Rechnungen (Methode B3LYP und cc-pVTZ Basissatz) bestimmten Werten ($[\text{TlCl}_2]^+$ bei 343 cm^{-1} und $[\text{TlBr}_2]^+$ bei 210 cm^{-1}) zeigen (Abb. 17.B).

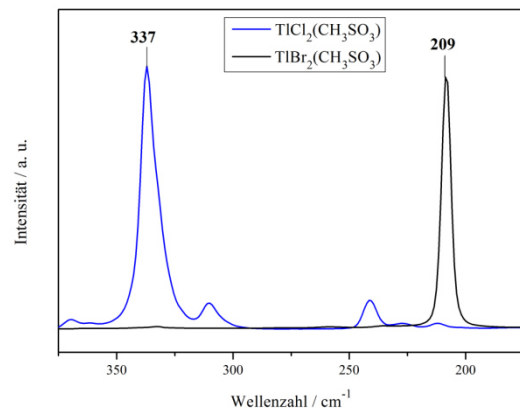


Abb. 17.B: Ausschnitt aus dem Raman-Spektrum von $\text{TlCl}_2(\text{CH}_3\text{SO}_3)$ und $\text{TlBr}_2(\text{CH}_3\text{SO}_3)$ mit der hervorgehobenen $[\text{TlX}_2]^+$ -Schwingung (X = Cl oder Br)

C. Trifluormethansulfonate

Ein weiterer Vertreter der Sulfatderivate ist die Trifluormethansulfonsäure mit ihrem Salz, dem Trifluormethansulfonat-Anion, kurz Triflat. Von Chrom wurde das saure Triflat $(\text{H}_3\text{O})_3[\text{Cr}(\text{CF}_3\text{SO}_3)_6]$ und das Chlorid-Derivat $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_5\text{Cl}](\text{CF}_3\text{SO}_3)_2$ (Tab. 1.C) synthetisiert.

Tab. 1.C: Kristallographische Daten der ternären Triflate des Chroms

	$(\text{H}_3\text{O})_3[\text{Cr}(\text{CF}_3\text{SO}_3)_6]$	$[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_5\text{Cl}](\text{CF}_3\text{SO}_3)_2$
molare Masse / $\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$	1003,54	475,68
Raumgruppe	$P2_1/n$ (Nr. 14)	$P2_1/m$ (Nr. 11)
Kristallsystem	monoklin	monoklin
Gitterkonstanten / Å	$a = 14,534(1)$ $b = 14,611(1)$ $c = 29,664(2)$ $\beta = 97,334(4)^\circ$	$a = 9,932(1)$ $b = 7,748(1)$ $c = 9,943(1)$ $\beta = 103,51(2)^\circ$
Volumen / Å^3	6247,6(8)	744,0(2)
Z	8	2

In $(\text{H}_3\text{O})_3[\text{Cr}(\text{CF}_3\text{SO}_3)_6]$ wird das Chrom-Ion von sechs Triflat-Anionen oktaedrisch koordiniert (Abb. 1.C). Die Verbindung ist komplexionisch aufgebaut. Die Ionen werden über starke Wasserstoffbrückenbindungen untereinander verknüpft. Die Cr-O-Bindungen betragen 1,942(3) bis 1,971(3) Å und liegen somit im Bereich der Cr-O-Bindung für ein Cr(III)-Ion.^[72] Für die Verbindung $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_5\text{Cl}](\text{CF}_3\text{SO}_3)_2$ wurden Cr-O-Bindungslängen mit Werten von 1,966(2) bis 2,020(3) Å gefunden. Für die Cr-Cl-Bindung im $[\text{CrClO}_5]$ -Oktaeder wurde ein Wert von 2,258(1) Å gefunden. Das Chromatom wird von fünf Wassermolekülen und einem Chlorid-Anion oktaedrisch koordiniert (Abb. 2.C). Das Triflat-Anion dient lediglich als Ladungsausgleich und koordiniert nicht direkt. Die Ionen sind nur über starke Wasserstoffbrückenbindungen miteinander koordiniert. Die Struktur setzt sich aus Chrom- und Triflatreichen schichtenartigen Strukturen zusammen, die sich jeweils in der (011)-Ebene ausdehnen.

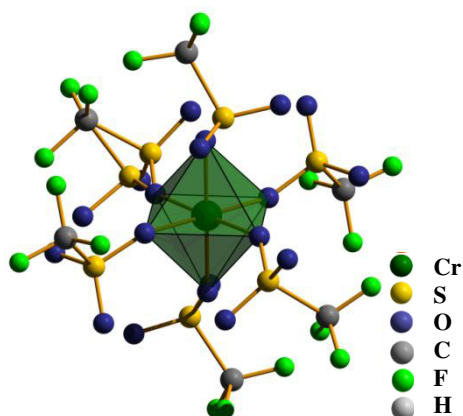


Abb. 1.C: Koordinationspolyeder um das Cr(III)-Kation in $(\text{H}_3\text{O})_3[\text{Cr}(\text{CF}_3\text{SO}_3)_6]$

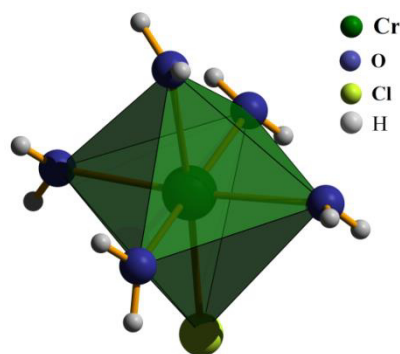


Abb. 2.C: Koordinationspolyeder um das Cr(III)-Kation in $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_5\text{Cl}](\text{CF}_3\text{SO}_3)_2$

Ausgehend von Molybdän(II)-acetat, Alkalimetallcarbonat (Alkalimetall = Rb, Cs) und Trifluormethansulfonsäure konnten zwei isotype Verbindungen der Formel $M[\text{Mo}_2(\text{CF}_3\text{SO}_3)_5] \cdot 2\text{CF}_3\text{SO}_3\text{H}$ ($M = \text{Rb}$ oder Cs) synthetisiert und charakterisiert werden (Tab. 2.C).

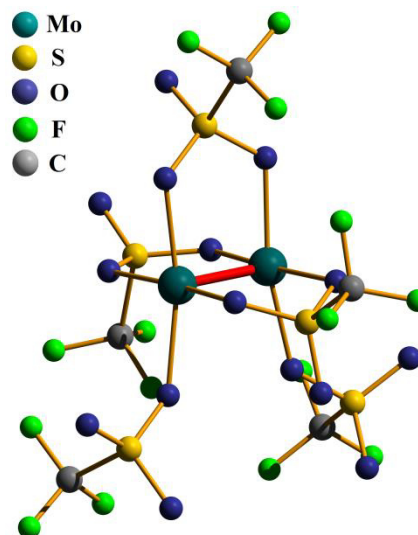
Tab. 2.C: Kristallographische Daten der ternären Molybdän(II)-triflate

	Rb [Mo ₂ (CF ₃ SO ₃) ₅]·2CF ₃ SO ₃ H	Cs [Mo ₂ (CF ₃ SO ₃) ₅]·2CF ₃ SO ₃ H
molare Masse / g·mol⁻¹	1322,86	1370,30
Raumgruppe	<i>P</i> 2 ₁ / <i>m</i> (Nr. 11)	<i>P</i> 2 ₁ / <i>m</i> (Nr. 11)
Kristallsystem	monoklin	monoklin
Gitterkonstanten / Å	<i>a</i> = 11,562(1) <i>b</i> = 14,818(1) <i>c</i> = 11,621(1) <i>β</i> = 112,38(1)°	<i>a</i> = 11,585(1) <i>b</i> = 14,948(1) <i>c</i> = 11,744(1) <i>β</i> = 113,476(1)°
Volumen / Å³	1840,7(4)	1865,1(3)
Z	2	2

Das Grundmotiv in diesen Verbindungen ist eine Mo₂-Hantel in der formal eine Metall-Metall-Vierfachbindung vorliegt. Diese wird in der Regel aus der Oxidationsstufe und der Metall-Metall-Bindungslänge abgeleitet. Die Mo-Mo-Bindungslänge liegt für die Rubidium-Verbindung bei 2,140(1) Å und für die Cäsium-Verbindung bei 2,1387(7) Å. Zur Bindungsordnung und Elektronenkonfiguration in verschiedenen Mo(II)-Verbindungen mit Mo-Mo-Vierfachbindung wurden einige quanten-mechanische Rechnungen durchgeführt (Abschnitt 8.5.1). Diese Untersuchungen ergaben, dass zwischen den beiden Molybdänatomen in den Verbindungen $A[\text{Mo}_2(\text{CF}_3\text{SO}_3)_5] \cdot 2\text{CF}_3\text{SO}_3\text{H}$ ($A = \text{Rb}$ oder Cs) eine Dreifachbindung mit jeweils einem ungepaarten Elektron pro Molybdänatom vorliegt und der Triplett-Zustand der

Grundzustand ist. Auf Grundlage dieser quantenmechanischen Rechnung wurden magnetische Messungen an den vorher beschriebenen Verbindungen vorgenommen. Es wurde ein effektives magnetisches Moment von 1,12 μ_B pro Molybdän für die Verbindung $\text{Cs}[\text{Mo}_2(\text{CF}_3\text{SO}_3)_5] \cdot 2\text{CF}_3\text{SO}_3\text{H}$ bestimmt, welches den Triplett-Zustand der quantenmechanischen Rechnung bestätigt (Abb. 4.C).

