

Polymere Metallcyanide als Vorstufen für
intermetallische Phasen und Mischoxide

DISSERTATION

zur Erlangung des Doktorgrades
des Fachbereiches Chemie
der Universität Hamburg

vorgelegt von

Marcus Rehbein

aus Hamburg

Hamburg 2001

Die vorliegende Arbeit wurde in der Zeit von Dezember 1997 bis Juli 2001 am Institut für Anorganische und Angewandte Chemie der Universität Hamburg unter der Leitung von Herrn Prof. Dr. R.D. Fischer angefertigt.

1. Gutachter: Prof. Dr. R.D. Fischer

2. Gutachter: Prof. Dr. M. Epple

Tag der letzten mündlichen Prüfung: 27.09.2001

Meinem Doktorvater, Herrn Prof. Dr. R.D. Fischer, danke ich für die Überlassung des Themas und für den beratenden Beistand bei Fragen jeglicher Art.

Mein besonderer Dank gilt Herrn Prof. Dr. M. Epple, Ruhr-Universität Bochum, für den beratenden Beistand und die Hilfe bei der Auswertung der EXAFS-Messungen.

Danken möchte ich Frau Katrin Rechter, Frau Sabine Samba und meinem Schwerpunktpraktikanten Herrn Asif Karim für die Hilfe bei den präparativen Arbeiten.

Danken möchte ich auch den anderen Mitgliedern des Arbeitskreises Fischer, die durch Diskussionen und Anregungen einen Beitrag zum Zustandekommen dieser Arbeit geleistet haben. Besonders zu erwähnen sind Herr Rolf Eckhardt, Frau Hilka Hanika-Heidl, Frau Kathrin Schierwater, Herr Eyck-Michael Poll und Herr Marc Bollmann. Herrn Eric Siebel danke ich für die Hilfe bei der Patentrecherche und der CAS-Online-Recherche.

Herrn Bernd Hasse danke für die Hilfe bei den Rietveld-Berechnungen und Raumgruppenindizierungen.

Meiner Familie und meinen Freunden danke ich herzlich für die langjährige, in jeder Hinsicht wohlwollende Unterstützung. Hier möchte ich besonders meine Eltern und meine beste Freundin Frau Ina Burkschat erwähnen.

»Denke nicht an das, was wir zurücklassen«, sagte der Alchimist, als sie durch den Wüstensand ritten. »Alles ist in der Weltenseele eingraviert und wird für immer dort bleiben.«

»Die Menschen träumen mehr von der Rückkehr als von der Abreise«, meinte der Jüngling, der sich schon wieder an die Stille der Wüste gewöhnte.

»Wenn das, was du gefunden hast, echt ist, dann wird es nie vergehen. Und du kannst eines Tages zurückkehren. Wenn es jedoch nur ein Lichtmoment war, wie die Explosion eines Sternes, dann findest du beim Wiederkommen nichts mehr vor. Aber du hast eine Lichtexplosion erlebt, und das allein hat sich bereits gelohnt.«

aus: PAULO COELHO, Der Alchimist

Inhaltsverzeichnis

1	Einleitung	1
2	Beschreibung der eingesetzten Methoden	3
2.1	FT-IR-Spektroskopie	3
2.2	Rasterelektronenmikroskopie	4
2.3	Thermische Analyse	6
2.4	Röntgenbeugung	7
2.5	Rietveld-Analyse	9
2.6	EXAFS	9
2.7	(Electron-Impact-)Massenspektroskopie	12
2.8	NMR-Spektroskopie	13
3	Die Koordinationspolymere [(Me₃Sn)₄M^{II}(CN)₆]; M = Fe, Ru, Os	15
3.1	Tetrakis-(trimethylzinn)-hexacyanoferrat(II) [(Me ₃ Sn) ₄ Fe(CN) ₆]	15
3.1.1	Thermolyse an Luft	18
3.1.2	Thermolyse unter inerte und reduzierender Atmosphäre . . .	33
3.1.3	Thermolyse der Reaktionsprodukte unter inversen Reaktions- bedingungen	40
3.1.4	Zusammenfassung und Vergleich der Thermolyse an Luft und unter Argon sowie unter H ₂ /N ₂	47
3.2	Tetrakis-(trimethylzinn)-hexacyanoruthenat(II) [(Me ₃ Sn) ₄ Ru(CN) ₆] . .	52
3.2.1	Thermolyse an Luft	53
3.2.2	Thermolyse unter inerte bzw. reduzierender Atmosphäre . . .	57
3.2.3	Thermolyse der Reaktionsprodukte unter inversen Reaktions- bedingungen	62
3.2.4	Zusammenfassung und Vergleich der Thermolyse an Luft und unter reduzierender/inerte Atmosphäre	64
3.3	Tetrakis-(trimethylzinn)-hexacyanoosmat(II) [(Me ₃ Sn) ₄ Os(CN) ₆]	66
3.3.1	Thermolyse an Luft	66
3.3.2	Thermolyse unter H ₂ /N ₂	68

3.3.3	Zusammenfassung und Vergleich der Thermolyse an Luft und unter reduzierender/inerter Atmosphäre	73
3.4	Mischpolymer aus Eisen und Ruthenium	77
4	Die Koordinationspolymere	
	$[(\text{Me}_3\text{Sn})_3\text{M}^{\text{III}}(\text{CN})_6]$; M = Fe, Co, Rh, Ir	81
4.1	Tris-(trimethylzinn)-hexacyanoferrat(III) $[(\text{Me}_3\text{Sn})_3\text{Fe}(\text{CN})_6]$	81
4.1.1	Thermolyse an Luft	81
4.1.2	Thermolyse unter reduzierender/inerter Atmosphäre	87
4.1.3	Zusammenfassung und Vergleich der Thermolyse an Luft und unter reduzierender/inerter Atmosphäre	89
4.2	Tris-(trimethylzinn)-hexacyanocobaltat(III) $[(\text{Me}_3\text{Sn})_3\text{Co}(\text{CN})_6]$	92
4.2.1	Thermolyse an Luft	93
4.2.2	Thermolyse unter reduzierender/inerter Atmosphäre	95
4.2.3	Thermolyse der Reaktionsprodukte unter inversen Bedingungen	95
4.2.4	Zusammenfassung und Vergleich der Thermolyse an Luft und unter reduzierender/inerter Atmosphäre	100
4.3	Tris-(trimethylzinn)-hexacyanorhodat(III) $[(\text{Me}_3\text{Sn})_3\text{Rh}(\text{CN})_6]$	103
4.3.1	Thermolyse an Luft	103
4.3.2	Thermolyse unter reduzierender/inerter Atmosphäre	106
4.3.3	Thermolyse der Reaktionsprodukte unter inversen Bedingungen	109
4.3.4	Zusammenfassung und Vergleich der Thermolyse an Luft und unter reduzierender/inerter Atmosphäre	111
4.4	Tris-(trimethylzinn)-hexacyanoiridat(III) $[(\text{Me}_3\text{Sn})_3\text{Ir}(\text{CN})_6]$	115
4.4.1	Thermolyse an Luft	115
4.4.2	Thermolyse unter reduzierender/inerter Atmosphäre	119
4.4.3	Thermolyse der Reaktionsprodukte unter inversen Bedingungen	121
4.4.4	Zusammenfassung und Vergleich der Thermolyse an Luft und unter reduzierender/inerter Atmosphäre	125
4.5	Polymere mit verschiedenen M^{III} -Zentren	130
5	Die Koordinationspolymere $[(\text{Me}_3\text{Sn})_2\text{M}^{\text{II}}(\text{CN})_4]$; M = Ni, Pd, Pt	131
5.1	Bis(-trimethylzinn)-tetracyanonickolat(II) $[(\text{Me}_3\text{Sn})_2\text{Ni}(\text{CN})_4]$	131
5.1.1	Thermolyse an Luft	133
5.1.2	Thermolyse unter reduzierender/inerter Atmosphäre	135
5.1.3	Thermolyse der Reaktionsprodukte unter inversen Bedingungen	137
5.1.4	Zusammenfassung und Vergleich der Thermolyse an Luft und unter reduzierender/inerter Atmosphäre	137
5.2	Bis-(trimethylzinn)-tetracyanopalladat(II) $[(\text{Me}_3\text{Sn})_2\text{Pd}(\text{CN})_4]$	141
5.2.1	Thermolyse an Luft	141

5.2.2	Thermolyse unter reduzierender/inerter Atmosphäre	144
5.2.3	Thermolyse der Reaktionsprodukte unter inversen Reaktions- bedingungen	144
5.2.4	Zusammenfassung und Vergleich der Thermolyse an Luft und unter reduzierender/inerter Atmosphäre	146
5.3	Bis-(trimethylzinn)-tetracyanoplatinat(II) $[(\text{Me}_3\text{Sn})_2\text{Pt}(\text{CN})_4]$	150
5.3.1	Thermolyse an Luft	150
5.3.2	Thermolyse unter reduzierender/inerter Atmosphäre	151
5.3.3	Thermolyse der Reaktionsprodukte unter inversen Bedingungen	152
5.3.4	Zusammenfassung und Vergleich der Thermolyse an Luft und unter reduzierender/inerter Atmosphäre	152
6	Die Koordinationspolymere $[(\text{Et}_3\text{Sn})\text{Au}(\text{CN})_2]$ und $[(\text{Me}_3\text{Sn})_4\text{Mo}(\text{CN})_8]$	158
6.1	Triethylzinntetracyanoaurat(I) $[(\text{Et}_3\text{Sn})\text{Au}(\text{CN})_2]$	158
6.1.1	Thermolyse an Luft	158
6.1.2	Thermolyse unter reduzierender/inerter Atmosphäre	160
6.1.3	Thermolyse der Reaktionsprodukte unter inversen Reaktions- bedingungen	160
6.1.4	Zusammenfassung und Vergleich der Thermolyse an Luft und unter reduzierender/inerter Atmosphäre	164
6.2	Tetrakis-(trimethylzinn)-octacyanomolybdat(IV) $[(\text{Me}_3\text{Sn})_4\text{Mo}(\text{CN})_8]$.	166
6.2.1	Thermolyse an Luft	166
6.2.2	Thermolyse unter reduzierender/inerter Atmosphäre	168
6.2.3	Zusammenfassung und Vergleich der Thermolyse an Luft und unter reduzierender/inerter Atmosphäre	168
7	Thermolyse von CuCN	173
7.0.1	Thermolyse an Luft	173
7.0.2	Thermolyse unter reduzierender/inerter Atmosphäre	173
8	Experimenteller Teil	178
8.1	Allgemeine Arbeitstechniken	178
8.2	Analytische Methoden	178
8.3	Präparativer Teil	180
8.3.1	Darstellung des Tetrakaliumhexacyanoosmats	180
8.3.2	Darstellung des Trikaliumhexacyanorhodats	180
8.3.3	Darstellung des Trikaliumhexacyanoiridats	181
8.3.4	Darstellung des Tetrakaliumoctacyanomolybdats	182
8.3.5	Darstellung der Koordinationspolymere	182

8.4 Entsorgung	186
8.5 Gefahrenhinweise	187
9 Zusammenfassung	188
10 Summary	190
A Rechnungen	192
A.1 Reaktionsenthalpien	192
A.1.1 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3(\text{s}) + 3 \text{H}_2(\text{g}) \rightarrow 2 \text{Fe}(\text{s}) + 3 \text{H}_2\text{O}(\text{g})$	192
A.1.2 $\text{SnO}_2(\text{s}) + 2 \text{H}_2(\text{g}) \rightarrow \text{Sn}(\text{s}) + 2 \text{H}_2\text{O}(\text{g})$	195
A.1.3 $\text{SnO}_2(\text{s}) + \text{H}_2(\text{g}) \rightarrow \text{SnO}(\text{s}) + \text{H}_2\text{O}(\text{g})$	197
B Liste der Veröffentlichungen	199
B.1 Zeitschriften	199
B.2 Poster	199
B.3 Vorträge	200

1 Einleitung

Metalllegierungen und Metalloxide finden vielfältige Anwendung, u.a. in der Katalyse- und Halbleiterforschung.¹⁻⁷ Hier sind besonders Edelmetall-Legierungen und -oxide von hohem Interesse: So werden Ruthenium auf oxidischen Trägermaterialien und Rhodiumoxid mit großem Erfolg in der Ammoniak-Synthese eingesetzt,^{8,9} und Ruthenium-Zinn-Verbindungen finden Einsatz als Katalysatoren für die bevorzugte Hydrolyse von C=O-Gruppen gegenüber C=C-Bindungen oder – bei anderer Zusammensetzung – für die gegenteilige Bevorzugung.¹⁰⁻²³ Auch als Anode bzw. Kathode in Batterien können Mischungen aus Edelmetalloxiden und Legierungen richtungsweisende Verwendung finden.²⁴⁻²⁶ Andere Legierungen werden für Permanentmagnete verwendet oder zeichnen sich durch hohe Korrosionsbeständigkeit aus.

In den erstmals von Uson und Mitarbeitern²⁷ und später von Fischer und Mitarbeitern untersuchten *super*-Berliner-Blau-Derivaten der Zusammensetzung $[(R_3Sn)_xM(CN)_y]$ (mit R=Alkyl, Phenyl; M=Fe, Ru, Os, Co, Ir, Rh, Ni, Pd, Pt, Au, W, Mo, Zn, Cd, Mn, Cr, Cu, Ag) liegen die beiden Metalle in einer atomaren Mischung vor. Die *super*-Berliner-Blau-Derivate leiten sich vom 1704 von Diesbach entdeckten Berliner-Blau her, indem in dessen M-C \equiv N-M'-Brücke ein „Spacer“, in diesem Falle formal R₃SnCN eingebaut wird, so dass eine längere M-C \equiv N-R₃Sn-N \equiv C-M-Brücke entsteht. Diese alternierende Anordnung der Metalle führt zu der Überlegung, dass die kontrollierte Thermolyse dieser Polymere unter oxidativen Bedingungen zu Mischoxiden bzw. Edelmetallen auf Zinndioxid und unter reduktiven/inerten Bedingungen zu intermetallischen Phasen führen könnte, zumal u.a. von Cyanid bekannt ist, dass es als Dicyan eine gute Abgangsgruppe darstellt. Unter milden Bedingungen lassen sich eventuell intermediär nanokristalline Teilchen darstellen.

Besonders Edelmetalle sind mit unedleren Metallen nicht oder nur mit sehr hohem Aufwand legierbar.^{28,29} Die in den *super*-Berliner-Blau-Verbindungen vorliegende innige „Vermischung“ der Metalle legt die Hoffnung nahe, dass durch die gezielte Darstellung von Polymeren mit einem ausgewählten Verhältnis von Edelmetallen zu unedlen Metallen und die folgende Thermolyse dieser Polymere zu neuen Legierungen führt. Auch die Möglichkeit, mehr als ein Metall neben Zinn in das Polymer einzubauen, öffnet vielfältige Möglichkeiten.

Erste Untersuchungen bezüglich der Stabilität der festen *super*-Berliner-Blau-Derivate bescheinigten den meisten Polymeren eine hohe thermische Stabilität, Untersuchungen über den Zersetzungsmechanismus oder die Zersetzungsprodukte lagen jedoch keine vor. Aufgrund der hohen Stabilität der Polymere gegenüber

Säuren und organischen Lösungsmitteln und der Tatsache, dass die Polymere durch Basen wieder in die Ausgangskomponenten zerlegt werden, stellt sich die Frage, ob die Polymere auch bei thermischer Behandlung in die Ausgangskomponenten zerfallen, und anschließend die Thermolyse dieser Ausgangskomponenten stattfindet oder ob der Mechanismus ein anderer ist.