Die thermische Untersuchung der Verbindung zeigt einen mehrstufigen Abbauprozess mit ineinander übergehenden Stufen (Abb. 5.C). Es wurde ein Zersetzungsrückstand bestehend aus MoO₂ und einer bis jetzt noch unbekannt Phase nachgewiesen.

Abb. 3.C: Offene Mo₂-Hantel in $A[\text{Mo}_2(\text{CF}_3\text{SO}_3)_5] \cdot 2\text{CF}_3\text{SO}_3\text{H}$ ($A = \text{Rb}, \text{Cs}$)

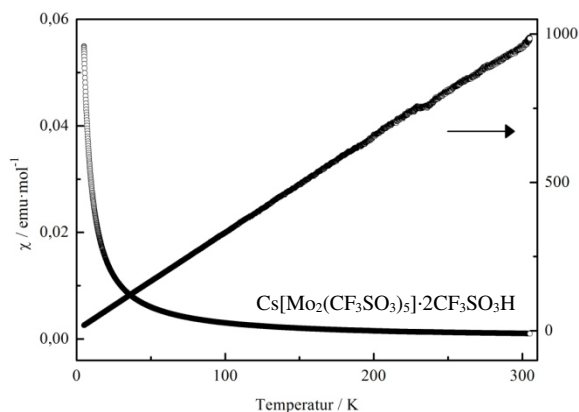


Abb. 4.C: Temperaturabhängigkeit der magnetischen Suszeptibilität (χ Daten) und inverse magnetische Suszeptibilität (χ^{-1} Daten) von $\text{Cs}[\text{Mo}_2(\text{CF}_3\text{SO}_3)_5] \cdot 2\text{CF}_3\text{SO}_3\text{H}$ gemessen bei 10 kOe

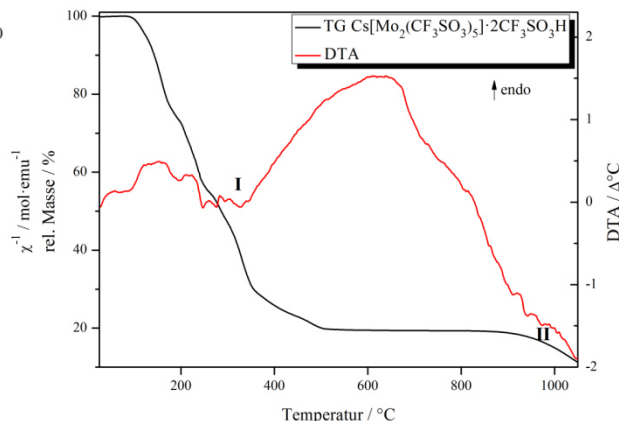


Abb. 5.C: DTA/TG-Diagramm von $\text{Cs}[\text{Mo}_2(\text{CF}_3\text{SO}_3)_5] \cdot 2\text{CF}_3\text{SO}_3\text{H}$

Ein weiteres ternäres Molybdäntriflat wurde aus $\text{K}_4[\text{Mo}_2(\text{SO}_4)_4]$ und Trifluormethansulfonsäure synthetisiert. Dabei handelt es sich um eine Molybdän(V)-Verbindung der Zusammensetzung $\text{K}_2[\text{MoO}(\text{CF}_3\text{SO}_3)_5]$ (Tab. 3.C). In dieser Verbindung wird das Molybdänatom von fünf Triflat-Anionen und einem Oxid-Liganden oktaedrisch koordiniert (Abb. 6.C).

Tab. 3.C: Kristallographische Daten des ternären Molybdänyl(V)-triflats

	$\text{K}_2[\text{MoO}(\text{CF}_3\text{SO}_3)_5]$
molare Masse / $\text{g} \cdot \text{mol}^{-1}$	935,52
Raumgruppe	$P2_1/n$ (Nr. 14)
Kristallsystem	monoklin
Gitterkonstanten / Å	$a = 9,5027(4)$ $b = 14,2140(6)$ $c = 19,7144(7)$ $\beta = 101,534(2)^\circ$
Volumen / Å³	2609,1(2)
Z	4

Die Mo-O_{Oxid}-Bindung weist eine Länge von 1,650(2) Å auf. Für die Mo-O_{eq}-Bindungen wurden Werte von 2,028(2) bis 2,033(2) Å gefunden, während die Mo-O_{ax}-Bindung eine Länge von 2,157(2) Å aufweist. Die $[\text{MoO}_6]$ -Oktaeder und $[\text{KO}_n]$ -Polyeder ($n = 6$ und 9) bilden zusammen mit den Triflat-Anionen Molybdän- und Kaliumreiche Schichten, die abwechselnd gestapelt sind (Abb. 7.C).

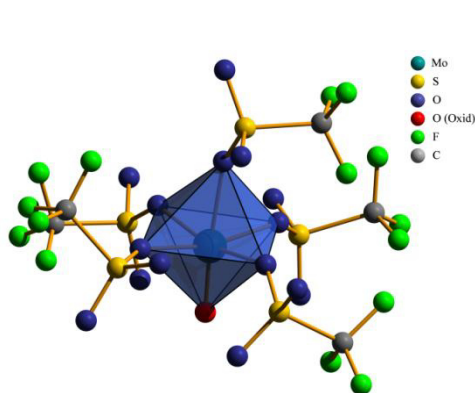


Abb. 6.C: $[\text{MoO}_6]$ -Polyeder mit koordinierenden Triflat-Anionen in $\text{K}_2[\text{MoO}(\text{CF}_3\text{SO}_3)_5]$

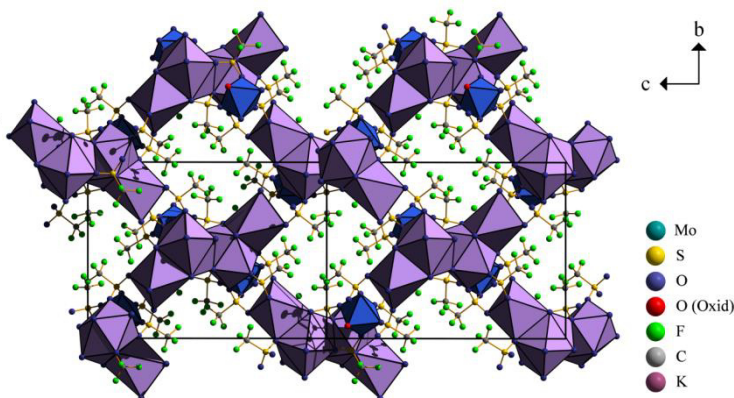


Abb. 7.C: Projektion der doppelten Elementarzelle und Draufsicht der Kaliumreichen Schicht (violette Polyeder) in $\text{K}_2[\text{MoO}(\text{CF}_3\text{SO}_3)_5]$ auf die (100)-Ebene

Nicht nur von einigen Nebengruppenmetallen konnten neue Triflate synthetisiert werden, auch für Zinn, Thallium und Blei war dies unter drastischen solvothermalen Bedingungen möglich. Das Thallium lieferte ein Kalium-*tetrakis*-(triflato)thallat(III) der Zusammensetzung $\text{KTI}(\text{CF}_3\text{SO}_3)_4$ in dem das Thallium-Atom von sechs Triflat-Anionen oktaedrisch koordiniert wird. Die TI-O-Bindungslängen liegen im Bereich mit Werten von 2,162(2) bis 2,267(2) Å. Die $[\text{TlO}_6]$ -Oktaeder bilden zusammen mit den $[\text{KO}_6]$ -Polyedern, untereinander verknüpft über die Triflat-Anionen, Schichten aus, die eine einfache Schichtenstruktur ergeben. Innerhalb dieser Schicht bilden die $[\text{TlO}_6]$ - bzw. $[\text{KO}_6]$ -Polyeder strangartige Strukturen in Richtung $[100]$ aus (Abb. 8.C).

Die thermische Analyse zeigt einen komplexen Abbau. Es wurden sieben Stufen bestimmt, die mit einem relativen Gesamtmassenverlust von 93% einhergehen.

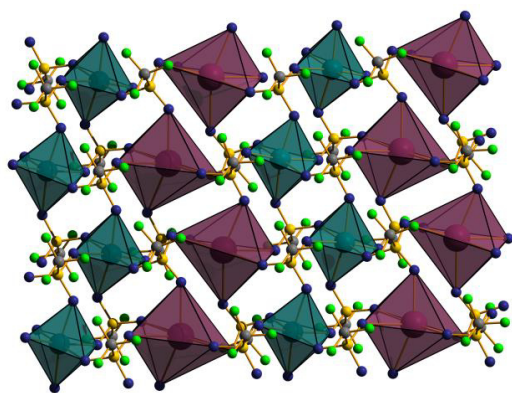


Abb. 8.C: Projektion der Schicht in $\text{KTI}(\text{CF}_3\text{SO}_3)_4$ mit $[\text{TlO}_6]$ - und $[\text{KO}_6]$ -Strängen auf (010)

Tab. 4.C: Kristallographische Daten von $\text{KTI}(\text{CF}_3\text{SO}_3)_4$

	$\text{KTI}(\text{CF}_3\text{SO}_3)_4$
molare Masse / $\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$	839,79
Raumgruppe	$P\bar{1}$ (Nr. 2)
Kristallsystem	triklin
Gitterkonstanten / Å	$a = 8,8411(2)$ $b = 11,0490(3)$ $c = 11,2611(3)$ $\alpha = 91,803(1)^\circ$ $\beta = 91,843(1)^\circ$ $\gamma = 106,305(1)^\circ$
Volumen / Å³	1054,32(5)
Z	2

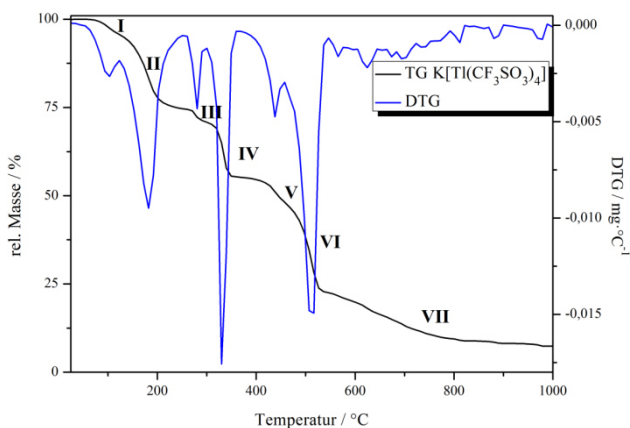
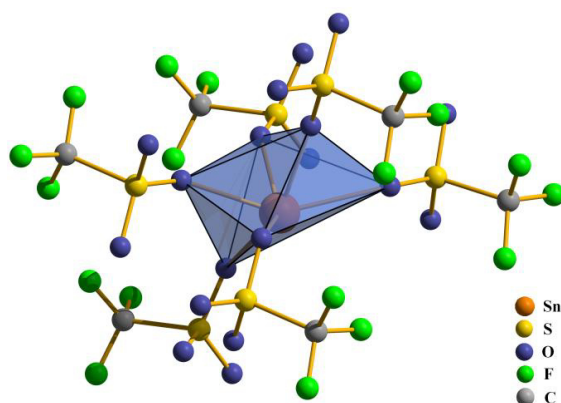


Abb. 9.C: DTG/TG-Diagramm von $\text{KTI}(\text{CF}_3\text{SO}_3)_4$

Des Weiteren gelang die Synthese von wasserfreiem Zinn(II)- und Blei(II)-triflat. In der Struktur wird das Zinnatom von sechs Triflat-Anionen stark verzerrt oktaedrisch koordiniert (Abb. 10.C). Diese Verzerrung wird wahrscheinlich durch den Lone-Pair-Effekt des Zinn(II)-Ions hervorgerufen. Betrachtet man die Sn-O Bindungslängen, so zeigt sich ein weiter Bereich für Sn-O_{eq} mit 2,258(2) bis 2,758(7) Å und Sn-O_{ax} mit 2,307(1) bis 2,623(8) Å.

Tab. 5.C: Kristallographische Daten von $\text{Sn}(\text{CF}_3\text{SO}_3)_2$

	$\text{Sn}(\text{CF}_3\text{SO}_3)_2$
molare Masse / $\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$	416,83
Raumgruppe	$P\bar{1}$ (Nr. 2)
Kristallsystem	triklin
Gitterkonstanten / Å	$a = 5,0031(2)$ $b = 10,7940(4)$ $c = 19,2780(8)$ $\alpha = 80,480(2)^\circ$ $\beta = 88,886(2)^\circ$ $\gamma = 77,144(2)^\circ$
Volumen / Å^3	1000,84(7)
Z	4

Abb. 10.C: Stark verzerrter $[\text{SnO}_6]$ -Oktaeder mit koordinierenden Triflat-Anionen in $\text{Sn}(\text{CF}_3\text{SO}_3)_2$

Für Blei, welches verzerrt von sieben Triflat-Anionen koordiniert wird, ist der Lone-Pair-Effekt weniger stark ausgeprägt als im $\text{Sn}(\text{CF}_3\text{SO}_3)_2$ (Abb. 11.C und 13.C). In beiden Verbindungen bilden sich eine Schichtstruktur aus (Abb. 12.C und 14.C). Für Blei(II)-triflat wurden zwei weitere Triflate erhalten. Dabei handelt es sich um die Addukte $\text{Pb}(\text{CF}_3\text{SO}_3)_2(\text{CF}_3\text{SO}_3\text{H})$ und $\text{Pb}(\text{CF}_3\text{SO}_3)_2(\text{CF}_3\text{SO}_3\text{H})_2$.

Tab. 6.C: Kristallographische Daten der Blei(II)-triflate

	$\text{Pb}(\text{CF}_3\text{SO}_3)_2$	$\text{Pb}(\text{CF}_3\text{SO}_3)_2(\text{CF}_3\text{SO}_3\text{H})$	$\text{Pb}(\text{CF}_3\text{SO}_3)_2(\text{CF}_3\text{SO}_3\text{H})_2$
molare Masse / $\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$	505,33	655,41	805,49
Raumgruppe	$P2_1/n$ (Nr. 14)	$P\bar{1}$ (Nr. 2)	$Pbcn$ (Nr. 60)
Kristallsystem	monoklin	triklin	orthorhombisch
Gitterkonstanten / Å	$a = 12,934(2)$ $b = 5,0231(7)$ $c = 15,369(2)$ $\beta = 99,32(2)^\circ$	$a = 4,9398(2)$ $b = 11,1870(5)$ $c = 13,3612(6)$ $\alpha = 97,214(2)^\circ$ $\beta = 99,682(2)^\circ$ $\gamma = 102,375(2)^\circ$	$a = 21,7927(5)$ $b = 13,5166(3)$ $c = 13,4728(3)$
Volumen / Å^3	985,4(3)	700,84(5)	3958,6(2)
Z	4	2	8

In diesen Verbindungen wird das Blei-Atom ebenfalls von sieben Triflat-Anionen koordiniert. In $\text{Pb}(\text{CF}_3\text{SO}_3)_2(\text{CF}_3\text{SO}_3\text{H})$ bilden sich aus den Blei(II)-Ionen und den Triflat-Anionen Doppelstränge in Richtung $[100]$ aus (Abb. 10.3.2g), welche untereinander über starke Wasserstoffbrückenbindungen miteinander verknüpft werden und somit Schichten mit Wachstum in Richtung $[101]$ ausbilden. Das Gleiche geschieht in der Verbindung $\text{Pb}(\text{CF}_3\text{SO}_3)_2(\text{CF}_3\text{SO}_3\text{H})_2$, in der die Blei(II)-Ionen mit den Triflat-Anionen Schichten ausbilden, in denen starke Wasserstoffbrückenbindungen vorliegen (Abb. 14.C).

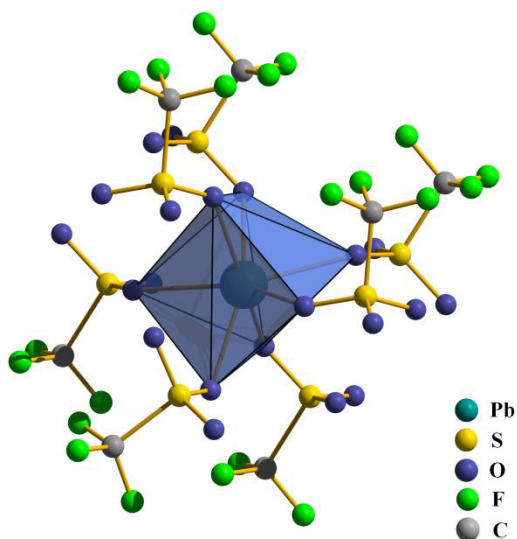


Abb. 11.C: $[\text{PbO}_7]$ -Polyeder mit koordinierenden Triflat-Anionen in der Verbindung $\text{Pb}(\text{CF}_3\text{SO}_3)_2$

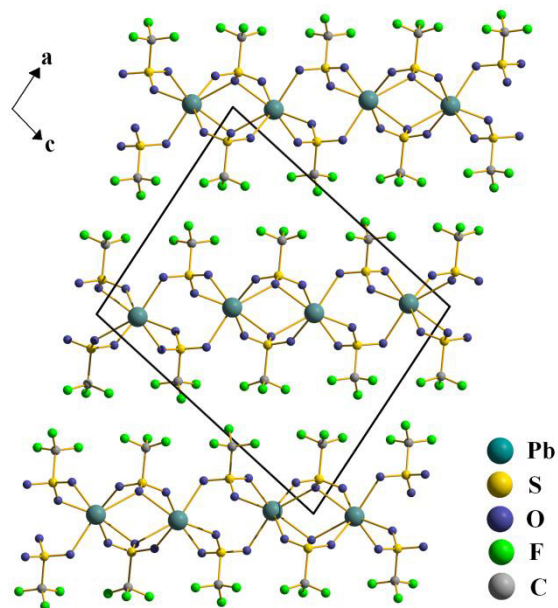


Abb. 12.C: Projektion der Schichtenstruktur von $\text{Pb}(\text{CF}_3\text{SO}_3)_2$ in Richtung $[010]$ mit Elementarzelle