Im Rahmen dieser Arbeit wurden verschiedene *super*-Berliner-Blau-Derivate synthetisiert und die Produkte der Thermolyse bei verschiedenen Reaktionsgasen untersucht. Hierbei wurde auch der Zersetzungsmechanismus untersucht, um die Darstellung bestimmter intermetallischer Phasen oder Mischoxide zu steuern.

Zunächst werden die für die Thermolyse und für die Charakterisierung der Edukte und Produkte verwendeten Methoden kurz beschrieben. Es folgt eine Untersuchung der Thermolyse verschiedener polymerer Metallcyanide unter verschiedenen Reaktionsgasen mit dem Versuch einer Deutung des Thermolysemechanismus. Die Reaktionszwischen- und -endprodukte werden im einzelnen beschrieben und charakterisiert.

2 Beschreibung der eingesetzten Methoden

2.1 FT-IR-Spektroskopie

Die Fourier-Transformations-Infrarot-Spektroskopie macht sich die Energieabsorption durch Schwingungsanregung zu Nutze.³⁰ Infrarotaktiv sind nur Rotationen und Schwingungen von Molekülen, die entweder ein permanentes Dipolmoment besitzen oder bei denen sich während der Rotations- bzw. Schwingungsvorgänge das Dipolmoment ändert. Eine Energieabsorption tritt dann ein, wenn die Lichtfrequenz mit der Energie, die zur Anregung einer Schwingung nötig ist, übereinstimmt. Man unterscheidet u.a. Valenz- und Deformationsschwingungen. Bei den Valenzschwingungen ändern sich die Bindungslängen im Molekül, bei den Deformationsschwingungen ändern sich die Bindungswinkel, während die Bindungsabstände annähernd konstant bleiben.

Zur Messung wird die zu untersuchende Substanz entweder mit KBr zu einer Tablette verpresst oder zwischen zwei NaCl-Einkristallen (ggf. mit Nujol als Lösungsmittel) aufgetragen und dann in das IR-Gerät verbracht. Nun wird die Probe mit infrarotem Licht variierender Wellenlänge durchstrahlt und die Intensität des nicht absorbierten Lichtes gemessen. Die so gefundene Absorption wird gegen die Wellenzahl aufgetragen.

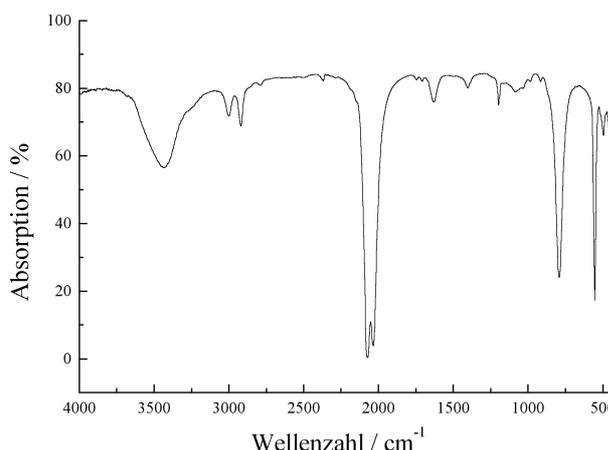


Abb. 2.1: Ein Beispiel für ein IR-Spektrum. Gezeigt ist das IR von Tetra-kis-trimethylzinnhexacyanoferrat.

Ein Beispiel für ein IR-Spektrum ist in Abbildung 2.1 dargestellt. Anhand der Wellenzahl, bei der die Absorption stattfindet, kann man bestimmen, um welche funktionelle Gruppe es sich handelt. Oberhalb von 1500 cm^{-1} befinden sich Absorptionsbanden, die einzelnen funktionellen Gruppen zugeordnet werden können, während der Bereich unterhalb 1500 cm^{-1} als ‚Fingerprint‘-Bereich bezeichnet wird. Hier werden häufig Banden beobachtet, die aus Ober- und Kombinationsschwingungen entstehen.

2.2 Rasterelektronenmikroskopie

Ein Rasterelektronenmikroskop (REM) besitzt ein höheres Auflösungsvermögen als ein Lichtmikroskop (bis zu 3 nm gegenüber 200 nm maximale Auflösung).³¹ Da der Elektronenstrahl die Probe nicht durchstrahlen muss, um ein Bild zu erzeugen, dürfen die Proben eine grössere räumliche Ausdehnung besitzen. Da bei der Elektronenmikroskopie Elektronen anstelle von (sichtbarem) Licht zur Abbildung der Information verwendet werden, sind alle Bilder schwarzweiß. Die Elektronen werden in der Regel durch einen glühenden Wolfram-Faden erzeugt. Dabei werden die von dem Draht emittierten Elektronen von einer Loch-Anode angezogen und beschleunigt. Viele der Elektronen gelangen durch das Loch in der Anode hindurch und bilden den Elektronenstrahl. Dieser wird durch elektromagnetische Linsen gebündelt und fokussiert. Der Aufbau eines REM ist in Abbildung 2.2 skizziert.

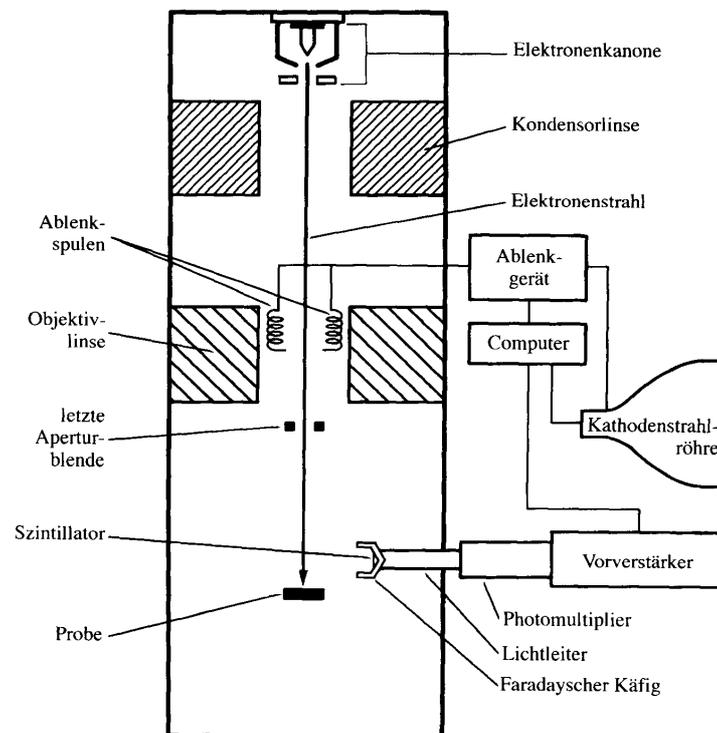


Abb. 2.2: Schematischer Aufbau eines Rasterelektronenmikroskopes.

Da in einer Gasphase kein Elektronenstrahl erzeugt werden und derselbe nicht aufrechterhalten werden kann, da eine ständige Kollision der Elektronen mit den Atomen der Gasphase nicht zu vermeiden wäre, ist für den Betrieb eines Elektronenmikroskopes ein hohes Vakuum erforderlich. Des Weiteren würden durch eine Sauerstoffatmosphäre der Glühfaden zerstört und die präparierte Probenoberfläche durch die entstehenden Oxide verunreinigt, was die Schärfe der Darstellung verringern würde.

Der fokussierte Elektronenstrahl wird in einem kontrollierten Muster über die Probe geführt. Trifft der Elektronenstrahl auf die Probe, so treten verschiedene Wechselwirkungen auf, die zur Erzeugung sogenannter Sekundärelektronen führen. Je nach Beschaffenheit der Probe und der Oberfläche entstehen unterschiedlich viele Sekundärelektronen, die die Probe verlassen können (vgl. Abb. 2.3). Jene Sekundärelektronen, die die Probe verlassen, werden detektiert und verstärkt. Aus den detektierten Sekundärelektronen wird ein Bild zusammengesetzt. Werden viele bzw. wenige Elektronen detektiert, so erscheint der betrachtete Bereich heller bzw. dunkler. Auf diese Weise erhält man ein Bild der Oberflächenbeschaffenheit.

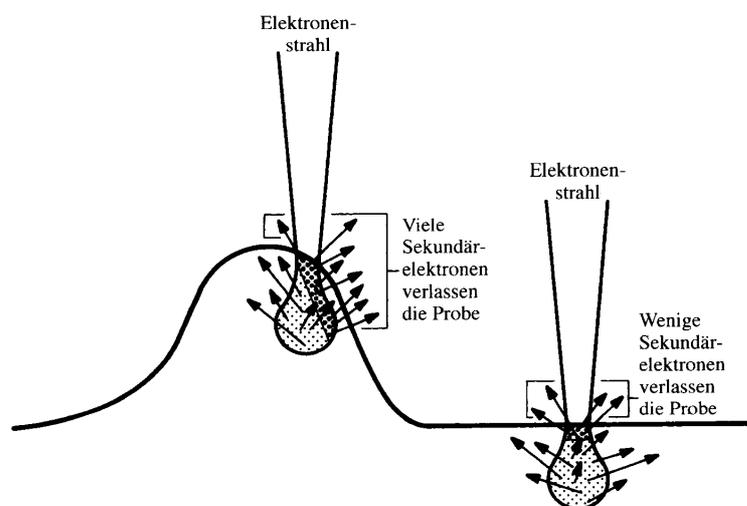


Abb. 2.3: Entstehung der Sekundärelektronen.

Bei der Erzeugung des Elektronenstrahles an der Ringanode und bei der Fokussierung desselben können Sekundärelektronen entstehen und diese oder einzelne Elektronen des Elektronenstrahles in den Detektor gelangen. Hierdurch entsteht ein Hintergrundrauschen. Um das Signal/Rauschverhältnis zu verbessern, wird die Probe mehrfach abgetastet, um ein Bild zu erzeugen.

Da nur elektrisch leitende Proben Sekundärelektronen erzeugen, muss die Probe entsprechend präpariert werden. Nichtleitende Proben werden daher in der Regel mit einer 10 bis 30 nm dicken Goldschicht überzogen.

Besitzt der Elektronenstrahl genügend hohe Energie, um ein Elektron aus einem Atom der Probe herauszulösen (dieses sind dann die Sekundärelektronen), so entsteht durch das Auffüllen der Lücke zusätzlich Röntgenstrahlung. Die Energie dieser Röntgenstrahlung kann gemessen werden und erlaubt Rückschlüsse auf die Zusammensetzung des betrachteten Probenausschnittes. Diese Methode wird EDS bzw. EDX, Energiedispersive Röntgenspektroskopie, genannt. Die untere Nachweisgrenze dieser Methode liegt bei vielen Geräten bei der Ordnungszahl 11 (Natrium).

2.3 Thermische Analyse

Die Thermische Analyse umfasst eine Reihe von Meßmethoden, bei denen physikalische und chemische Eigenschaften einer Substanz, eines Substanzgemisches und/oder eines Reaktionsgemisches als Funktion der Temperatur oder Zeit gemessen werden, wobei die Probe einem geregelten Temperaturprogramm unterworfen wird. Dabei können Aufheizung und Abkühlung (dynamisch) oder isotherme Phasen oder beliebige Kombinationen daraus programmiert werden.³²

Die in dieser Arbeit verwendeten Methoden der Thermischen Analyse sind die Thermogravimetrie (TG) und die Differenz-Thermoanalyse (DTA).³³⁻³⁵

Bei der TG wird die Änderung der Masse einer Probe während eines Temperaturprogrammes gemessen. Hierzu werden einige Milligramm der zu untersuchenden Probe in einen chemisch und thermisch inerten Tiegel aus Aluminiumoxid gegeben, welcher auf einer Waage angebracht ist. Der Probenraum kann mit unterschiedlichen reaktiven oder inerten Atmosphären gefüllt werden. Nun wird die Temperatur im Probenraum gemäß dem Temperaturprogramm geregelt und die dabei auftretende Massenänderung durch Reaktion der Probe mit dem Atmosphärgas oder durch Reaktion in der Probe selbst gemessen. Der schematische Aufbau einer TG ist in Abbildung 2.4 dargestellt.

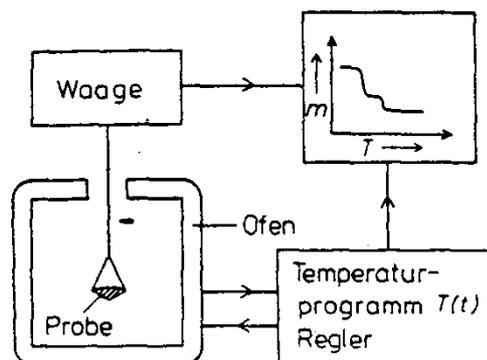


Abb. 2.4: Schematischer Aufbau einer TG.

Die DTA beruht auf der Messung der Temperaturdifferenz zwischen der Probe und einer thermochemisch inerten Vergleichsprobe im Verlauf eines Temperaturprogrammes. Mit dieser Methode ist es möglich festzustellen, ob die bei dieser Temperatur ablaufende Reaktion exotherm oder endotherm ist. Die Proben müssen hierzu möglichst symmetrisch im Ofen platziert werden und die Temperatur von Probe und Referenzprobe muss direkt in den Proben oder in der Nähe der Proben gemessen werden (Abb. 2.5).

Im thermischen Gleichgewicht haben Ofen, Probe und Referenzprobe die gleiche Temperatur. Wird der Ofen mit einer konstanten Geschwindigkeit aufgeheizt, so haben

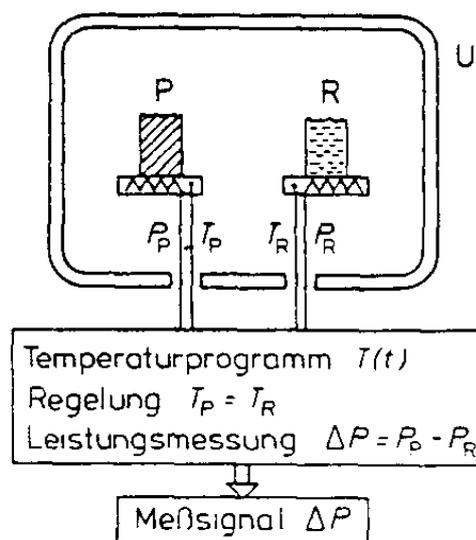


Abb. 2.5: Schematischer Aufbau einer DTA.

Probe und Referenzprobe anfangs aufgrund ihrer unterschiedlichen chemischen Zusammensetzung und Masse verschiedene Temperaturen. Nach einiger Zeit stellt sich eine konstante Temperaturdifferenz ein. Solche Einschwingvorgänge treten auch bei jedem Wechsel der Aufheizgeschwindigkeit auf. Tritt in der Probe ein thermisches Ereignis ein (z.B. durch Phasenumwandlung, exotherme oder endotherme Reaktionen, Schmelzen o.ä.), so führt dies dazu, dass die Temperatur der Probe höher (exotherme Ereignisse) oder tiefer (endotherme Ereignisse) als die der Referenz-Probe wird.

Beide Verfahren können kombiniert werden, wodurch eine exakte Zuordnung der DTA-Signale zu eventuell gleichzeitig auftretenden Massenänderungen möglich ist.

2.4 Röntgenbeugung

Im Fall der Röntgenbeugung werden Röntgenstrahlen erzeugt, die an der Probe gebeugt werden, und der Beugungswinkel wird gemessen.³⁶⁻³⁸ Der Beugungswinkel ist abhängig von der Zusammensetzung der Probe, da die Beugung an der Elektronenhülle stattfindet. Hierzu ist in erster Linie die Anordnung der Atome zueinander und erst in zweiter Linie die Art der Atome relevant. Im Gegensatz zu sichtbarem Licht werden die Röntgenstrahlen bei gegebener Wellenlänge λ nur bei bestimmten Beugungswinkeln Θ gebeugt, deren Größe von dem Netzebenenabstand d gemäß der Bragg'schen Gleichung

$$n \cdot \lambda = 2d \sin \Theta$$

abhängt (n = Ordnung des Reflexes).

Die Röntgenquanten werden in einer Röntgenröhre erzeugt. Die klassische Methode der Erzeugung von Röntgenstrahlen ist der Beschuss von Metallen mit beschleunigten Elektronen. Hierdurch werden Elektronen aus den inneren Schalen des Metalles herausgeschlagen, und beim Wiederauffüllen dieser Lücken aus höheren Schalen entsteht die Röntgenstrahlung. Eine Röntgenröhre ist in Abbildung 2.6 skizziert.

Treffen die Röntgenquanten auf die Probe, so werden sie besonders an den schweren Atomen der Probe gestreut. Die Stärke und Richtung der Streuung ist abhängig von der räumlichen Anordnung der Atome in der Probe. Hierbei kommt es zu Interferenz der Röntgenstrahlung und zu teilweiser Verstärkung bzw. Auslöschung der Strahlung, wodurch ein diskontinuierliches Beugungsbild entsteht. Die gestreuten

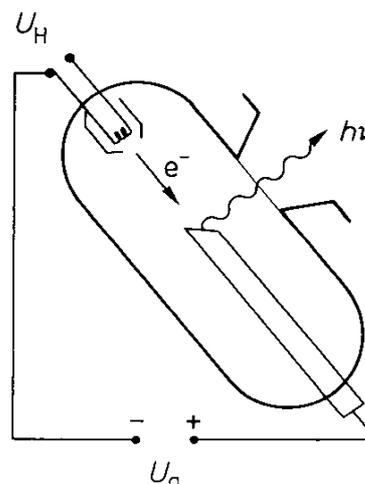


Abb. 2.6: Schematischer Aufbau einer Röntgenröhre

Röntgenquanten werden von einem Detektor in Abhängigkeit vom Beugungswinkel detektiert und verstärkt. Je mehr Röntgenquanten detektiert werden, desto stärker ist das Signal. Ein Beispiel ist in Abbildung 2.7 gegeben.

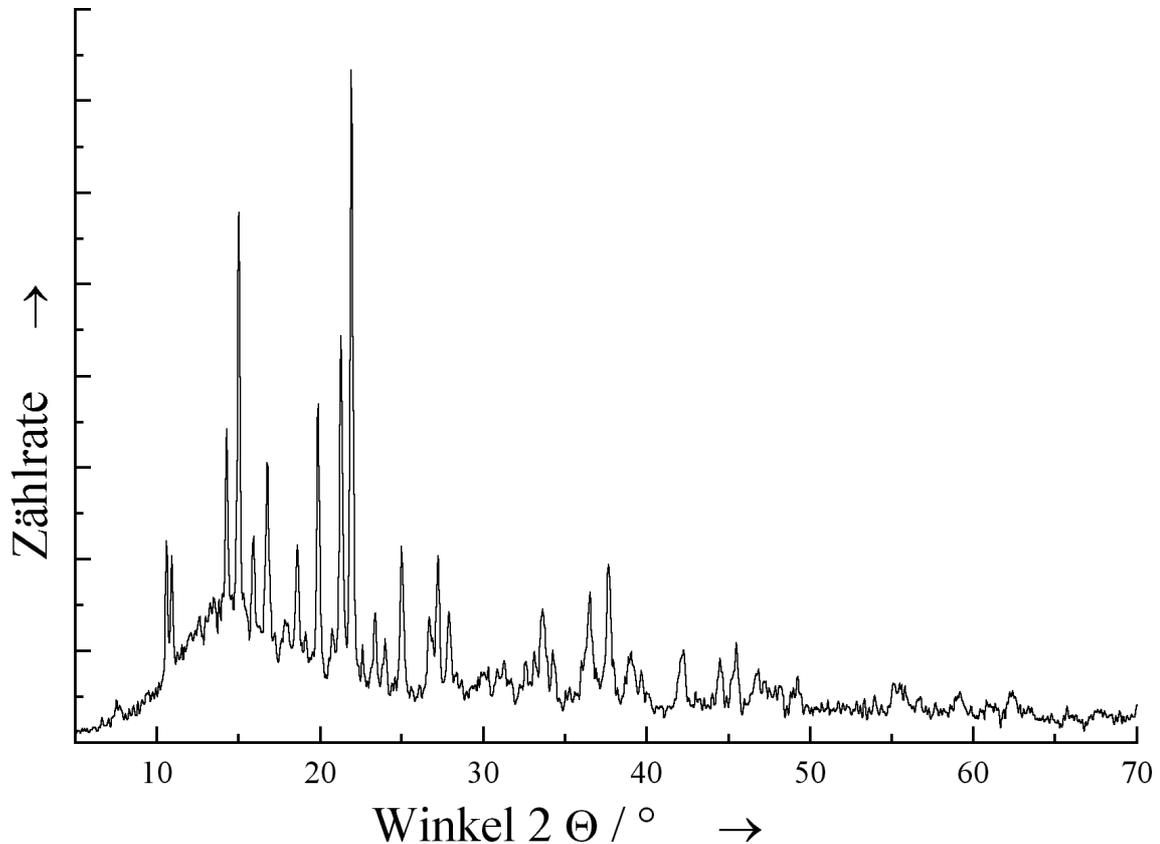


Abb. 2.7: Beispiel für ein Röntgenpulverdiffraktogramm (Tetrakstrimethylzinnhexacyanoferrat).

Durch die verwendeten Kristallpulver ist keine dreidimensionale Ordnung der Beugungsreflexe erkennbar. Da jede kristalline Struktur jedoch ihr eigenes charakteristisches Pulverdiffraktogramm aufweist, kann dieses im Sinne eines „finger-prints“ zum Vergleich der Strukturen verwendet werden. Die Lage und gegebenenfalls die Linienintensitäten können mit den Einträgen in den JCPDS-Powder-Diffraction-Files³⁹ verglichen werden.

Sollen Strukturen aus den Pulverdiffraktogrammen bestimmt werden, so ist es sinnvoll, die Beugung mit Synchrotron-Röntgenstrahlung durchzuführen (siehe auch Abschnitt „EXAFS“). Die Bestimmung von Strukturen aus den Pulverdiffraktogrammen erfolgt mit Hilfe von sogenannten Rietveld-Berechnungen (s. auch Abschnitt „Rietveld“). Der Vorteil der Verwendung von Synchrotron-Röntgenstrahlung liegt in der hohen Intensität und der exzellenten vertikalen Kollimation. Hierdurch ergeben sich eine hervorragende instrumentelle Auflösung und ein sehr gutes Signal/Rausch-Verhältnis.

2.5 Rietveld-Analyse

Bei der Messung der Röntgenbeugung an einem Einkristall erhält man ein dreidimensionales Beugungsbild, bei der Messung eines Pulverdiffraktogrammes ist das gesamte Beugungsbild von drei Dimensionen auf eine Dimension projiziert.^{38,40} Die sich daraus ergebende Überlagerung von Reflexen erschwert die Strukturbestimmung. Die Rietveld-Analyse benötigt daher ein gutes Ausgangsmodell einer möglichen Struktur, das dann anhand des Röntgenpulverdiffraktogrammes verfeinert werden kann. Die Rietveld-Verfeinerung kann nur ausgeführt werden, wenn die Lage der Peaks im berechneten Modell und dem gemessenen Diffraktogramm sehr gut übereinstimmen. H.M. Rietveld hat eine Methode zur Analyse komplizierter Diffraktogramme entwickelt, bei der die Differenz zwischen dem beobachteten und dem berechneten Profil minimiert wird. Dieses Verfahren beruht auf der Annahme, dass die einzelnen, nicht aufgelösten Reflexe ein bestimmtes Profil haben und dass sich die berechnete Intensität an jedem Punkt des Diffraktogramms additiv aus den sich in diesem Punkt überlagernden Profil-Funktionen zusammensetzt. Es werden neben der Gitterkonstanten, die die Lage der Reflexe bestimmt, ein linearer Korrekturfaktor für die Nullpunktverschiebung des Detektors und drei Parameter für die Variation der Halbwertsbreite der Profil-Funktion benötigt.

Als erstes muss der Untergrund bestimmt werden. Besonders bei komplexen Diffraktogrammen, bei denen die Mehrzahl der Peaks nicht bis auf die Grundlinie aufgelöst ist, ist dies nicht einfach. Das führt dazu, dass der Untergrund während der Verfeinerung mehrfach neu bestimmt und abgezogen werden muss. Liegt dann ein gutes Strukturmodell vor, sind die Zell- und Profilparameter angegeben und der Untergrund bestimmt, so kann die Rietveld-Verfeinerung beginnen. Diese muss in der Regel bis zu mehrere hundert Male wiederholt werden, bis ein gutes Ergebnis vorliegt. Anfangs werden nur die Positionen der schweren Atome zur Verfeinerung freigegeben, später nur die leichten Atome. Im letzten Schritt werden alle Atome freigegeben.

2.6 EXAFS

Die mit EXAFS abgekürzte Methode (Extended X-ray Absorption Fine Structure) gehört zu den spektroskopischen Methoden.^{41,42} Wird z.B. im Synchrotron eine hoch beschleunigte Ladung (z.B. ein Elektron oder ein Positron) von ihrer linearen Bahn abgelenkt, so entsteht hochenergetische Röntgenstrahlung, die sogenannte „Synchrotronstrahlung“. Diese Synchrotronstrahlung kann unter anderem für EXAFS-Untersuchungen verwendet werden. Bei Synchrotronstrahlung handelt es sich um eine „weiße“ Strahlung, das heißt, dass sie ein kontinuierliches Energiespektrum besitzt. Um aus diesem Energiespektrum eine bestimmte Energie zu isolieren, wird

der Röntgenstrahl monochromatisiert. Dies erfolgt mit Hilfe von zwei Einkristallen, die aus dem „weißen“ Röntgenstrahl analog einem Prisma die gewünschte Energie isolieren. Der Versuchsaufbau ist in Abbildung 2.8 skizziert.

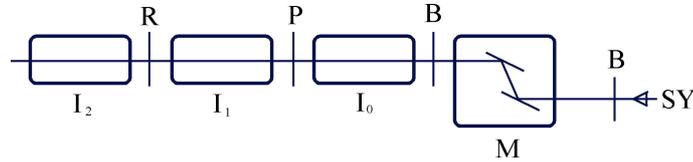
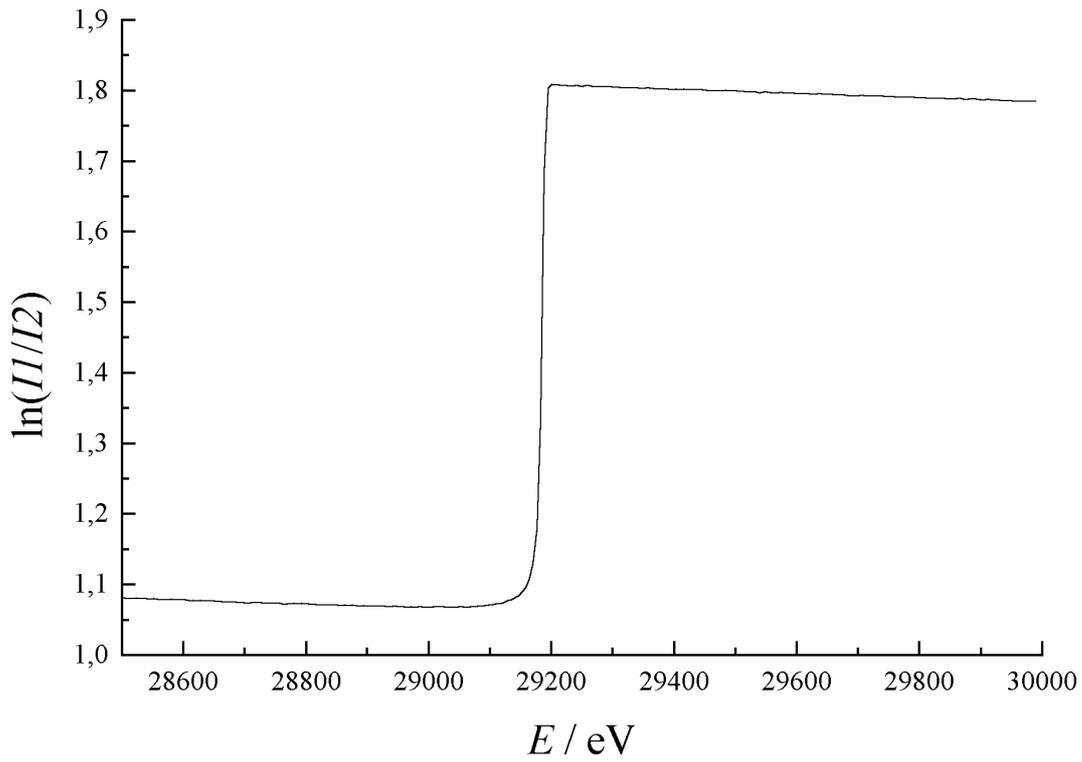


Abb. 2.8: Experimenteller Aufbau für eine Transmissions-Messung. Der Versuchsaufbau ist von rechts nach links skizziert. SY=Synchrotronstrahlung; B=Blende; M=Monochromator; I_0 , I_1 , I_2 =Ionisationskammern; P=Probe; R=Referenzprobe.

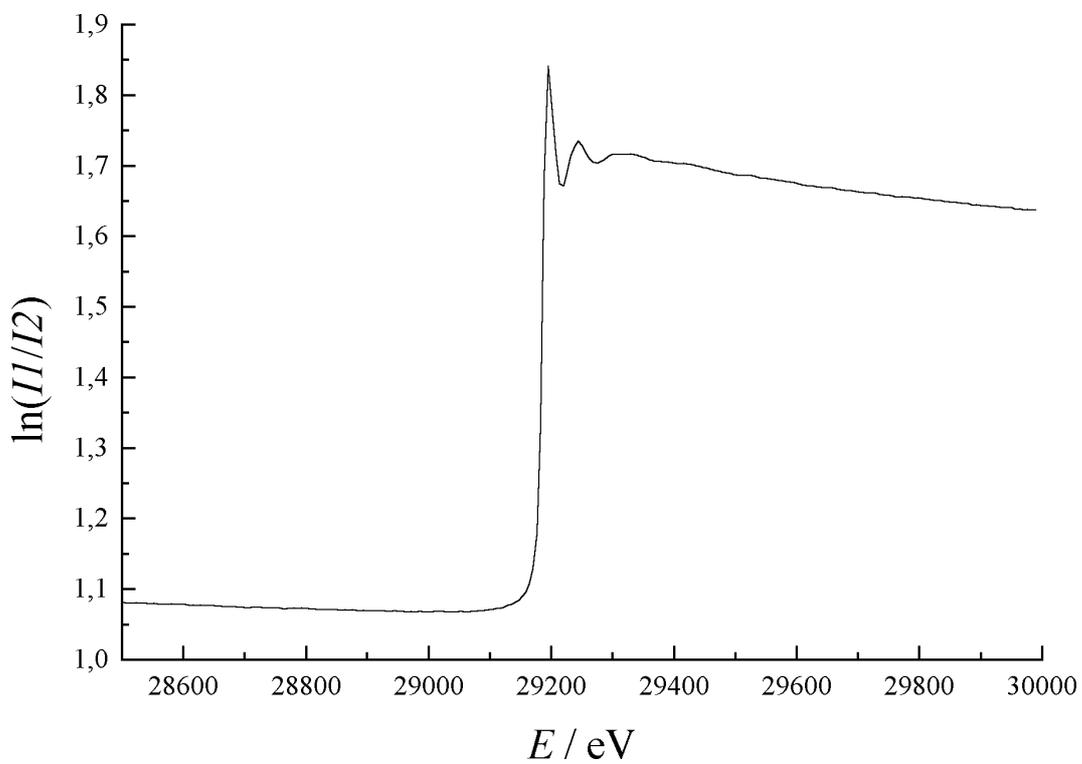
Trifft ein monochromatischer Röntgenstrahl auf Materie, so wird er beim Durchgang durch diese geschwächt. Mit zunehmender Energie E nimmt die Absorption des Röntgenstrahls ab, bis die Energie ausreicht, um ein Elektron aus einer inneren Schale herauszulösen. Bei dieser Energie steigt die Absorption abrupt an und fällt danach wieder kontinuierlich ab. Für ein isoliertes Atom gilt der in Abbildung 2.9(a) gezeigte Kurvenverlauf.