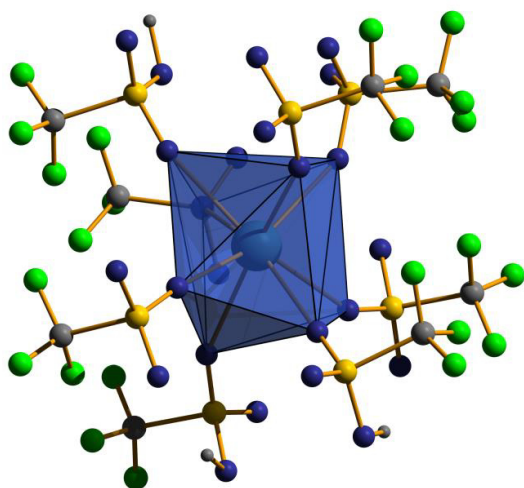


Abb. 13.C: Koordinationspolyeder des Blei(II)-Ions in $\text{Pb}(\text{CF}_3\text{SO}_3)_2(\text{CF}_3\text{SO}_3\text{H})_2$

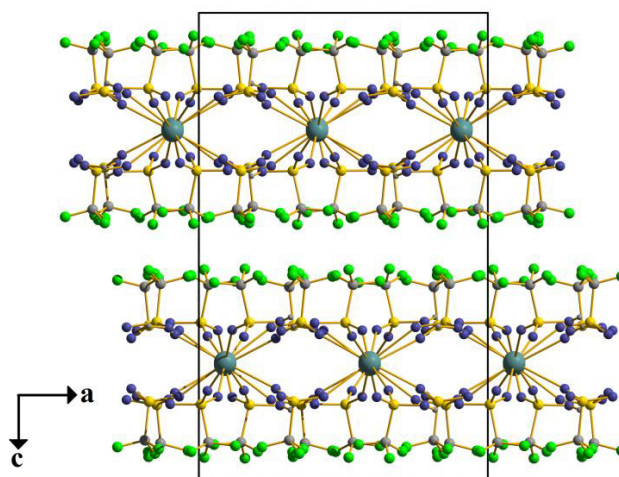


Abb. 14.C: Projektion der Elementarzelle mit Schichten in $\text{Pb}(\text{CF}_3\text{SO}_3)_2(\text{CF}_3\text{SO}_3\text{H})_2$ auf die (010) -Ebene

V. Anhang

A. Sulfate

Tab. 1.1A: Kristallographische Daten der Vanadylsulfate

	(VO) ₄ (SO ₄) ₅	(VO) ₃ (SO ₄) ₄	(VO) ₂ (SO ₄) ₃	(NO)VO(SO ₄) ₂
molare Masse / g·mol⁻¹	748,09	585,08	422,08	289,08
Raumgruppe	<i>Pccn</i> (Nr. 56)	<i>P2₁</i> (Nr. 4)	<i>P2₁/c</i> (Nr. 14)	<i>P2₁/n</i> (Nr. 14)
Kristallsystem	orthorhombisch	monoklin	monoklin	monoklin
Gitterkonstanten / Å	<i>a</i> = 8,303(1) <i>b</i> = 23,081(3) <i>c</i> = 8,715(1)	<i>a</i> = 5,0599(1) <i>b</i> = 14,8800(3) <i>c</i> = 8,8447(2) <i>β</i> = 101,241(1)°	<i>a</i> = 11,843(1) <i>b</i> = 8,322(1) <i>c</i> = 9,637(1) <i>β</i> = 91,68(1)°	<i>a</i> = 4,9219(2) <i>b</i> = 16,4922(7) <i>c</i> = 8,6556(4) <i>β</i> = 90,173(2)°
Volumen / Å³	1670,0(4)	653,14(2)	949,3(2)	701,79(5)
Z	4	2	4	4
Dichte (berechnet) / g·m⁻³	2,385	2,975	2,953	2,736
Messgerät	Stoe IPDS I	Bruker APEX-II	Stoe IPDS I	Bruker APEX-II
Strahlung	Mo-Kα (Graphit monochromatisiert, λ = 71,07 pm)			
Reflexe	14166	15317	12209	16020
symmetrieunabhängige	1631	3653	2197	4121
davon I₀ > 2σ(I₀)	554	3637	1199	3701
R_{int}; R_σ	0,2347; 0,2593	0,0384; 0,0214	0,0956; 0,1087	0,0315; 0,0323
Strukturverfeinerung	SHELXS97 und SHELXL97 ^[15a]			
Streufaktoren	Intern. Tables, Vol. C ^[15b]			
Min/Max Restelektronendichte	0,545/-0,395 e·Å ⁻³	0,417/-0,515 e·Å ⁻³	1,139/-0,724 e·Å ⁻³	0,538/-0,703 e·Å ⁻³
Flack x Parameter	-	0,010(9)	-	BASF 0,35
Goodness of fit (I₀ > 2σ(I₀))	0,558	1,039	0,846	1,104
Goodness of fit (alle Daten)	0,558	1,039	0,846	1,104
R₁; wR₂ (I₀ > 2σ(I₀))	0,0400; 0,0576	0,0170; 0,0446	0,0654; 0,1563	0,0299; 0,0617
R₁; wR₂ (alle Daten)	0,1388; 0,0700	0,0171; 0,0447	0,1051; 0,1663	0,0369; 0,0647
CCDC	424628	424630	424631	424629

Tab. 1.2A: Kristallographische Daten von Tantal(V)-sulfat und Zinn(IV)-sulfat

	Ta₂(SO₄)₅	Sn(SO₄)₂
molare Masse / g·mol⁻¹	842,23	310,84
Raumgruppe	<i>P</i> $\bar{1}$ (Nr. 2)	<i>P4</i> 2 <i>m</i> (Nr. 102)
Kristallsystem	triklin	tetraedrisch
Gitterkonstanten / Å	<i>a</i> = 7,9812(2) <i>b</i> = 8,6481(2) <i>c</i> = 11,7662(3) α = 90,178(1)° β = 108,825(1)° γ = 111,737(1)°	<i>a</i> = 7,5385(2) <i>c</i> = 5,0329(2)
Volumen / Å³	707,06(3)	286,02(2)
Z	2	2
Dichte (berechnet) / g·m⁻¹	3,956	3,609
Messgerät	Bruker APEX-II	
Strahlung	Mo-K α (Graphit monochromatisiert, λ = 71,07 pm)	
Absorptionskorrektur	numerisch, nach Kristallgestaltoptimierung	
Reflexe	17325	11865
symmetrieunabhängige	3510	594
davon $I_o > 2\sigma(I_o)$	3149	550
R_{int}; R_σ	0,0311; 0,0532	0,0994; 0,0302
Strukturverfeinerung	SHELXS97 und SHELXL97 ^[15a]	
Streufaktoren	Intern. Tables, Vol. C ^[15b]	
Min/Max Restelektronendichte	2,111/-1,550 e·Å ⁻³	1,144/-1,219 e·Å ⁻³
Flack x Parameter	-	0,5(2)
Goodness of fit ($I_o > 2\sigma(I_o)$)	1,038	1,203
Goodness of fit (alle Daten)	1,038	1,232
R_1; wR_2 ($I_o > 2\sigma(I_o)$)	0,0199; 0,0504	0,0339; 0,0729
R_1; wR_2 (alle Daten)	0,0242; 0,0517	0,0367; 0,0748
ICSD	424547	428632

B. Methansulfonate**1. Methansulfonate der V-VII. Nebengruppe**

Tab. 1.1B: Kristallographische Daten der Methansulfonate der ersten Übergangsmetallreihe

	VO(CH₃SO₃)₂	Mn(CH₃SO₃)₂	Fe(CH₃SO₃)₂
molare Masse / g·mol⁻¹	257,25	245,25	246,16
Raumgruppe	<i>P2₁/c</i> (Nr. 14)	<i>C2/c</i> (Nr. 15)	<i>C2/c</i> (Nr. 15)
Kristallsystem	monoklin	monoklin	monoklin
Gitterkonstanten / Å	<i>a</i> = 11,365(1) <i>b</i> = 8,6987(7) <i>c</i> = 9,155(1) β = 113,67(1)°	<i>a</i> = 9,947(1) <i>b</i> = 8,881(1) <i>c</i> = 9,613(1) β = 118,25(1)°	<i>a</i> = 9,736(1) <i>b</i> = 8,750(1) <i>c</i> = 9,517(1) β = 117,87(1)°
Volumen / Å³	829,0(2)	748,0(2)	716,7(2)
Z	4	4	4
Dichte (berechnet) / g·m⁻¹	2,060	2,177	2,280
Messgerät		Stoe IPDS I	
Strahlung		Mo-K α (Graphit monochromatisiert, λ = 71,07 pm)	
Absorptionskorrektur		numerisch, nach Kristallgestaltoptimierung	
Reflexe	11792	5538	5350
symmetrieunabhängige	2046	924	889
davon $I_o > 2\sigma(I_o)$	1618	833	769
R_{int}; R_σ	0,0650; 0,0961	0,0210; 0,0407	0,0241; 0,0403
Strukturverfeinerung		SHELXS97 und SHELXL97 ^[15a]	
Streu Faktoren		Intern. Tables, Vol. C ^[15b]	
Min/Max Restelektronendichte	0,807/-0,637 e·Å ⁻³	0,604/-1,001 e·Å ⁻³	0,753/-0,493 e·Å ⁻³
BASF	0,398	-	-
Goodness of fit ($I_o > 2\sigma(I_o)$)	1,015	1,061	1,056
Goodness of fit (alle Daten)	1,015	1,061	1,056
R_1; wR_2 ($I_o > 2\sigma(I_o)$)	0,0487; 0,1155	0,0343; 0,0871	0,0316; 0,0816
R_1; wR_2 (alle Daten)	0,0640; 0,1306	0,0374; 0,0883	0,0353; 0,0825
CCDC	826294	911782	911783