Befinden sich in der Umgebung des Absorberatoms andere Atome, so führt dies zu einer Oszillation des Kurvenverlaufs oberhalb der Absorptionskante (Abb. 2.9(b)). Bei der Absorption der Röntgenstrahlung wird ein sogenanntes Photoelektron frei, welches von den benachbarten Atomen zurückgestreut wird. Es tritt dabei Interferenz der gestreuten Photoelektronen mit den emittierten Photoelektronen ein.

Die Art der Streuung und damit der Oszillation des Kurvenverlaufs ist abhängig von der Art, der Anzahl und dem Abstand der benachbarten Atome. Hierbei spielt die wechselnde Entfernung der Absorber-Atome durch thermisches Schwingen eine Rolle. Die Berechnung dieses Vorgangs wird mittels des „Debye-Waller-Faktors“ (σ^2) einbezogen. Da die Energie, die nötig ist, um ein Elektron aus einer inneren Schale abzuspalten, vom Element abhängt, ist es möglich, elementspezifische Untersuchungen durchzuführen. Je nachdem, aus welcher Schale ein Elektron abgelöst wird, spricht man auch von einer K- oder L-Kante. Bei der EXAFS-Untersuchung wird der Bereich von 300 bis 1000 eV hinter der Absorptionskante ausgewertet. Zur theoretischen Beschreibung von EXAFS wird in der Regel nicht die Wellenlänge λ des Photoelektrons verwendet, sondern der Wellenvektor $k = \frac{2\pi}{\lambda_{\text{Elektron}}}$.⁴³ Der schwach abfallende Untergrund wird vom experimentell erhaltenen Absorptionsspektrum abgezogen. Die so erhaltene EXAFS-Funktion $\chi(k)$ ist mit den für die Umgebung des Absorberatoms charakteristischen Größen verknüpft:



(a)



(b)

Abb. 2.9: Absorptionskante einer EXAFS-Messung. (a) Absorptionskante eines isolierten Atoms. (b) Absorptionskante eines Atoms, umgeben von weiteren Atomen.

$$\chi(k) = \sum_j \frac{N_j}{kr_j^2} \cdot \overbrace{F_j(k)}^{\text{Rückstreu-}} \cdot \overbrace{e^{-2\sigma_j^2 k^2}}^{\text{Debye-Waller-}} \cdot \overbrace{e^{-\frac{2r_j}{\lambda_j(k)}}}^{\text{inelastische}} \cdot \overbrace{\sin[2kr_j + \varphi_{ij}(k)]}^{\text{Wellencharakter des e}^-}$$

wobei N_j die Anzahl der Nachbaratome und r_j der Abstand derselben zum Absorberatom sind. Da diese Funktion nicht anschaulich zu interpretieren ist, wird eine Fourier-Transformation von $\chi(k)$ vorgenommen, und es ergibt sich eine radiale Verteilungsfunktion $|F(r)|$, die Maxima an den Positionen der Rückstreu-Atome besitzt. Zur Auswertung der gemessenen EXAFS-Spektren werden diese mit berechneten Spektren verglichen. Dazu berechnet man ein Spektrum für ein Modell der untersuchten Verbindung und vergleicht dieses mit dem gemessenen Spektrum. Dies ist möglich, wenn man eine Vorstellung von der Zusammensetzung der Probe besitzt. Es werden zunächst nur die erste Schale, oder wenn nötig, die ersten beiden Schalen der umgebenden Atome berechnet. Da pro Schale mindestens drei Parameter hinzukommen (Abstand, Anzahl und Debye-Waller-Faktoren dieser Atome), steigt die Parameteranzahl bei der Anpassung mehrerer Schalen schnell an. Diese Parameter werden nach und nach zur Verfeinerung freigegeben und angepasst.

2.7 (Electron-Impact-)Massenspektroskopie

Das Prinzip der massenspektrometrischen Trennung beruht auf der räumlichen Trennung positiv geladener Sekundärteilchen im homogenen Magnetfeld. Hierzu wird die Probe im Hochvakuum langsam verdampft. Die verdampften Moleküle gelangen senkrecht auf einen Elektronenstrahl, durch den die neutralen Moleküle in positiv geladene Molekül-Ionen umgewandelt werden. Die großen Moleküle zerfallen hierbei zum Teil in kleinere Fragmente und können durch Addition andere Fragmente, Luft-sauerstoff oder Wasser aus der Umgebung aufnehmen. Die nicht ionisierten Teilchen werden durch die Hochvakuumpumpe aus dem Ionenquellenraum entfernt. Die in den Ionenquellen entstandenen Molekül-Ionen werden durch eine Beschleunigungsspannung beschleunigt und fokussiert. Die Geschwindigkeit der Fragmente hängt von der Ionenladung, der Beschleunigungsspannung und der Fragmentmasse ab. Die so beschleunigten Ionen werden im folgenden im Feld eines Elektromagneten aufgetrennt, wobei unter den Teilchen gleicher Ladung die leichteren stärker abgelenkt werden als die schwereren. Im Massenspektrum ist daher die Masse pro Ionenladung (m/z) gegen die relative Intensität aufgetragen.⁴⁴ Ein Beispiel für ein Massenspektrum ist in Abbildung 2.10 dargestellt.

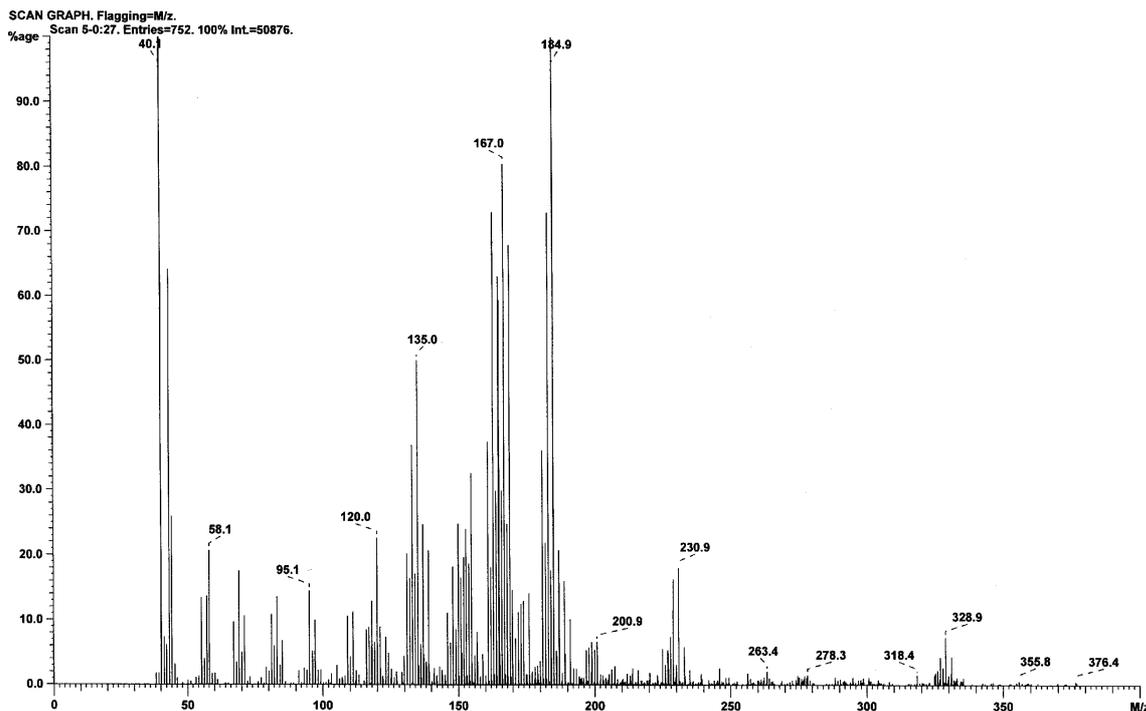


Abb. 2.10: Beispiel für ein Massenspektrum. Dargestellt ist das Massenspektrum von Trimethylzinncyanid. Aufgetragen ist die Masse pro Ionenladung (m/z) gegen die relative Intensität.

2.8 NMR-Spektroskopie

Die NMR-Spektroskopie (Nuclear Magnetic Resonance) beruht auf der Eigenschaft, dass ein Atomkern mit einem von Null verschiedenen Spin von $\geq \frac{1}{2}$ sich in einem homogenen Magnetfeld gequantelt ausrichtet.^{45,46} Durch das Einstrahlen von Energiequanten einer kernabhängigen, konstanten Resonanzfrequenz wird der Spinzustand des Kerns verändert. Die Resonanzfrequenz ist hierbei von der chemischen Umgebung des Kerns abhängig: Durch Wechselwirkung mit den Nachbaratomen ergibt sich eine sterische Abschirmung und es erfolgt eine Verschiebung des Signals zu höherem oder tieferem Feld. Werden keine Energiequanten mehr eingestrahlt, so kehrt der Spin des Kerns wieder in die Ausgangslage zurück. Hierbei wird die vom Kern aufgenommene Energie wieder abgegeben und gemessen.

Zur Erstellung eines NMR-Spektrums wird die gemessene Energie in Relation zu einem Standard gesetzt, und die Signallage wird dann als chemische Verschiebung δ des Kernes aufgetragen. Die chemische Verschiebung wird in ppm angegeben. NMR-Spektren werden in der Regel in Lösung aufgenommen. Für diese Arbeit waren ^{13}C - und ^{119}Sn -Festkörper-NMR-Spektren erforderlich. Um Festkörper-NMR-Spektren aufnehmen zu können, muss die Probe mit hoher Geschwindigkeit um eine Achse rotiert werden. Wird hierbei ein sogenannter „magischer Winkel“ von 54.7° zwischen der Rotationsachse und dem magnetischen Feld eingehalten, so entspricht das

Festkörperspektrum prinzipiell dem Lösungsspektrum, allerdings treten hier bei zu langsamer Rotation der Probe neben dem Hauptpeak noch Rotationsseitenbanden auf. Wird das gleiche Spektrum mit unterschiedlichen Rotationsgeschwindigkeiten gemessen, so verschieben sich die Rotationsseitenbanden. Durch Übereinanderlegen der beiden Spektren kann so der Hauptpeak identifiziert werden. Ein Beispiel für ein ^{13}C -Festkörper-NMR-Spektrum ist in Abbildung 2.11 dargestellt.

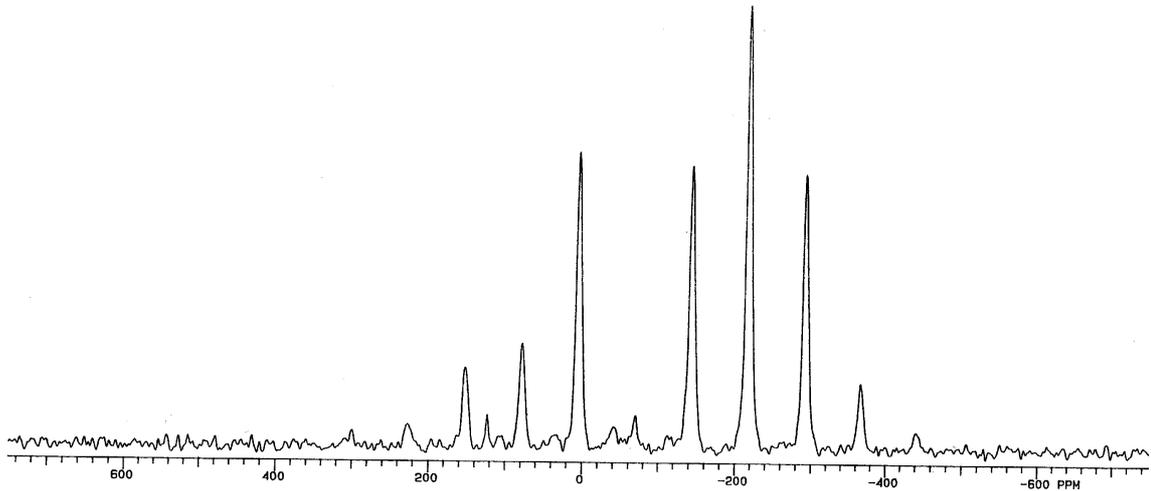
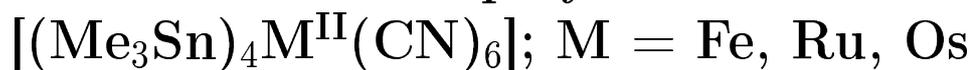
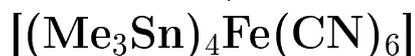


Abb. 2.11: Beispiel für ein ^{13}C -Festkörper-NMR-Spektrum. Dargestellt ist das ^{13}C -NMR-Spektrum von Me_3SnCN .

3 Die Koordinationspolymere



3.1 Tetrakis-(trimethylzinn)-hexacyanoferrat(II)



Das Koordinationspolymer $[(\text{Me}_3\text{Sn})_4\text{Fe}(\text{CN})_6 \cdot n \text{H}_2\text{O}]$ (**1**) ($n=2$, s.unten) wurde 1983 erstmals von K.Yünlü⁴⁷ hergestellt. Die Struktur wurde schrittweise von A.K.Brimah,⁴⁸ E.Siebel⁴⁹ und R.Eckhardt⁵⁰ aufgeklärt. Das Eisen ist sechsfach von Kohlenstoff-gebundenen Cyanid-Brücken koordiniert, die über ihr N-Atom jeweils an eine Trimethylzinn-Gruppe gebunden sind (Abb. 3.1).

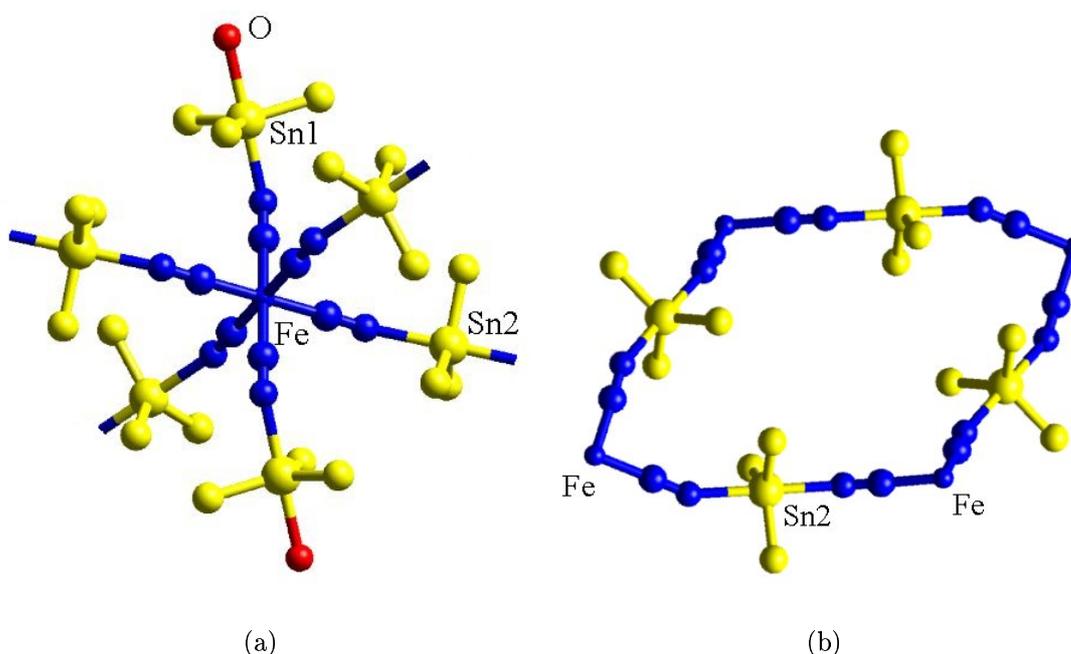


Abb. 3.1: Koordination von Fe und Sn in **1**. (a) Eisen ist oktaedrisch von sechs Cyano-Gruppen koordiniert, die an Trimethylzinn-Einheiten gebunden sind. Zwei der sechs Zinn-Atome (Sn1) können mit Wasser koordiniert sein. (b) Das verbrückende Zinn (Sn2) besitzt drei Methylgruppen in der äquatorialen Ebene einer trigonalen Bipyramide und zwei axiale Cyano-Gruppen.

Es treten zwei verschiedene Sn-Spezies auf, die in einem festen, stöchiometrischen Verhältnis zueinander stehen: zwei trigonal-bipyramidal koordinierte (CN-Me₃Sn-NC)-Einheiten (Sn2) und zwei terminal gebundene, trigonal-pyramidale (CN-SnMe₃)-Einheiten (Sn1), die zusätzlich noch locker ein Wasser-Molekül koordinieren können und dann ebenfalls in eine trigonal-bipyramidale Anordnung übergehen. Das Vorhandensein von zwei unterschiedlichen Zinn-Spezies ist durch

die ^{119}Sn -NMR-Spektroskopie belegt: Es treten zwei um ca. 100 ppm auseinander liegende Peaks auf (Abb. 3.2).

Während durch Überkreuzung von \perp Fe-CN-Sn-NC \perp -Ketten eine unendliche, gewellte Fläche entsteht, besitzt jedes Fe-Atom zusätzlich zwei trans-orientierte, quasi terminale CN-SnMe₃-Gruppen (Abb. 3.1(a)). Gegenüber der Einkristallstruktur, die vier Wassermoleküle aufweist, erhält man beim Trocknen im Vakuum ein Pulver mit geringerem Wassergehalt. Dies ist darauf zurückzuführen, dass zwei H₂O-Moleküle benötigt werden, um die Schichten aneinander zu binden (Abb. 3.3). Es bilden sich Wasserstoffbrückenbindungen zwischen den an den terminalen Trimethylzinngruppen gebundenen Wassermolekülen aus. Wird ein H₂O-Molekül durch das Trocknen im Vakuum entfernt, so „verwittert“ der Einkristall.

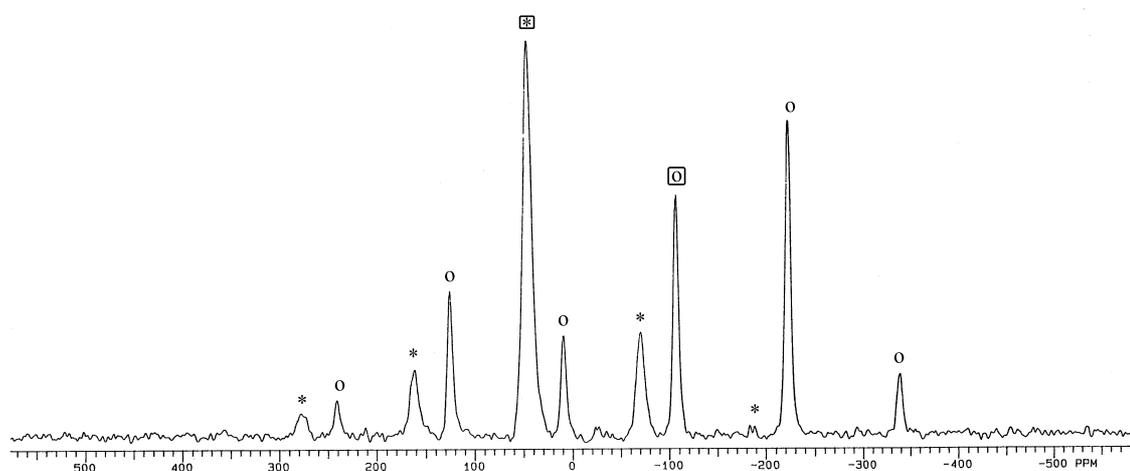


Abb. 3.2: ^{119}Sn -Festkörper-NMR-Spektrum von $[(\text{Me}_3\text{Sn})_4\text{Fe}(\text{CN})_6]$. Es treten zwei verschiedene Sn-Spezies auf: Bei 46,1 ppm (\square^*) und bei -107,6 ppm (\square°). Bei den anderen Peaks handelt es sich um Rotationsseitenbanden. Sie liegen äquidistant zum Hauptpeak. Zur quantitativen Bestimmung der Verhältnisse müssen die Integrale der Hauptpeaks und aller Seitenbanden aufsummiert und verglichen werden.

An **1** wurden EXAFS-Untersuchungen durchgeführt. Das Eisen (Fe K-Kante) ist hier von sechs Kohlenstoff-Atomen in der ersten Schale, sechs Stickstoffatomen in der zweiten Schale und sechs Zinn-Atomen in der dritten Schale koordiniert. Da die verfügbare Information mit zunehmender Entfernung vom Absorberatom rapide abnimmt, ist es nicht möglich, weitere Schalen wie die 18 Methylgruppen an den Zinn-Atomen oder die nächste Schale anzupassen. Da die Einkristallstruktur von $[(\text{Me}_3\text{Sn})_4\text{Fe}(\text{CN})_6 \cdot 4\text{H}_2\text{O}]$ bekannt ist, und das enthaltene Wasser keinen Einfluss auf die Koordinationssphäre des Eisens besitzt, wurden diese Daten als Startvorgaben für den EXAFS-Fit verwendet. Für die Verfeinerung wurden die Koordinationszahlen für die drei Schalen (C, N, Sn) auf den kristallographischen Wert sechs festgelegt. Das Ergebnis steht in guter Übereinstimmung mit den kristallographischen Daten.

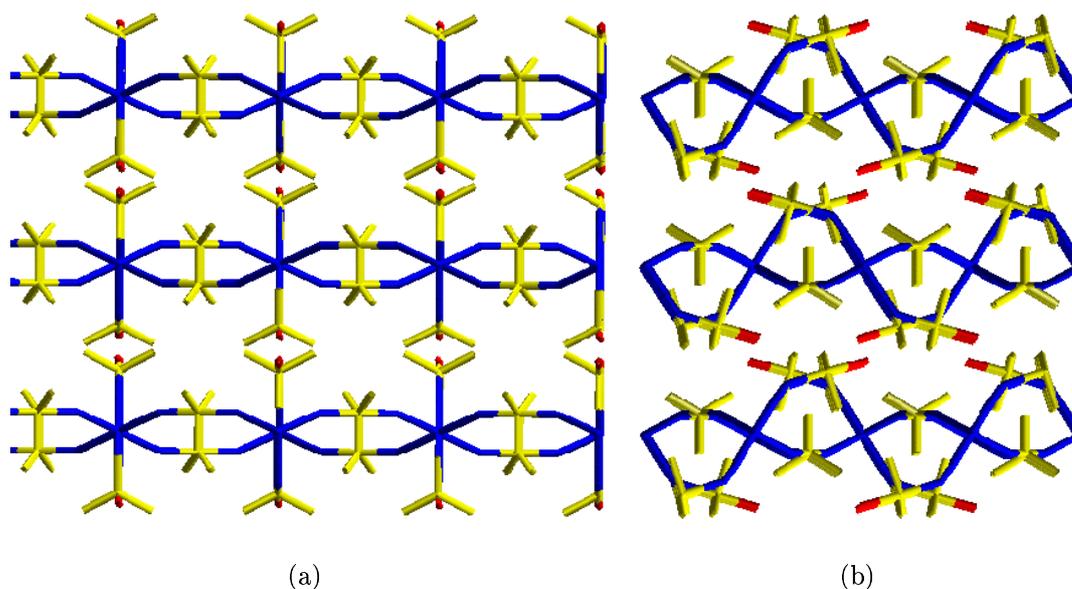


Abb. 3.3: Die verbrückenden Cyanid-Einheiten spannen eine gewellte Ebene auf, während die terminalen Zinn-Einheiten mit ihren Wasser-Molekülen die Schichten zusammenhalten. (a) Blick entlang der kristallographischen x-Achse. (b) Blick entlang der kristallographischen y-Achse.

Zum Vergleich wurde auch eine Probe von $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ untersucht. Auch hier wurde eine gute Übereinstimmung mit der bekannten Struktur erzielt (Tabelle 3.1).

Schale	$\frac{R(\text{krist.})}{\text{Å}}$	1			$\frac{R(\text{krist.})}{\text{Å}}$	$\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$		
		$\frac{R}{\text{Å}}$	N	$\frac{\sigma^2 \cdot 10^3}{\text{Å}^2}$		$\frac{R}{\text{Å}}$	N	$\frac{\sigma^2 \cdot 10^3}{\text{Å}^2}$
Fe-6 C	1.89	1.88	<u>6</u>	3.9	1.94	1.94	<u>6</u>	3.7
Fe-6 N	3.05	3.06	<u>6</u>	5.8	3.08	3.06	<u>6</u>	2.7
Fe-6 Sn	5.01	5.26	<u>6</u>	50	-	-	-	-

Tab. 3.1: Ergebnisse der EXAFS-Verfeinerung an der Fe K-Kante für die Verbindung **1** sowie für $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ als Modellverbindung. Die unterstrichenen Werte wurden bei der Verfeinerung konstant gehalten. Es sind jeweils die aus der Einkristallanalyse von **1** bekannten Daten⁴⁹ und die kristallographischen Daten von Kaliumhexacyanoferrat(II)⁵¹ zum Vergleich angegeben.

Das Zinn (Sn K-Kante) ist dreifach koordiniert von den Kohlenstoff-Atomen der Methylgruppen und außerdem entweder von zwei Cyano-Gruppen, die über ihre Stickstoff-Atome koordiniert sind oder von nur einer Cyano-Gruppe und einem Wasser-Molekül. Es gibt zwei kristallographisch unabhängige Positionen für die Zinn-Atome, die gleich besetzt sind: Eine Zinn-Spezies bildet Brücken zwischen zwei Eisen-Atomen, die andere ist nur an ein Eisen-Zentrum gebunden. Die mittlere Koordinationszahl des Zinn bezogen auf Cyanid beträgt $(2+1)/2 = 1.5$. Die Ergebnisse der EXAFS-Messung sind in Tabelle 3.2 angegeben. Die Ergebnisse befinden sich in

guter Übereinstimmung mit den Daten der Einkristallmessung.

Schale	$\frac{R(\text{krist.})}{\text{\AA}}$	1		
		$\frac{R}{\text{\AA}}$	N	$\frac{\sigma^2 \cdot 10^3}{\text{\AA}^2}$
Sn-3 C	2.10	2.17	<u>3</u>	6.2
Sn-1.5 N	2.35	2.28	<u>1.5</u>	12
Sn-1.5 C	3.30	3.29	<u>1.5</u>	13
Sn-1.5 Fe	5.01	4.87	<u>1.5</u>	36

Tab. 3.2: Ergebnisse der EXAFS-Verfeinerung an der Sn K-Kante für die Verbindung **1**. Die unterstrichenen Werte wurden konstant gehalten. Zum Vergleich sind die aus der Einkristallanalyse bekannten Abstände angegeben.⁴⁹

3.1.1 Thermolyse an Luft

Die Thermolyse von **1** erfolgt an Luft in drei Schritten (Abb. 3.4), deren relative Massenverluste allerdings von Probe zu Probe leicht differierten. Dies ist vermutlich auf Unterschiede in der Probe zurückzuführen, so z.B. Korngröße, Einwaage, Wassergehalt und Kristallinität.

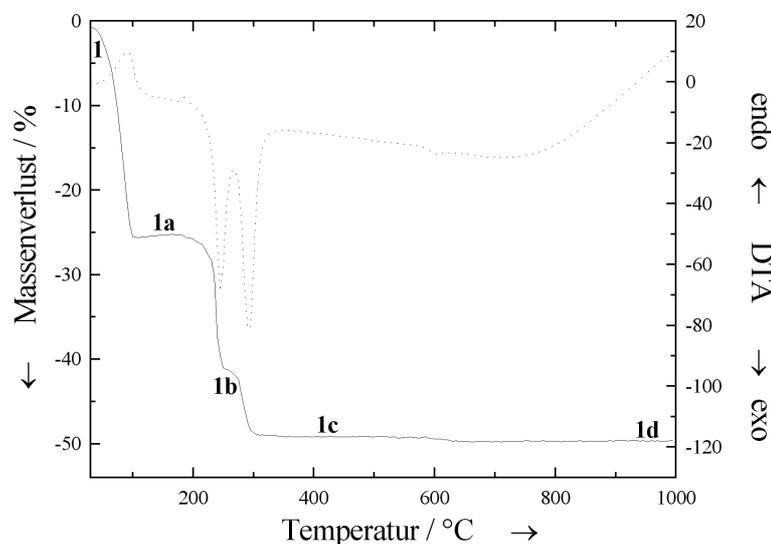


Abb. 3.4: TG-DTA der Thermolyse von **1** an Luft. Im ersten Schritt werden in einer endothermen Reaktion bis 120°C das Kristallwasser und eine Formeleinheit Trimethylzinnisonitril freigesetzt (**1a**). Im zweiten Schritt wird bis 240°C exotherm formal eine weitere halbe Formeleinheit Trimethylzinnisonitril pro Molekül abgegeben (**1b**), worauf eine Oxidation zu Fe_2O_3 und SnO_2 stattfindet, welches zuerst nanokristallin (**1c**) und schließlich kristallin (**1d**) vorliegt.

Im ersten Schritt von Raumtemperatur bis 120°C werden das „Kristallwasser“ ($n=2$) und bereits eine Formeleinheit Trimethylzinnisonitril (Me_3SnNC) abgegeben. Das

erste Intermediat hat die formale Zusammensetzung $[(\text{Me}_3\text{Sn})_3\text{Fe}(\text{CN})_5]$ (**1a**). Zwischen 200°C und 240°C wird formal ein weiteres Molekül Me_3SnNC pro Formeleinheit abgegeben, aus dem zum Teil schon SnO_2 entsteht, so dass das zweite Intermediat die formale Zusammensetzung $[(\text{Me}_3\text{Sn})_2\text{Fe}(\text{CN})_4]$ (**1b**) besitzt. Direkt in Folge entsteht durch weitere Zersetzung eine röntgenamorphe Mischung aus nanokristallinem Fe_2O_3 und SnO_2 (**1c**). Dieser Schritt ist bei 300°C abgeschlossen. Bei etwa 600°C findet Rekristallisation/Sinterung zu kristallinem $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ (Hämatit) und SnO_2 (Cassiterit) (**1d**) statt, was an einem exothermen DTA-Signal bei 600°C zu erkennen ist (Abb. 3.4).