Tab. 1.2B: Kristallographische Daten der binären Methansulfonate der Gruppe 13

	Ga(CH₃SO₃)₃	In(CH₃SO₃)₃	Tl(CH₃SO₃)₃
molare Masse / g·mol⁻¹	355,02	400,12	489,68
Raumgruppe	<i>R</i> $\bar{3}$ (Nr.148)	<i>P</i> 2 ₁ / <i>c</i> (Nr. 14)	<i>P</i> 2 ₁ / <i>c</i> (Nr. 14)
Kristallsystem	rhomboedrisch/trigonal	monoklin	monoklin
Gitterkonstanten / Å	<i>a</i> = 14,8795(3) <i>c</i> = 8,6780(3)	<i>a</i> = 8,907(1) <i>b</i> = 13,280(1) <i>c</i> = 9,762(1) β = 109,25(1)°	<i>a</i> = 8,9441(9) <i>b</i> = 13,2831(8) <i>c</i> = 9,8316(8) β = 109,40(1)°
Volumen / Å³	1663,90(7)	1089,9(2)	1101,8(2)
Z	6	4	4
Dichte (berechnet) / g·m⁻¹	2,126	2,438	2,952
Messgerät	Bruker APEX-II	Stoe IPDS I	Stoe IPDS I
Strahlung		Mo-K α (Graphit monochromatisiert, λ = 71,07 pm)	
Absorptionskorrektur		numerisch, nach Kristallgestaltoptimierung	
Reflexe	10899	14778	16583
symmetrieunabhängige	1088	2659	2544
davon <i>I</i>₀ > 2σ(<i>I</i>₀)	954	1792	2084
<i>R</i>_{int}; <i>R</i>_{σ}	0,0221; 0,0467	0,0606; 0,0764	0,0298; 0,0439
Strukturverfeinerung		SHELXS97 und SHELXL97 ^[15a]	
Streu Faktoren		Intern. Tables, Vol. C ^[15b]	
Min/Max Restelektronendichte	0,377/-0,324 e·Å ⁻³	1,574/-0,663 e·Å ⁻³	3,471/-1,003 e·Å ⁻³
Goodness of fit (<i>I</i>₀ > 2σ(<i>I</i>₀))	1,073	0,875	0,995
Goodness of fit (alle Daten)	1,073	0,875	0,995
<i>R</i>₁; <i>wR</i>₂ (<i>I</i>₀ > 2σ(<i>I</i>₀))	0,0168; 0,0451	0,0380; 0,0956	0,0308; 0,0828
<i>R</i>₁; <i>wR</i>₂ (alle Daten)	0,0209; 0,0458	0,0564; 0,0978	0,0376; 0,0841
CCDC	980983	910844	898770

Tab. 1.3B: Kristallographische Daten des ternären Zinn(IV)-methansulfonats sowie der ternären Methansulfonate des Thallium(III)

	SnCl₂(CH₃SO₃)₂	TlCl₂(CH₃SO₃)₂	TlBr₂(CH₃SO₃)₂
molare Masse / g·mol⁻¹	379,78	370,38	459,28
Raumgruppe	<i>I2/a</i> (Nr. 15)	<i>Pbcm</i> (Nr. 57)	<i>Pbcm</i> (Nr. 57)
Kristallsystem	monoklin	orthorhombisch	orthorhombisch
Gitterkonstanten / Å	<i>a</i> = 9,5016(7) <i>b</i> = 10,3637(7) <i>c</i> = 9,7823(7) β = 90,045(4)°	<i>a</i> = 4,626(1) <i>b</i> = 14,972(3) <i>c</i> = 10,019(2)	<i>a</i> = 4,6529(5) <i>b</i> = 15,730(1) <i>c</i> = 10,246(1)
Volumen / Å³	963,3(1)	693,8(2)	749,9(1)
Z	4	4	4
Dichte (berechnet) / g·m⁻¹	2,619	3,546	4,068
Messgerät	Bruker APEX-II	Stoe IPDS I	Stoe IPDS I
Strahlung	Mo-K α (Graphit monochromatisiert, λ = 71,07 pm)		
Absorptionskorrektur	numerisch, nach Kristallgestaltoptimierung		
Reflexe	13198	9769	9652
symmetrieunabhängige	1216	896	981
davon $I_0 > 2\sigma(I_0)$	1194	640	714
R_{int}; R_σ	0,0094; 0,0203	0,0279; 0,0616	0,0385; 0,0754
Strukturverfeinerung	SHELXS97 und SHELXL97 ^[15a]		
Streu faktoren	Intern. Tables, Vol. C ^[15b]		
Min/Max Restelektronendichte	0,375/-0,362 e·Å ⁻³	2,84/-0,970 e·Å ⁻³	1,824/-2,934 e·Å ⁻³
Goodness of fit ($I_0 > 2\sigma(I_0)$)	1,109	1,056	0,968
Goodness of fit (alle Daten)	1,109	1,056	0,968
R_1; wR_2 ($I_0 > 2\sigma(I_0)$)	0,0091; 0,0247	0,0341; 0,0882	0,0381; 0,0953
R_1; wR_2 (alle Daten)	0,0094; 0,0248	0,0435; 0,0898	0,0513; 0,1006
CCDC	911784	898769	898768

C. Triflate

Tab. 1.1C: Kristallographische Daten der ternären Chrom(III)-triflate

	(H₃O)₃[Cr(CF₃SO₃)₆]	[Cr(H₂O)₅Cl](CF₃SO₃)₂
molare Masse / g·mol⁻¹	1003,54	475,68
Raumgruppe	<i>P</i> 2 ₁ / <i>n</i> (Nr. 14)	<i>P</i> 2 ₁ / <i>m</i> (Nr. 11)
Kristallsystem	monoklin	monoklin
Gitterkonstanten / Å	<i>a</i> = 14,535(1) <i>b</i> = 14,611(1) <i>c</i> = 29,664(2) β = 97,334(4)°	<i>a</i> = 9,932(1) <i>b</i> = 7,7483(7) <i>c</i> = 9,944(1) β = 103,51(1)°
Volumen / Å³	6247,6(8)	744,0(2)
Z	4	2
Dichte (berechnet) / g·m⁻³	2,134	2,123
Messgerät	Bruker APEX-II	Stoe IPDS I
Strahlung	Mo-K α (Graphit monochromatisiert, λ = 71,07 pm)	
Absorptionskorrektur	numerisch, nach Kristallgestaltoptimierung	
μ	85,81 cm ⁻¹	13,49 cm ⁻¹
Reflexe	89338	1955
symmetrieunabhängige	14115	1416
davon $I_0 > 2\sigma(I_0)$	10645	141
R_{int}; R_σ	0,0563; 0,0387	0,0701; 0,0478
Strukturverfeinerung	SHELXS97 und SHELXL97 ^[15a]	
Streu faktoren	Intern. Tables, Vol. C ^[15b]	
Min/Max Restelektronendichte	2,346/-0,809 e·Å ⁻³	0,614/-0,490 e·Å ⁻³
Goodness of fit ($I_0 > 2\sigma(I_0)$)	1,054	0,923
Goodness of fit (alle Daten)	1,053	0,923
R_1; wR_2 ($I_0 > 2\sigma(I_0)$)	0,0505; 0,1370	0,0410; 0,1003
R_1; wR_2 (alle Daten)	0,0699; 0,1502	0,0552; 0,1041
CCDC	428629	427226

Tab. 1.2C: Kristallographische Daten der ternären Triflate des Molybdän(II) und Molybdän(V)