Zur Identifizierung der Zersetzungsprodukte H_2O und Me_3SnNC (von Stufe **1** zu **1a**) bzw. Me_3SnNC (von Stufe **1a** zu **1b**) wurde eine Vorrichtung gebaut, in der das Edukt **1** im Luftstrom auf die gewünschte Temperatur erwärmt und das Zersetzungsprodukt kondensiert wurde (s. Abb. 3.5). Mit Hilfe dieser Vorrichtung konnte das Zersetzungsprodukt im Kondensationsrohr isoliert und näher untersucht werden.

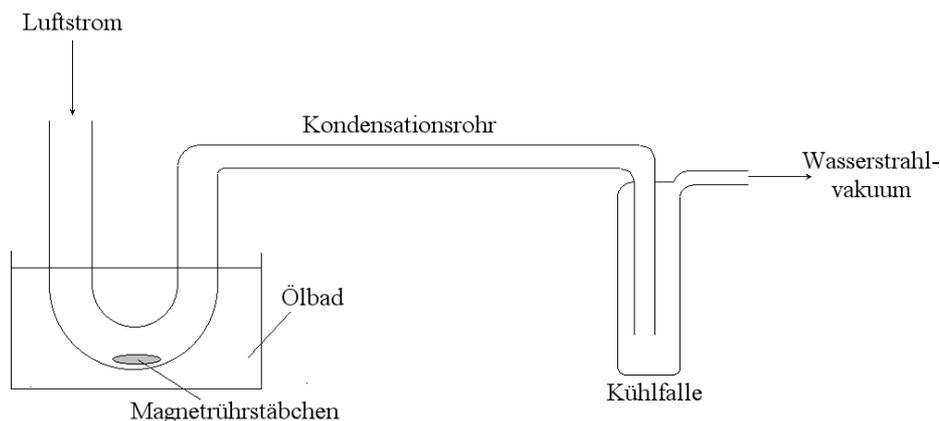


Abb. 3.5: Skizze der Vorrichtung zur Isolierung von Me_3SnNC aus der Thermolyse von $[(\text{Me}_3\text{Sn})_4\text{Fe}(\text{CN})_6]$. Das Edukt **1** wird im Ölbad auf die gewünschte Temperatur (120°C für die erste Zersetzungsstufe, 220°C für die zweite Zersetzungsstufe) gebracht. Das abgegebene Trimethylzinnisonitril wird vom Luftstrom mitgerissen und kondensiert im Kondensationsrohr, aus dem es leicht geborgen werden kann.

Das Intermediat **1a** hat bei dieser Methode der Zersetzung die gleiche Zusammensetzung (elementaranalytisch und im IR) wie in der TG, jedoch offensichtlich eine andere Kristallstruktur. Bei dieser Zersetzungsmethode weist das Intermediat **1a** ein nahezu identisches Röntgenpulverdiffraktogramm wie die Ausgangsverbindung **1** auf (Abb. 3.6). Bei der Thermolyse von **1** in der TG wird demgegenüber ein deutlich unterschiedliches Röntgenpulverdiffraktogramm von **1a** erhalten (Abb. 3.7). Dieses Ergebnis ist reproduzierbar.

Dieser Unterschied ist eventuell auf die Reaktionsbedingungen zurückzuführen: Bei der Thermolyse von **1** in der TG wird das Intermediat **1a** durch kurzes Heizen

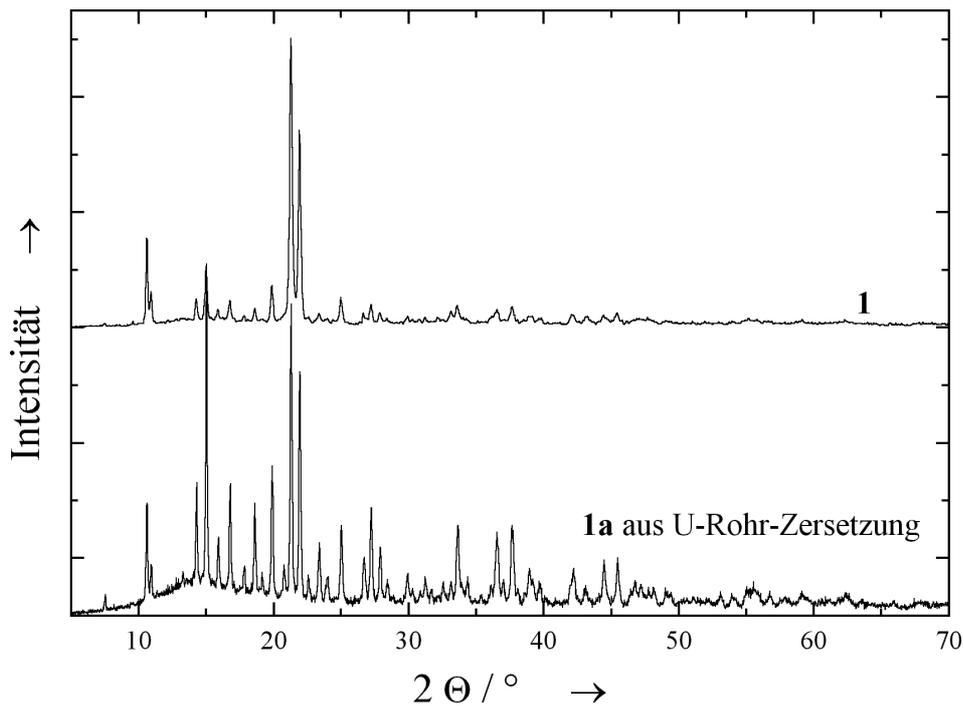


Abb. 3.6: Vergleich der Röntgenpulverdiffraktogramme von **1** und **1a** aus der Thermolyse in der Zersetzungsapparatur. Die Peaklagen sind in beiden Fällen identisch.

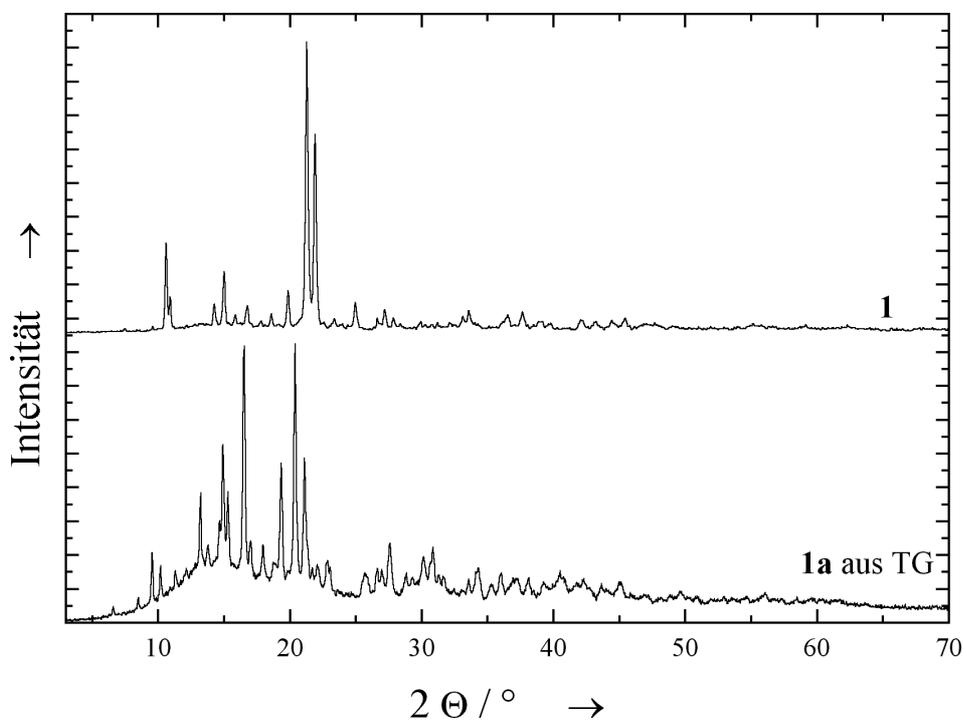


Abb. 3.7: Vergleich der Röntgenpulverdiffraktogramme von **1** und **1a** aus der Thermolyse in der TG. Die Peaklagen sind deutlich verändert.

zur Zieltemperatur von 120°C mit 10 K min⁻¹ isoliert. Hier ist das Edukt **1** einem Temperaturgradienten innerhalb der Probe ausgesetzt. Bei der Thermolyse im Zersetzungsrohr wird das Edukt **1** mit einem kleineren Temperaturgradienten erwärmt und gleichzeitig mit Hilfe eines Magnetrührstäbchens umgewälzt. Auf der Zieltemperatur wurde die Probe drei Stunden gehalten. Dies führt zu einer statistischen Abgabe der Trimethylzinnisonitril-Einheiten, wogegen die Thermolyse in der TG zu einer stärkeren Abgabe am Rande der Probe führen könnte. Für diese Theorie spricht, dass sich mit einer TG-Messung bei einer Heizrate von 0.5 K min⁻¹ bis 120°C, gefolgt von einem Halten der Temperatur für drei Stunden bei 120°C ebenfalls ein Röntgenpulverdiffraktogramm ergibt, welches dem der Verbindung **1** entspricht.

Das isolierte Me₃SnNC wurde mit Hilfe von ¹H- und ¹³C-NMR-Spektroskopie sowie Elementaranalyse (Tab. 3.3) identifiziert.

%	C	H	N	Sn
ber.	25.3	4.8	7.4	62.5
gef.	25.0	4.7	7.1	-

Tab. 3.3: Ergebnisse der Elementaranalyse von Me₃SnCN.

Das IR des Me₃SnNC (Abb. 3.8) zeigt außer bei 2159 cm⁻¹ eine nicht literaturbekannte⁵²⁻⁵⁴ und nicht leicht zu erklärende Bande bei 2378 cm⁻¹. Diese könnte auf molekulares Trimethylzinncyanid (Me₃SnCN) hinweisen. Die Schwingungsfrequenzen von organischen Cyaniden liegt im Bereich von 2260-2200 cm⁻¹. Die von Isonitrilen liegt im Bereich von 2165-2110 cm⁻¹, also um 35 bis 150 cm⁻¹ zu höheren Wellenzahlen verschoben.

Eine andere Interpretationsmöglichkeit der zweiten Bande bei 2378 cm⁻¹ ist die Ausbildung einer Fermiresonanz. Dies ist beispielsweise bei Acetonitril bekannt.⁵⁵ Interessant ist, dass bei der Thermolyse von Trimethylsulfonium-Cyanometallaten auch Acetonitril entsteht, wobei bei den stabileren Metallcyaniden vorwiegend das Methylisonitril entsteht. Die Gruppen um Györyová und Mohai⁵⁶ haben festgestellt, dass bei niedriger Zersetzungstemperatur vorwiegend iso-MeNC entsteht, während in einem Temperaturbereich, in dem das Cyanometallatanion schon selbst zersetzt wird (für [Fe(CN)₆]²⁻ um 200°C), normal- und iso-Methylcyanid in gleicher Weise gebildet werden.

Die hier auftretende größere Verschiebung der Schwingungsfrequenz um 219 cm⁻¹ könnte darauf beruhen, dass hier kein organisches Cyanid/Isonitril vorliegt, sondern ein organometallisches, d.h. das Cyanid/Isonitril ist an eine Me₃Sn-Gruppe gebunden. Die Vermutung, dass die zweite Schwingungsbande im IR auf Cyanid hinweist, wird durch Festkörper-NMR-Spektren unterstützt (Abb. 3.9). Hier sind im

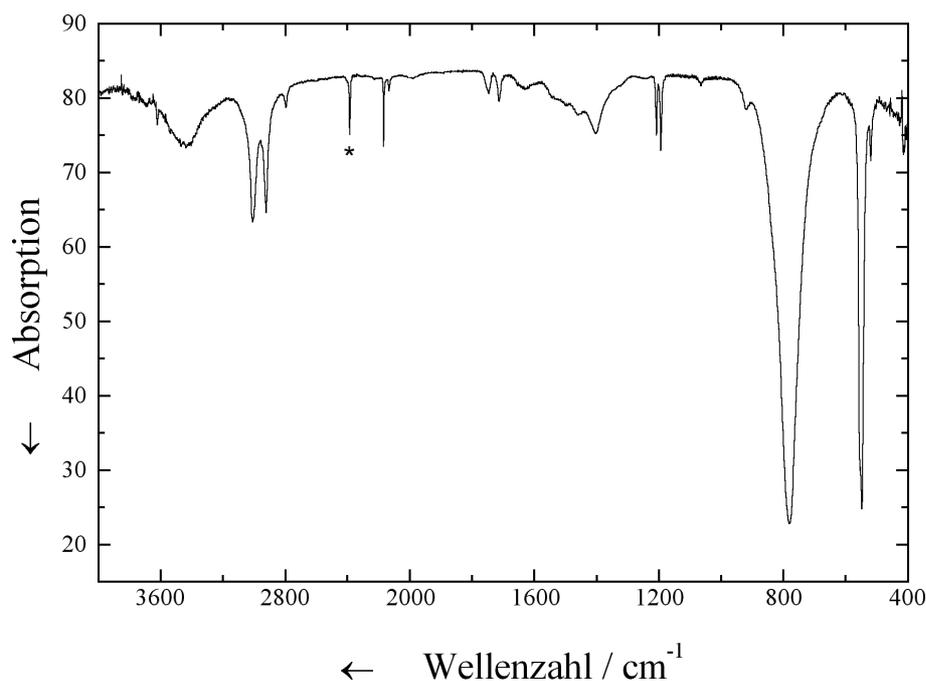
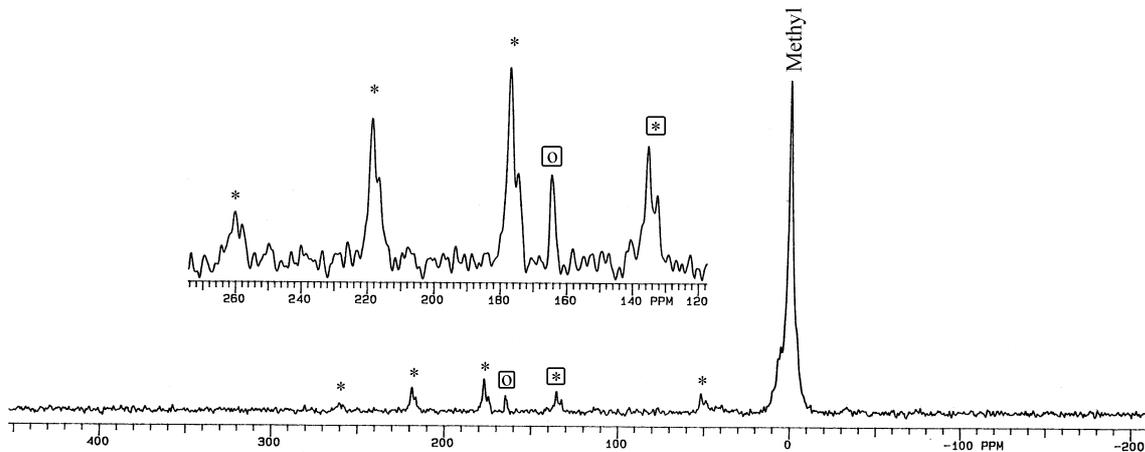


Abb. 3.8: IR-Spektrum von Me_3SnNC , gemessen in KBr. Die gekennzeichnete Bande bei 2378 cm^{-1} (*) könnte auf ein Cyanid (Me_3SnCN) hinweisen. Sie ist in der Literatur nicht vermerkt.