	Rb[Mo₂(CF₃SO₃)₅] · 2CF₃SO₃H	Cs[Mo₂(CF₃SO₃)₅] · 2CF₃SO₃H	K₂[MoO(CF₃SO₃)₅]
molare Masse / g·mol⁻¹	1322,86	1370,30	935,52
Raumgruppe	<i>P</i> 2 ₁ / <i>m</i> (Nr. 11)	<i>P</i> 2 ₁ / <i>m</i> (Nr. 11)	<i>P</i> 2 ₁ / <i>n</i> (Nr. 14)
Kristallsystem	monoklin	monoklin	monoklin
Gitterkonstanten / Å	<i>a</i> = 11,562(1) <i>b</i> = 14,818(1) <i>c</i> = 11,621(1) β = 112,38(1)°	<i>a</i> = 11,585(1) <i>b</i> = 14,9472(8) <i>c</i> = 11,744(1) β = 113,476(1)°	<i>a</i> = 9,5027(4) <i>b</i> = 14,2140(6) <i>c</i> = 19,7144(7) β = 101,534(2)°
Volumen / Å³	1840,7(4)	1865,1(3)	2609,1(2)
Z	2	2	4
Dichte (berechnet) / g·m⁻¹	2,385	2,440	2,382
Messgerät	Stoe IPDS I	Stoe IPDS I	Bruker APEX-II
Strahlung	Mo-K α (Graphit monochromatisiert, λ = 71,07 pm)		
Absorptionskorrektur	numerisch, nach Kristallgestaltoptimierung		
Reflexe	23119	24977	72290
symmetrieunabhängige	3822	4543	9960
davon $I_o > 2\sigma(I_o)$	1666	2767	7795
R_{int}; R_σ	0,1382; 0,2091	0,0784; 0,0969	0,0635; 0,1512
Strukturverfeinerung	SHELXS97 und SHELXL97 ^[15a]		
Streufaktoren	Intern. Tables, Vol. C ^[15b]		
Min/Max Restelektronendichte	0,905/-0,428 e·Å ⁻³	0,868/-0,886 e·Å ⁻³	1,106/-2,233 e·Å ⁻³
Goodness of fit ($I_o > 2\sigma(I_o)$)	0,594	0,728	1,042
Goodness of fit (alle Daten)	0,594	0,728	1,042
R_1; wR_2 ($I_o > 2\sigma(I_o)$)	0,0350; 0,0496	0,0268; 0,0485	0,0493; 0,1269
R_1; wR_2 (alle Daten)	0,1075; 0,0572	0,0596; 0,0525	0,0695; 0,1376
CCDC	826348	826349	427224

Tab. 1.3C: Kristallographische Daten des ternären Thallium(III)-triflats

KTI(CF₃SO₃)₄	
molare Masse / g·mol⁻¹	839,79
Raumgruppe	<i>P</i> $\bar{1}$ (Nr. 2)
Kristallsystem	triklin
Gitterkonstanten / Å	<i>a</i> = 8,8411(2) <i>b</i> = 11,0490(3) <i>c</i> = 11,2611(3) α = 91,803(1)° β = 91,843(1)° γ = 106,305(1)°
Volumen / Å³	1054,32(5)
Z	2
Dichte (berechnet) / g·m⁻¹	2,645
Messgerät	Bruker APEX-II
Strahlung	Mo-K α (Graphit monochromatisiert, λ = 71,07 pm)
Absorptionskorrektur	numerisch, nach Kristallgestaltoptimierung
Reflexe	33463
symmetrieunabhängige	6155
davon $I_o > 2_\sigma(I_o)$	5764
R_{int}; R_σ	0,0356; 0,0703
Strukturverfeinerung	SHELXS97 und SHELXL97 ^[15a]
Streufaktoren	Intern. Tables, Vol. C ^[15b]
Min/Max Restelektronendichte	2,035/-1,095 e·Å ⁻³
Goodness of fit ($I_o > 2_\sigma(I_o)$)	1,040
Goodness of fit (alle Daten)	1,040
R_1; wR_2 ($I_o > 2_\sigma(I_o)$)	0,0197; 0,0516
R_1; wR_2 (alle Daten)	0,0220; 0,0526
ICSD	427225

Tab. 1.4C: Kristallographische Daten des binären Zinn(II)-triflat und der Blei(II)-triflate

	Sn(CF₃SO₃)₂	Pb(CF₃SO₃)₂	Pb(CF₃SO₃)₂(CF₃SO₃H)	Pb(CF₃SO₃)₂(CF₃SO₃H)₂
molare Masse / g·mol⁻¹	416,83	505,33	655,41	805,49
Raumgruppe	<i>P</i> $\bar{1}$ (Nr. 2)	<i>P</i> 2 ₁ / <i>n</i> (Nr. 14)	<i>P</i> $\bar{1}$ (Nr. 2)	<i>Pbcn</i> (Nr. 60)
Kristallsystem	triklin	monoklin	triklin	orthorhombisch
Gitterkonstanten / Å	<i>a</i> = 5,0031(2) <i>b</i> = 10,7940(4) <i>c</i> = 19,2780(8) α = 80,480(2)° β = 88,886(2)° γ = 77,144(2)°	<i>a</i> = 12,934(2) <i>b</i> = 5,0231(7) <i>c</i> = 15,369(2) β = 99,32(2)°	<i>a</i> = 4,9398(2) <i>b</i> = 11,1870(5) <i>c</i> = 13,3612(6) α = 97,214(2)° β = 99,682(2)° γ = 102,375(2)°	<i>a</i> = 21,7928(5) <i>b</i> = 13,5166(3) <i>c</i> = 13,4728(3)
Volumen / Å³	1000,84(7)	985,4(3)	700,84(5)	3958,6(2)
Z	4	4	2	8
Dichte (berechnet) / g·m⁻¹	2,766	3,406	3,106	2,696
Messgerät	Bruker APEX-II	Stoe IPDS I	Bruker APEX-II	Bruker APEX-II
Strahlung		Mo-K α (Graphit monochromatisiert, λ = 71,07 pm)		
Absorptionskorrektur	numerisch, nach Kristallgestaltoptimierung		empirisch	numerisch, nach Kristallgestaltoptimierung
Reflexe	30222	13571	47893	35556
symmetrieunabhängige	26279	2269	6731	4914
davon $I_o > 2\sigma(I_o)$	11796	1022	6176	3368
R_{int}; R_σ	0,0000; 0,0435	0,1511; 0,1166	0,0331; 0,0157	0,0713; 0,0437
Strukturverfeinerung		SHELXS97 und SHELXL97 ^[15a]		
Streu faktoren		Intern. Tables, Vol. C ^[15b]		
Min/Max Restelektronendichte	1,789/-1,993 e·Å ⁻³	1,951; -1,270 e·Å ⁻³	1,972; -1,489 e·Å ⁻³	1,153; -0,921 e·Å ⁻³
Goodness of fit ($I_o > 2\sigma(I_o)$)	0,471	0,687	1,089	1,070
Goodness of fit (alle Daten)	1,138	0,687	1,089	1,071
R_1; wR_2 ($I_o > 2\sigma(I_o)$)	1,138	0,0445; 0,0918	0,0174; 0,0435	0,0373; 0,0749
R_1; wR_2 (alle Daten)	0,0419; 0,0942	0,1054; 0,1126	0,0196; 0,0454	0,0686; 0,0851
CCDC	0,0516; 0,0974	427223	428631	428630

VI. Literaturverzeichnis

- [1] M. Pley, M. S. Wickleder, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2004**, *630*, 1036-1039.
- [2] U. Betke, M. S. Wickleder, *Z. Kristallogr.* **2009**, Suppl. 29, 14.
- [3] U. Betke, M. S. Wickleder, *Inorg. Chem.* **2011**, *50*, 858-872.
- [4] U. Betke, K. Neuschulz, M. S. Wickleder, *Chem. Eur. J.* **2011**, *17*, 8538-8541.
- [5] U. Betke, K. Neuschulz, M. S. Wickleder, *Chem. Eur. J.* **2011**, *17*, 45, 12784-12801.
- [6] A. R. West, *Grundlagen der Festkörperchemie*, VCH Weinheim, **1992**.
- [7] H. Krischner, *Einführung in die Röntgenfeinstrukturanalyse*, 4. Auflage, Vieweg Braunschweig, **1990**.
- [8] W. Massa, *Kristallstrukturbestimmung*, 2 Aufl., Teubner, Stuttgart, **1996**.
- [9] P. Gütlich, *Chem. unserer Zeit*, **1970**, *4*, 133-144.
- [10] E. Riedel, C. Janiak, *Anorganische Chemie*, 7. Aufl., Walter de Gruyter, Berlin, **2007**.
- [11] Stoe & Cie, *X-RED 1.22*, Darmstadt, **2001**.
- [12] Stoe & Cie, *X-SHAPE 1.06*, Darmstadt, **1999**.
- [13] Stoe & Cie, *X-STEP32 1.06f*, Darmstadt, **2000**.
- [14] Stoe & Cie, *WIN X-POW 2.20*, Darmstadt, **2006**.
- [15] a) G. Sheldrick, *SHELXS-86/-97 & SHELXL-93/-97*, Göttingen, **1997**; b) T. Hahn, *International Tables for Crystallography A, Space Group Symmetry*, 5. Aufl., Springer Netherland, Berlin, **2002**.
- [16] a) K. Brandenburg, *Diamond 3.2k*, Bonn, **2004**; b) K. Brandenburg, *Match 1.11h*, Bonn, **2003**.
- [17] R. Fehrmann, S. Boghosian, G. N. Papatheodorou, K. Nielsen, R. W. Berg, N. J. Bjerrum, *Inorg. Chem.* **1990**, *29*, 3294-3298.
- [18] R. Fehrmann, B. Krebs, G. N. Papatheodorou, R. W. Berg, N. J. Bjerrum, *Inorg. Chem.* **1986**, *25*, 1571-1577.
- [19] R. Fehrmann, S. Boghosian, G. N. Papatheodorou, K. Nielsen, R. W. Berg, N. J. Bjerrum, *Inorg. Chem.* **1989**, *28*, 1847-1853.
- [20] J. Villadsen, H. Livbjerg, *Catal. Rev. Sci. Eng.* **1978**, *17*, 203-272.