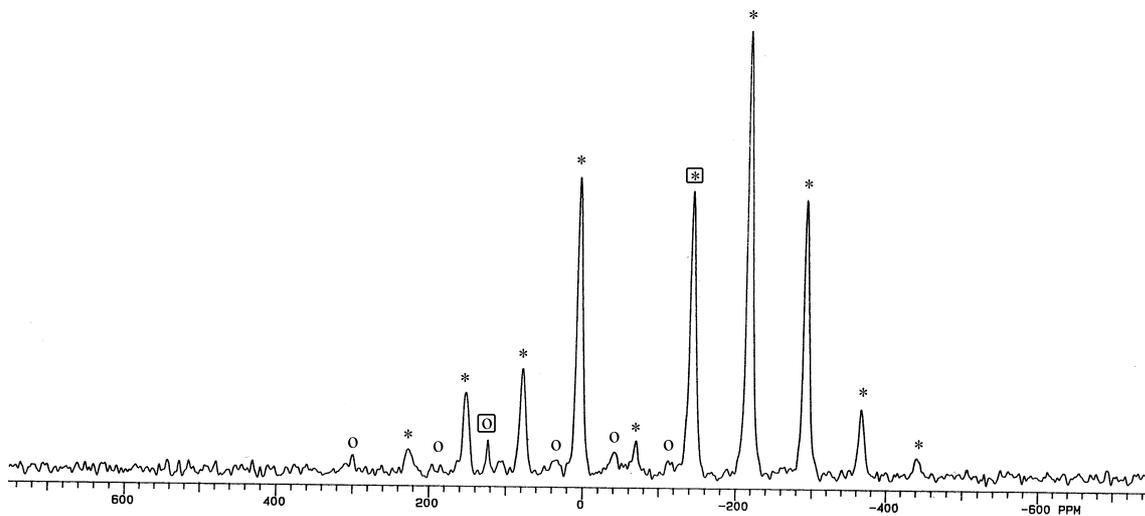
^{13}C -NMR neben den Methyl-Kohlenstoffen zwei unterschiedliche Cyanid-/Isonitril-Kohlenstoffe zu erkennen und im ^{119}Sn -NMR zwei verschiedene Zinn-Umgebungen. Die hier dargestellten NMR-Spektren wurden bereits von A.K.Brimah interpretiert,⁵⁷ allerdings mit einem anderen Ergebnis, da die Peaks des zweiten Cyanid-Kohlenstoffs bei 162.8 ppm und des zweiten Zinn-Atoms bei 125.2 ppm ignoriert wurden.

Die beiden Zinn-Signale bei -143.9 ppm und +125.2 ppm im Festkörper-NMR weisen auf zwei verschiedene Zinn-Spezies hin. Bei -143.9 ppm liegt in der Regel trigonal-bipyramidal koordiniertes Zinn vor. Dies ist mit dem Strukturvorschlag von Schlemper⁵⁸ gut in Einklang zu bringen (Abb. 3.10). Das zweite Signal bei +125.2 ppm könnte auf tetraedrisches Zinn hinweisen, welches auf freies Trimethylzinncyanid schließen lässt. Dieses könnte als Cyanid und/oder Isocyanid vorliegen. Hiermit ließen sich die zwei Banden im IR erklären. Da das IR keine quantitative Bestimmung zulässt, würden relativ geringe Mengen an Cyanid für die Bildung der zweiten Bande ausreichen. Anhand des Festkörper-NMR-Spektrums ist zu erkennen, dass nur geringe Mengen an tetraedrisch koordiniertem Zinn vorliegen.

Das Röntgenpulverdiffraktogramm der Verbindung ist in Abbildung 3.11 mit dem simulierten Diffraktogramm verglichen. Die für die Erstellung des simulierten Pulverdiffraktogrammes benötigten Kristalldaten sind der Veröffentlichung von Schlemper entnommen.⁵⁸ Die unterschiedlichen Intensitäten lassen sich eventuell mit einer Vorzugsorientierung der Kristallite erklären. Sowohl im gemessenen, als auch im si-



(a) ^{13}C -NMR. Bei 1.08 ppm liegen die drei Methylkohlenstoffe. Nicht bei 179.5 ppm, wie anhand der Grösse des Peaks vermutet werden könnte, sondern bei 135.5 ppm liegt ein Hauptpeak ($\boxed{*}$) (vermutlich Isonitril); Bei 162.8 ppm liegt ein weiterer Hauptpeak (\boxed{o}) (vermutlich von Cyanid). Bei den anderen Peaks handelt es sich um Rotationsseitenbanden des Hauptpeaks bei 135.5 ppm.



(b) ^{119}Sn -NMR. Bei -143.9 ppm ($\boxed{*}$) und 125.2 ppm (\boxed{o}) sind zwei verschiedene Zinn-Umgebungen zu sehen. Bei den anderen markierten Peaks handelt es sich um Rotationsseitenbanden der jeweiligen Hauptpeaks.

Abb. 3.9: Festkörper-NMR-Spektren von Me_3SnNC . In beiden Spektren sind Hinweise auf das Vorhandensein von Cyanid und Isoncyanid zu finden.

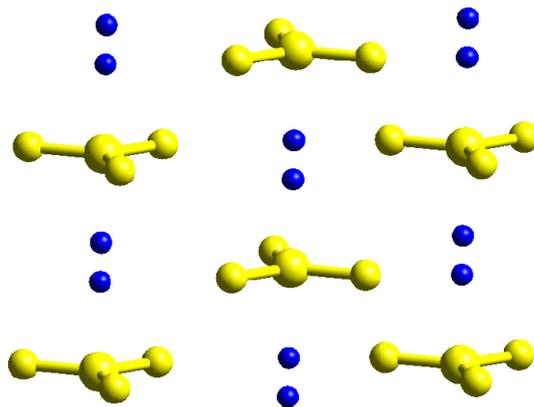


Abb. 3.10: Struktur von Trimethylzinncyanid nach Schlemper.⁵⁸ Die Cyanid-Atome sind nicht näher definiert, sondern nur mit 'X' bezeichnet, da sie röntgenographisch nicht zu unterscheiden sind.

mulierten Pulverdiffraktogramm tauchen Peaks auf, die sich nicht zuordnen lassen. Diese sind in Abbildung 3.11 mit einem * gekennzeichnet.

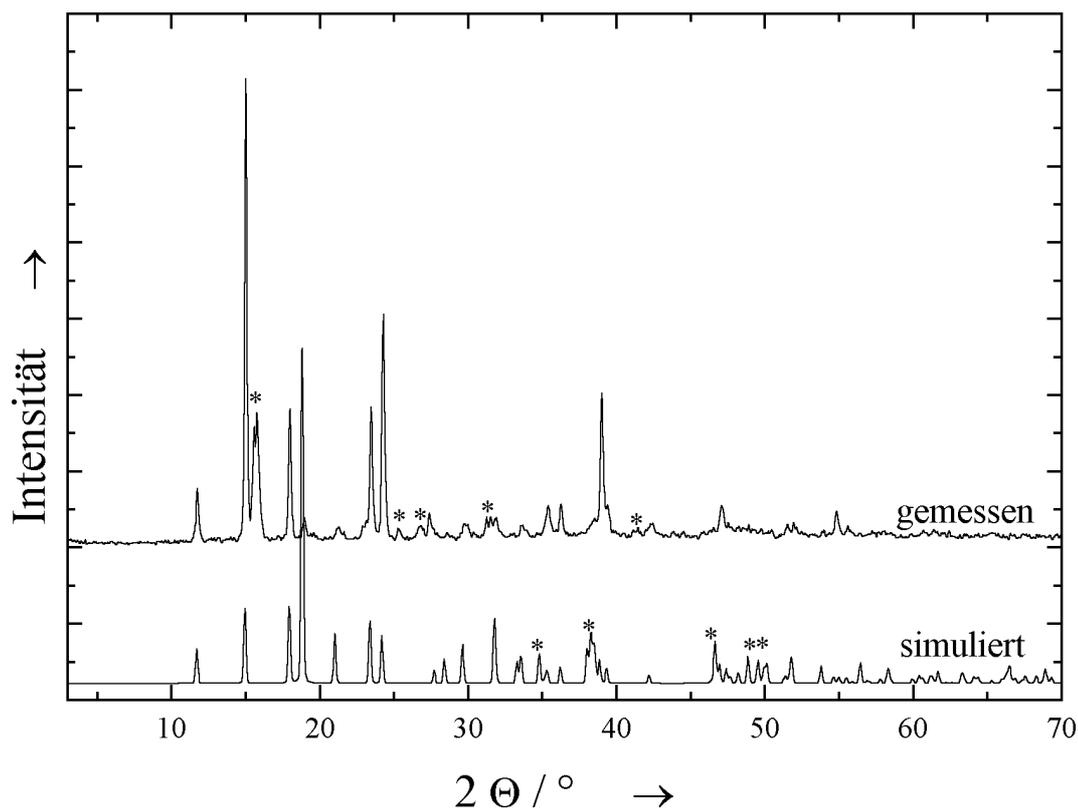


Abb. 3.11: Röntgenpulverdiffraktogramm, berechnet für Me_3SnNC anhand der Daten von Schlemper⁵⁸ verglichen mit dem Röntgenpulverdiffraktogramm für das gefundene Produkt. Die Unterschiede lassen sich eventuell mit einer Vorzugsorientierung der Kristallite erklären. Die Peaks, die sich im gemessenen Diffraktogramm und simulierten Diffraktogramm jeweils nicht zuordnen lassen sind mit einem * gekennzeichnet.

Auch im Massenspektrum (Abb. 3.12) erscheinen Fragmente, deren Massen sich recht gut zuordnen lassen (Tab. 3.4). Im Massenspektrum ist kein Peak für das Molekülion zu finden ($m/z = 191$). Dies weist darauf hin, dass das Trimethylzinnisonitril nicht isoliert vorliegt, sondern ein Polymer bildet. Auch das Auftreten der Fragmente mit den Massen $m/z \geq 201$ unterstützt die These, dass das Trimethylzinnisonitril als Polymer vorliegt.

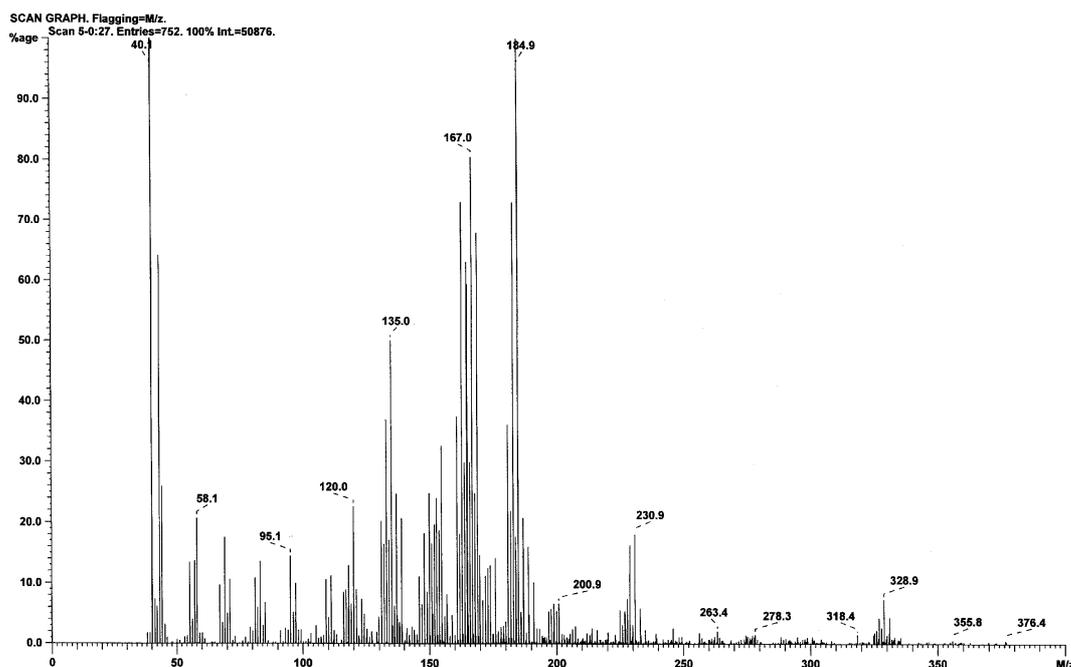


Abb. 3.12: Massenspektrum des Me_3SnNC , aufgenommen mit Elektronenstoß-Ionisation (EI). Die Zuordnung der Massen erfolgt in Tabelle 3.4.

Masse	Zugeordnetes Fragment	Masse	Zugeordnetes Fragment
40	$[\text{Argon}]^+$ aus der Luft	165*	$[\text{Me}_3\text{Sn}]^+$
41	$[\text{MeCN}]^+$	167*	$[\text{Me}_2\text{SnOH}]^+$
58	$[\text{MeCN} + \text{H}_2\text{O}]^+$	177*	$[\text{Me}_3\text{Sn} + \text{C}]^+$
69	$[\text{MeCN} + \text{C}_2\text{H}_4]^+$	185*	$[\text{CH}_2\text{Sn}(\text{NC})_2]^+$
83	$[(\text{MeCN})_2]^+$	201*	$[\text{Me}_2\text{Sn}(\text{CH}_2)\text{CNC}]^+$
95	$[(\text{MeCN})_2 + \text{C}]^+$	231*	$[\text{MeCNSnMe}_3\text{NC}]^+$
110	$[(\text{MeCN})_2 + \text{HCN}]^+$	263*	$[\text{MeCNSnMe}_3\text{NC} + \text{O}_2]^+$
120*	$[\text{Sn}]^+$	278*	$[\text{MeCNSnMe}_3\text{NC} + \text{O}_2 + \text{CH}_3]^+$
135*	$[\text{MeSn}]^+$	328*	$[(\text{Me}_3\text{Sn})_2]^+$
148*	$[\text{Me}_2\text{Sn}]^+$	355*	$[(\text{Me}_3\text{Sn})_2\text{NC}]^+$

Tab. 3.4: Zuordnung der Massen der Bruchstücke im Massenspektrum von Me_3SnNC . Die mit * gekennzeichneten Massen sind die Massen, die ^{120}Sn enthalten. Die häufigsten Isotope des Zinn sind ^{120}Sn (32.4%), ^{118}Sn (24.3%) und ^{116}Sn (14.7%).

Die vollständige Thermolyse von **1** an Luft führt bei einem Gesamtmassenverlust von 45 Gewichtsprozent zu einem Produkt der Zusammensetzung von 0.5 Fe₂O₃ und 2.8 SnO₂, wenn man davon ausgeht, dass kein Eisen bei der Reaktion verloren gegangen ist.

Aus den Ergebnissen der Thermoanalyse zeigte sich, dass der Wassergehalt von **1** nicht exakt bestimmt werden kann. Er variierte von Probe zu Probe. Zur Auswertung der Daten aus der thermogravimetrischen Analyse wurde ein Dihydrat angenommen, welches am besten den Elementaranalysen entspricht.