- [21] P. Kierkegaard, J. M. Longo, *Acta Chem. Scand.* **1965**, *19*, 1906; J. M. Longo, R. J. Arnott, *J. Solid State Chem.* **1970**, *1*, 394.
- [22] K.-L. Richter, R. Mattes, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1992**, *611*, 158.
- [23] E. Riedel, C. Janiak, T. M. Klapötke, H.-J. Meyer, *Moderne Anorganische Chemie*, 2. Aufl., Walter de Gruyter, Berlin, **2007**.
- [24] J. A. A. Ketelaar, *Z. Kristallogr. Kristallgeom. Kristallphys. Kristallchem.* **1936**, *9*, 27.
- [25] J. W. Pierce, J. B. Goodenough, *Phys. Rev. B.* **1972**, *5*, 4104-4111.
- [26] R. P. Ozerov, V. A. Strel'tsov, A. N. Sobolev, *Acta Crystallogr., Sect. B: Struct. Sci.* **2001**, *57*, 244-250.
- [27] J. M. Long, R. J. Arnott, *J. Solid State Chem.* **1970**, *1*, 394-398.
- [28] F. Berrah, A. Leclaire, M.-M. Borel, A. Guesdon, B. Raveau, *Acta Crystallogr.* **1999**, *C55*, 288-291.
- [29] R. V. Shpanchenko, V. V. Chernaya, E. V. Antipov, J. Hadermann, E. E. Kaul, C. Geibel, *J. Solid State Chem.* **2003**, *173*, 244-250.
- [30] H.-L. Jiang, F. Kong, Y. Fan, J.-G. Mao, *Inorg. Chem.* **2008**, *47*, 7430-7437.
- [31] E. Hayek, K. Hinterauer, *Monatsh. Chem.* **1951**, *82*, 205-209.
- [32] Ya. G. Goroshchenko, M. I. Andreeva, *Russ. J. Inorg. Chem.* **1965**, *10*, 517-519.
- [33] N. C. Stephenson, R. S. Roth, *Acta Crystallogr., Sect. B: Struct. Sci.* **1971**, *27*, 1037-1044.
- [34] K. B. Mabrouk, T. H. Kauffmann, H. Aroui, M. D. Fontana, *J. Raman Spectrosc.* **2013**, *44*, 1603-1608.
- [35] C. Joseph, P. Bourson, M. D. Fontana, *J. Raman Spectrosc.* **2012**, *43*, 1146-1150.
- [36] Y. Chen, J. Fierro, T. Tanaka, I. E. Wachs, *J. Phys. Chem. B.* **2003**, *107*, 5243-5250.
- [37] M. A. K. Ahmed, H. Fjellvåg, A. Kjekshus, *Acta Chem. Scand.* **1998**, *52*, 305-311.
- [38] C. H. Huang, O. Knop, D. A. Othen, F. W. D. Woodhams, R. A. Howie, *Can. J. Chem.* **1975**, *53*, 79-91.
- [39] W. H. Baur, A. A. Khan, *Acta Crystallogr., Sect. B: Struct. Sci.* **1971**, *27*, 2133-2139.
- [40] H. Horiuchi, M. Tokonami, N. Morimoto, K. Nagasawa, *Acta Crystallogr., Sect. B: Struct. Sci.* **1972**, *28*, 1404-1410.

- [41] G. Will, *Acta Crystallogr.* **1965**, *19*, 854-857.
- [42] W. R. Cook jr., *J. Am. Ceram. Soc.* **1968**, *51*, 518-520.
- [43] B. Ruhemann, *Phys. Z.* **1935**, *36*, 590-607.
- [44] D. Samaras, J. Coing-Boyat, *Bull. Soc. Fr. Mineral. Cristallogr.* **1970**, *93*, 190-194.
- [45] R. W. G. Wyckoff, E. D. Crittenden, *Z. Kristallogr. Kristallgeom. Kristallphys. Kristallchem.* **1926**, *63*, 144-147.
- [46] E. F. Bertaut, *J. Phys. Radium*, **1954**, *15*, 775.
- [47] M. Krause, R. Gruehn, *Z. Kristallogr.* **1995**, *210*, 427-431.
- [48] R. C. L. Mooney, *Acta Cryst.* **1956**, *9*, 113-117.
- [49] M. Marezio, J. P. Remeika, *J. Chem. Phys.* **1967**, *46*, 1862-1865.
- [50] M. Marezio, *Acta Cryst.* **1966**, *20*, 723-728.
- [51] G. Giester, C. L. Lengauer, E. Tillmanns, J. Zemann, *J. Solid State Chem.* **2002**, *168*, 322-330.
- [52] S. Gagelmann, M. S. Wickleder, M. Fabian, T. Klüner, T. Langer, R. Pöttgen, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2012**, *638*, 1580.
- [53] S. Gagelmann, Promotion, Carl von Ossietzky Universität Oldenburg 2013.
- [54] A-M. Preda, P. Kitschke, T. Ruffer, H. Lang, M. Mehring, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2014**, *640*, 2337-2407.
- [55] A. C. Filippou, P. Ghana, K. Chakraborty, G. Schnakenburg, *J. Am. Chem. Soc.* **2013**, *135*, 11525-11528.
- [56] H. Reuter, R. Pawlak, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2000**, *626*, 925-929.
- [57] J. Blixt, J. Glaser, J. Mink, I. Persson, M. Sandström, *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, *117*, 5089-5104.
- [58] Bachelorarbeit von Jan Warfsman, 01.12.2011, Carl-von-Ossietzky-Universität Oldenburg.
- [59] H. Bürger, K. Burczyk, A. Blaschette, *Monatsh. Chem.* **1970**, *101*, 102.
- [60] W. K. Thompson, *Spectrochim. Acta.* **1970**, *A28*, 1479.
- [61] R. Dinnebier, N. Sofina, L. Hildebrandt, M. Jansen, *Acta Crystallogr. Sect. B: Struct. Sci.* **2006**, *B62*, 467-473.

- [62] C. Logemann, T. Klüner, M. S. Wickleder, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2013**, *639*, 485-492.
- [63] P. Legzdins, S. J. Retig, K. M. Smith, V. Tong, V. G. Young Jr, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1997**, *18*, 3269-3276.
- [64] C. Redshaw, G. Wilkinson, B. Hussain-Bates, M. B. Hursthouse, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1992**, *11*, 1803-1811.
- [65] L. Y. Kuo, T. J. R. Weakley, K. Awana, C. Hsia, *Organometallics* **2001**, *20*, 4969-4972.
- [66] E. Lindner, M. Henes, W. Wielandt, K. Eichele, M. Steimann, G. A. Luinstra, H-H. Görtz, *J. Organomet. Chem.* **2003**, *681*, 12-23.
- [67] D. M. Anderson, G. S. Bristow, P. B. Hitchcock, H. A. Jasim, M. F. Lappert, B. W. Skelton, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1987**, *11*, 2843-2851.
- [68] E. Hochberg, E. H. Abbott, *Inorg. Chem.* **1978**, *17*, 506-510.
- [69] E. H. Abbott, F. Schoenewolf Jr., T. Backstrom, *J. Coord. Chem.* **1973**, *3*, 255-258.
- [70] K. Hino, Y. Saito, M. Benard, *Acta Crystallogr. B* **1981**, *37*, 2164.
- [71] M. H. Chisholm, K. S. Kramer, J. D. Martin, J. C. Huffman, E. B. Lobkovsky, W. E. Streib, *Inorg. Chem.* **1992**, *31*, 4469-4474.
- [72] T. D. Atkinson, H. Fjellvag, A. Kjekshus, *J. Solid State Chem.* **2004**, *177*, 4351-4358.
- [73] T. Steiner, *Angew. Chem.* **2002**, *114*, 50-80.
- [74] I. G. Dance, H. C. Freeman, *Inorg. Chem.* **1965**, *4*, 1555-1561.
- [75] B. Morosin, A. Narath, *J. Chem. Phys.* **1964**, *40*, 1958-1967.
- [76] K. Neuschulz, M. Penning, L. Groß, T. Klüner, M. S. Wickleder, *Dalton Trans.* **2012**, *41*, 4685-4691.
- [77] Diplomarbeit von Kai Neuschulz 18.02.2010, Carl-von-Ossietzky-Universität Oldenburg.
- [78] K. Munz, I. D. Brown, *J. Solid State Chem.* **1995**, *115*, 395-406.
- [79] U. Öpik, M. H. L. Pryce, *Proc. R. Soc. Lond. Ser. A* **1957**, *238*, 425-447.
- [80] R. G. Pearson, *J. Am. Chem. Soc.* **1969**, *91*, 4947-4955.
- [81] R. G. Pearson, *THEOCHEM* **1983**, *103*, 25-34.
- [82] E. M. Shustorovich, M. A. Porai-Koshits, Y. A. Buslaev, *Coord. Chem. Rev.* **1975**, *17*, 1-98.

- [83] B. J. Coe, S. J. Glenwright, *Coord. Chem. Rev.* **2000**, *203*, 5-80.
- [84] S. P. Gejji, K. Hermansson, J. Lindgren, *J. Phys. Chem.* **1993**, *97*, 3712-3715.
- [85] R. E. Newnham, Y. M. de Haan, *Z. Kristallogr. Kristallgeom. Kristallphys. Kristallchem.* **1962**, *117*, 235-237.
- [86] D. B. Rogers, R. D. Shannon, A. W. Sleight, J. L. Gillson, *Inorg. Chem.* **1969**, *8*, 841-849.
- [87] L. W. Finger, R. M. Hazen, *J. Appl. Phys.* **1978**, *49*, 5823-5826.
- [88] Bachelorarbeit von Lynn Groß, 25.3.2011, Carl-von-Ossietzky-Universität Oldenburg.
- [89] B. M. Gatehouse, P. Leverett, *J. Chem. Soc. A* **1969**, 849-854.
- [90] G. Linti, A. Seifert, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2008**, *634*, 1312-1320.
- [91] A. Molla-Abbassi, L. Eriksson, J. Mink, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* 2002, *23*, 4357-4364.
- [92] C. Logemann, M. S. Wickleder, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2010**, *636*, *11*, 2075.
- [93] I. M. Steele, J. J. Pluth, *J. Electrochem. Soc.* **1998**, *2*, 528-533.
- [94] R. J. Hill, *Acta Crystallogr., Sect. C: Cryst. Struct. Commun.* **1985**, *41*, 1281-1284.
- [95] P. E. Lippens *Phys. Rev. B* **1999**, *60*, 4576.
- [96] D. C. Adams, T. Birchall, R. Faggiani, R. J. Gillespie, J. E. Vekris, *Can. J. Chem.* **1991**, *69*, 2122.

VII. Danksagung

Es sei an dieser Stelle all jenen gedankt, die diese Doktorarbeit erst möglich gemacht und mich während der Anfertigung rege unterstützt haben.

Als Erstes sei mein Doktorvater *Herr Prof. Dr. Mathias S. Wickleder* genannt, dem mein herzlicher und aufrichtiger Dank für die Bereitstellung des interessanten Themas und die hervorragende Betreuung gilt.

Besonders möchte ich auch *Herrn Prof. Dr. Rüdiger Beckhaus* für die freundliche Übernahme des Korreferats danken.

Herrn Prof. Dr. Thorsten Klüner danke ich für die freundliche Übernahme des Amtes des Drittprüfers sowie der Unterstützung meiner Ergebnisse durch quantenmechanischen Rechnungen.

Allen aktiven und ehemaligen Mitgliedern der Arbeitsgruppen *Beckhaus* und *Müller* für die gute Zusammenarbeit und netten Gesprächsrunden.

Meinen lieben Arbeitskollegen danke ich für die gute Arbeitsatmosphäre, die vielen amüsanten Stunden und der entgegengebrachten Hilfsbereitschaft. Auch den ehemaligen Mitgliedern *Dr. Mareike Ahlers*, *Dr. Svetlana Schander*, *Dr. Stefan Schwarzer*, *Dr. Ulf Betke*, *Dr. Katja Rieß* und *Dr. Andrea Mietrach* danke ich für ihre freundliche Aufnahme in den Arbeitskreis und das sehr nette Arbeitsklima.

Insbesondere sei *Dr. Ulf Betke* für die unermüdliche Unterstützung bei kristallographischen und chemischen Problemstellungen erwähnt.

Dr. Katja Rieß, *Dr. Mareike Ahlers*, *Christina Zitzer* und *Jörn Bruns* für die Durchführung von DTA-Messungen.

Dr. Christian Logemann, *Dr. Steffen Gagelmann* und *Marit Gudenschwager* für die Durchführung von pulverdiffraktometrischen Messungen.

Weiterhin möchte ich *Herrn Wolfgang Saak*, *Dr. Ulf Betke* und *Dr. Marc Schmidtmann* für die zahlreichen Messungen am Einkristalldiffraktometer danken.

Dr. Miriam Penning, *Wilke Dononelli*, *Lynn Groß*, *Jan Warfsmann* und *Mona Struckmann* sei gedankt für ihren Arbeitseifer und ihren erzielten Ergebnissen während ihrer Bachelor- und Forschungsarbeitszeit.

Des Weiteren möchte ich dem Arbeitskreis von *Prof. Dr. C. Wickleder* für die zahlreichen IR- und Raman-Messungen, insbesondere *Dr. Matthias Adlung* danken.

Ein weiterer Dank geht an *Dr. Matthias Eul*, *Dr. Christian Schwickert* und *Oliver Niehaus* aus dem Arbeitskreis von *Prof. Dr. Rainer Pöttgen* für die magnetischen Messungen sowie *Dr. Florian Winter* und *Birgit Gerke* für die Messungen von Mößbauer-Spektren.

Maria Ahrnsen danke ich für die stete Zusammenarbeit während der Praktika.

Unseren Auszubildenden zum Chemielaboranten, sowie den ehemaligen, *Dennis Lorenz*, *Patrik Mösgen*, *Kevin König* und *Michael Bruns* sei ebenfalls gedankt für die praktische Unterstützung.

Des Weiteren danke ich *Vanessa Zimmermann* und *Dr. Christian Logemann* für das Durchsehen der Arbeit sowie *Petra Rösner* für die vielen netten Gespräche und dem Erledigen der Verwaltungsangelegenheiten. Ein besonderer Dank geht an *Dr. Christian Logemann* für die viele technische Unterstützung während meiner Promotion.

Nicht zuletzt bedanke ich mich bei *meiner Familie*, insbesondere meinen lieben Eltern und Großeltern für die vielfältige Unterstützung während meines gesamten Studiums. Außerdem bedanke ich mich bei meiner besten Freundin *Katja Bittner* für ihre bedingungslose Freundschaft und den vielen lustigen Reisen.

VIII. Erklärung

Hiermit versichere ich, dass die von mir vorgelegte Dissertation selbständig verfasst, die benutzten Quellen und Hilfsmittel vollständig angegeben und die Stellen der Arbeit, einschließlich Tabellen, Daten und Abbildungen, die anderen Werken im Wortlaut oder dem Sinn nach entnommen sind, in jedem Einzelfall als Entlehnung kenntlich gemacht wurden. Aus dieser Dissertation sind die auf den folgenden Seiten genannten Veröffentlichungen hervorgegangen. Die Dissertation hat weder zu teilen noch in Gänze einer anderen wissenschaftlichen Hochschule zur Begutachtung in einem Promotionsverfahren vorgelegen.

Kai Neuschulz, Oldenburg 25. Februar 2015

Aus der vorliegenden Arbeit sind folgende Veröffentlichungen und Tagungsbeträge hervorgegangen:

Veröffentlichungen:

K. Neuschulz, M. S. Wickleder, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2010**, 636, 11, 2073.

U. Betke, K. Neuschulz, M. S. Wickleder, *Chem. Eur. J.* **2011**, 17, 45, 12784-12801.

K. Neuschulz, M. Penning, L. Groß, T. Klüner, M. S. Wickleder, *Dalton Trans.* **2012**, 41, 4685-4691.

K. Neuschulz, M. S. Wickleder, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2012**, 1592.

Tagungsbeträge:

Titel des Posterbeitrags: „Triflat-koordinierte [Mo-Mo]-Hanteln“ - 15. Vortragstagung der GDCh-Fachgruppe Festkörperchemie und Materialforschung, Berlin, 20. - 22.09.2010

Titel des Posterbeitrags: „Frameworking with methanesulfonates: The three thallium examples $\text{Tl}(\text{CH}_3\text{SO}_3)_3$, $\text{TlCl}_2(\text{CH}_3\text{SO}_3)$ and $\text{TlBr}_2(\text{CH}_3\text{SO}_3)$ “ - First EuCheMS Inorganic Chemistry Conference, Manchester, 11. - 14.04.2011

Titel des Posterbeitrags: „ $(\text{VO})_3(\text{SO}_4)_4$, a mixed valent vanadium sulfate“ - 16. Vortragstagung der GDCh-Fachgruppe Festkörperchemie und Materialforschung, Darmstadt, 17. - 19.09.2012

Titel des Posterbeitrags: „Anhydrous triflates and methanesulfonates, a preparative challenge - Selected tin and lead examples“ - Second EuCheMS Inorganic Chemistry Conference, Jerusalem, 07. - 11.07.2013 und AGICHEM 2014, 9th International Conference on Inorganic Chemistry, Edinburgh, 30.07.-01.08.2014

IX. Lebenslauf

Lebenslauf

Name: Kai Neuschulz

Geburtsdatum: 28.06.1983

Geburtsort: Salzwedel

Anschrift: Ammerländer Heerstr. 393b
26129 Oldenburg(Oldb)

Internetadresse: kai.neuschulz@uni-oldenburg.de

Eltern: Gerd Neuschulz, Frührentner
Iris Neuschulz, geb. Rothe, Verkäuferin

Familienstand: ledig

Schulbildung:

1990-1994	Grundschule Diesdorf
1994-1997	Käthe-Kollwitz-Gymnasium/ Außenstelle Dähre
1997-2003	Käthe-Kollwitz-Gymnasium/ Salzwedel
2003	Beendigung des Gymnasiums mit dem Abitur
2003-2004	Zivildienst in der Seepark-Klinik Bad Bodenteich

Akademische Laufbahn:

10/2004	Beginn des Studiums mit dem Fach Diplom Chemie an der Carl von Ossietzky Universität Oldenburg
02/2010	Abschluss des Chemiestudiums mit dem Diplom in der Fachrichtung Anorganische Chemie Thema der Diplomarbeit: <i>Sulfate und Sulfatderivate des Molybdäns und ihre Eigenschaften</i>
seit 04/2010	Beginn der Promotion in der Fachrichtung Anorganische Chemie (Abschluss voraussichtlich im März 2015)