Anhand der IR-spektroskopischen Daten ist zu erkennen, dass die Verbindungen **1 - 1b** Cyanid-verbrückte Eisen-Zentren und Me₃Sn-Einheiten besitzen (Abb. 3.13). Die grundlegende strukturelle Beschaffenheit des Gitters von **1** scheint in **1b** noch erhalten zu sein, wie es an dem hohen Grad der Ähnlichkeit der IR-Spektren zu erkennen ist: Die Hauptbanden für Me₃Sn sind bei 2998/2920 cm⁻¹ (CH-Valenzschwingung), 1404 cm⁻¹ (CH₃-Deformationsschwingung) und bei 788 cm⁻¹ (C-H-Pendel-Schwingung). Es ist jedoch eine Veränderung der C≡N-Schwingung zu beobachten: An der linken Flanke der Cyanid-Schwingung bei 2078-2044 cm⁻¹ ist in **1a** eine schwache Bande bei 2134 cm⁻¹ sichtbar, was für Fe^{III}-gebundenes Cyanid typisch ist.⁵⁹ Offensichtlich hat zu einem kleinen Teil eine Oxidation stattgefunden. Interessanterweise verschwindet die Bande im nächsten Zersetzungsschritt wieder, was dafür spricht, dass kein Fe^{III} mehr vorhanden ist. Dafür wird bei 2193 cm⁻¹ eine neue Bande sichtbar, die auf eine N-gebundene Cyano-Gruppe hindeutet.⁶⁰ Das Verschwinden der Fe^{III}-Bande ist mit einer Reduktion des Eisens zu erklären. Die Elektronen für diesen Vorgang stammen vermutlich aus der teilweisen Oxidation des Trimethylzinn, die beobachtet wird (s.unten). Das N-gebundene Cyanid ist mit dem Auftreten einer Berliner-Blau-ähnlichen Fe-NC-Fe-Bindung zu erklären (s. ebenfalls unten). Die rein anorganischen Phasen **1c** und **1d** zeigen keinerlei charakteristische IR-Banden. Daraus kann geschlossen werden, dass die gesamten organischen Bestandteile ab der dritten Zerstörungstufe entfernt sind.

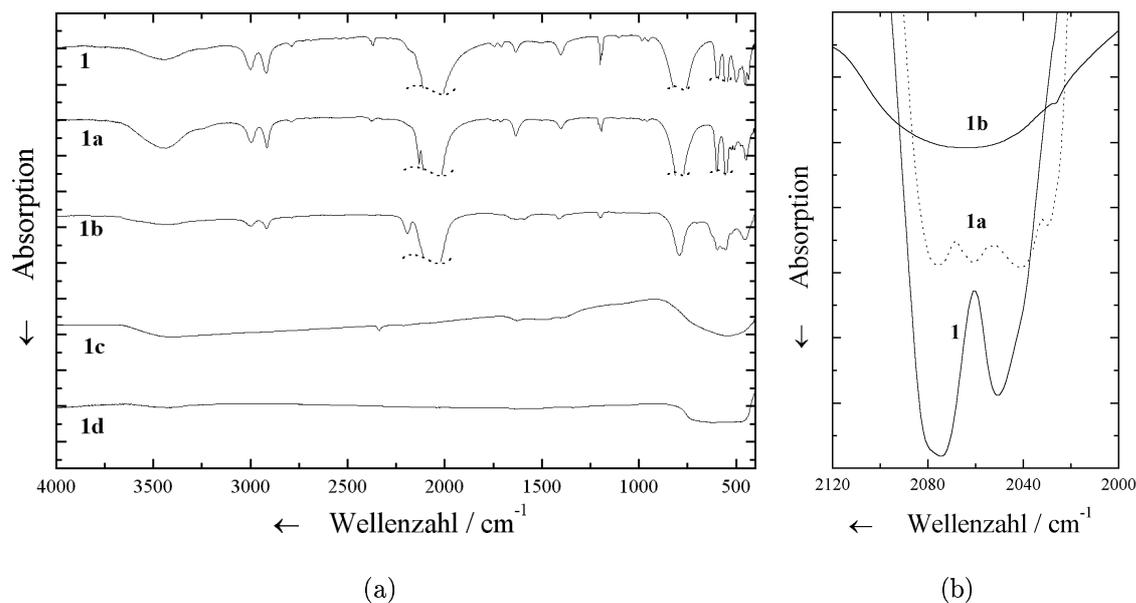


Abb. 3.13: IR-Daten der Zwischenprodukte **1-1d**. Die sehr intensiven $\nu(\text{CN})$ -Banden wurden in (a) zur besseren Übersicht abgeschnitten und in (b) vergrößert dargestellt. Der Erhalt des organometallischen Gitters ist in **1a** und **1b** gut zu erkennen.

Für die EXAFS-Untersuchungen der Eisen K-Kante der ersten Zersetzungsstufe **1a** wurden die Verfeinerungsparameter von **1** als Startwerte verwendet. Die Koordinationszahlen des Eisens wurden freigegeben, da pro Formeleinheit stöchiometrisch ein Me_3SnCN abgespalten wurde. Da in EXAFS-Berechnungen die Koordinationszahl N und der Debye-Waller-Faktor stark korreliert sind, wurden die drei Debye-Waller-Faktoren auf den Verfeinerungswerten von **1** festgehalten und sowohl die Koordinationszahl, als auch die Entfernung der Schalen freigegeben. $N(\text{C})$ wurde $N(\text{N})$ gleichgesetzt, da es unwahrscheinlich ist, dass die $\text{C}\equiv\text{N}$ -Bindung bei dieser moderaten Temperatur aufgebrochen wird. Diese Koordinationszahl wird im folgenden als $N(\text{CN})$ bezeichnet. Unter diesen Bedingungen wurden Koordinationszahlen von $N(\text{CN})=5.0$ und $N(\text{Sn})=4.8$ gefunden. Die nächste Zersetzungsstufe **1b** ist röntgenamorph, besitzt aber noch ein organometallisches Netzwerk. Hier wurden als Koordinationszahlen $N(\text{CN})=4.2$ und $N(\text{Sn})=4.2$ gefunden (Tab. 3.5). Das bedeutet, dass noch immer jedes Cyanid mit Zinn verknüpft ist.

Die EXAFS-Daten der Zinn K-Kante deuten auf das Vorhandensein von SnO_2 hin (s.u.). Die dritte und vierte Zersetzungsstufe konnten beide an einen Eisen(III)-oxid-Standard angepasst werden (Tabelle 3.6). **1c** ist röntgenamorph, was auf eine geringe Fernordnung schließen lässt. Dies wird durch die EXAFS-Funktionen (Abb. 3.14(a) und Abb. 3.14(b)) bestätigt (s.u.).

Schale	$\frac{R(\text{krist.})}{\text{Å}}$	1			1a			1b		
		$\frac{R}{\text{Å}}$	N	$\frac{\sigma^2 \cdot 10^3}{\text{Å}^2}$	$\frac{R}{\text{Å}}$	N	$\frac{\sigma^2 \cdot 10^3}{\text{Å}^2}$	$\frac{R}{\text{Å}}$	N	$\frac{\sigma^2 \cdot 10^3}{\text{Å}^2}$
Fe-6 C	1.89	1.88	<u>6</u>	3.9	1.92	5.0	<u>3.9</u>	1.89	4.2	<u>2.7</u>
Fe-6 N	3.05	3.06	<u>6</u>	5.8	3.05	<u>5.0</u>	<u>5.8</u>	3.06	4.2	<u>4.6</u>
Fe-6 Sn	5.01	5.26	<u>6</u>	50	5.04	4.8	<u>50</u>	4.96	4.2	<u>20</u>

Tab. 3.5: Ergebnisse der EXAFS-Verfeinerung an der Fe K-Kante für die Verbindungen **1** bis **1b**. Die unterstrichenen Werte für $N(N)$ bei **1a** und **1b** wurden in feste Relation zu $N(C)$ gesetzt. Die anderen unterstrichenen Werte wurden konstant gehalten. Zum Vergleich sind die Abstände aus den Daten der Einkristallanalyse von **1** mit angegeben.⁴⁹

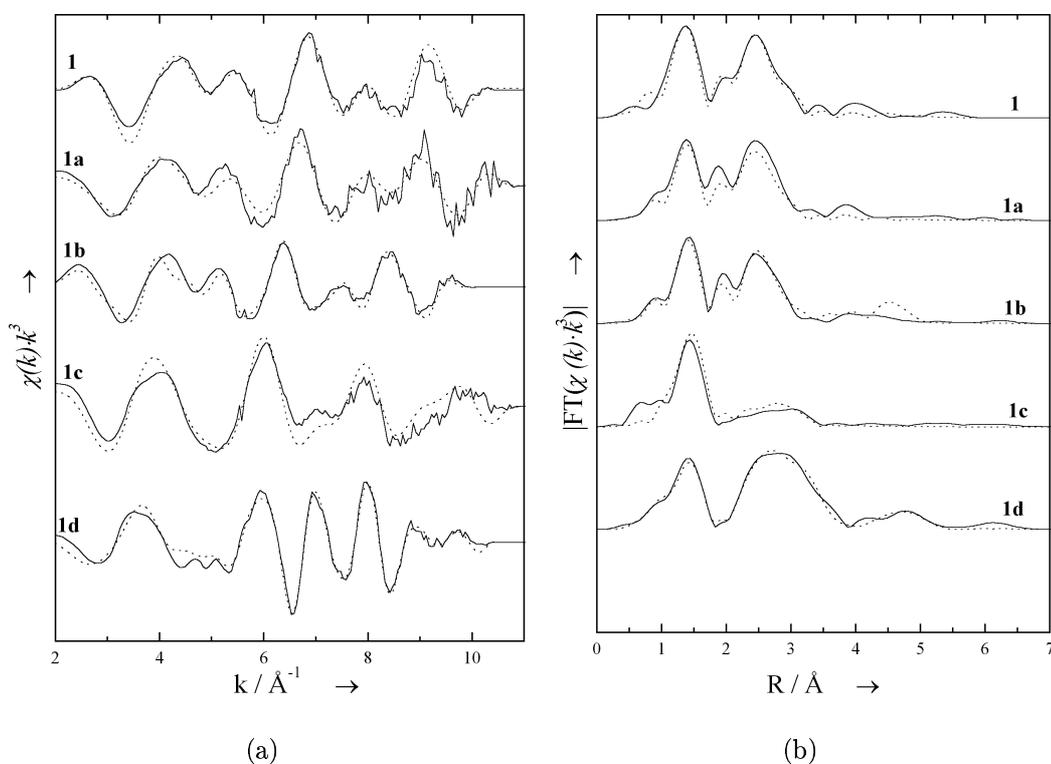


Abb. 3.14: Ergebnisse der EXAFS-Messungen an der Fe K-Kante für **1** bis **1d**. (a) EXAFS-Funktion $\chi(k) \cdot k^3$. (b) Fourier-Transformierte.

Für beide Stufen wurden die Koordinationszahlen der ersten sieben Schalen mit den kristallographischen Daten verknüpft. Dies geschieht, da nicht zu erwarten ist, dass eine andere Koordination als in $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ vorliegt. Die Verhältnisse der Schalen zueinander sind somit festgeschrieben, die Koordinationszahl der ersten Schale wurde jedoch freigegeben. So wurde die Koordinationszahl der zweiten Schale (Fe-4Fe) zu der ersten Schale (Fe-6O) in Relation gesetzt: $N(\text{Fe-4Fe})/N(\text{Fe-6O})=4/6$. Die Ergebnisse sind in Tabelle 3.7 angegeben. Die Ergebnisse für **1c** und **1d** können wie folgt zusammengefasst werden: Alle sieben Schalen können angepasst werden und

stehen in guter Übereinstimmung mit den kristallographischen Daten. Daraus kann geschlossen werden, dass in beiden Fällen α -Fe₂O₃ (Hämatit) vorliegt.

Die Debye-Waller-Faktoren sind für die amorphe Phase **1c** in der Regel höher und die Koordinationszahlen niedriger als für die kristalline Phase **1d**. Dies unterstreicht die niedrige Fernordnung in **1c**. Innerhalb der Möglichkeiten der EXAFS-Spektroskopie ist der Wert von $N(\text{Fe-O})=4.3$ gegenüber dem kristallographischen Wert $N(\text{Fe-O})=6$ akzeptabel. Der kleinere Wert für **1c** kann durch Unordnung erklärt werden. Diese Ergebnisse stimmen gut mit den Resultaten überein, die für in mesoporösem Silikat generiertem, nanokristallinem Hämatit gefunden wurden⁶¹ (Tabelle 3.6).

Schale	$\frac{R(\text{krist.})}{\text{Å}}$	1c (300°C)			1d (1000°C)		
		$\frac{R}{\text{Å}}$	N	$\frac{\sigma^2 \cdot 10^3}{\text{Å}^2}$	$\frac{R}{\text{Å}}$	N	$\frac{\sigma^2 \cdot 10^3}{\text{Å}^2}$
Fe-6 O	1.96..2.08	1.94	3.3	5.5	1.96	4.3	8.3
Fe-4 Fe	2.88..2.96	3.02	<u>2.2</u>	20	2.94	<u>2.8</u>	4.6
Fe-3 Fe	3.36	3.37	<u>1.7</u>	9.7	3.38	<u>2.1</u>	1.1
Fe-6 Fe	3.69	-	-	-	3.70	<u>4.3</u>	10
Fe-6 Fe	5.02	-	-	-	5.09	<u>4.3</u>	8.6
Fe-6 Fe	5.41	-	-	-	5.46	<u>4.3</u>	14

Tab. 3.6: Ergebnisse der EXAFS-Verfeinerung an der Fe K-Kante für die Verbindungen **1c** (nanokristallines Fe₂O₃) und **1d** (kristallines Fe₂O₃). Die unterstrichenen Werte wurden in feste Relation zu $N(\text{O})$ gesetzt. Zum Vergleich sind die kristallographischen Abstände des α -Fe₂O₃ mit angegeben.⁶¹

Es wurden auch Untersuchungen an der Zinn K-Kante durchgeführt (Abb. 3.15). Für die Anpassung der ersten Zwischenstufe **1a** wurde die Koordinationszahl der ersten Schale (Methyl-Kohlenstoff) auf drei festgelegt, da ein Bruch der Bindung Sn-C bei dieser Temperatur wohl ausgeschlossen werden kann. Der Debye-Waller-Faktor für die höheren Schalen wurde festgehalten. Des Weiteren wurden die Koordinationszahlen für Stickstoff, Kohlenstoff und Eisen für die verbrückenden Cyano-Gruppen gleichgesetzt. Die Ergebnisse der EXAFS-Berechnungen (Tabelle 3.7) zeigen, dass die Anzahl terminaler Zinn-Atome abgenommen hat. Dies ist daran zu erkennen, dass die Koordinationszahl des Zinns von 1.5 (zwei verbrückende Zinn-Atome, die zweifach koordiniert sind und zwei terminale Zinn-Atome, die nur ein Koordinationspartner besitzen: $\frac{2 \cdot 2 + 2 \cdot 1}{4} = 1.5$) zunächst auf 1.8 (zwei verbrückende Zinn-Atome und ein terminales Zinn-Atom: $\frac{2 \cdot 2 + 1 \cdot 1}{3} = 1.7$) in der ersten Zersetzungsstufe und schließlich 2.1 (zwei verbrückende Zinn-Atome und kein terminales Zinn-Atom: $\frac{2 \cdot 2 + 0 \cdot 1}{2} = 2$) in der zweiten Zersetzungsstufe zugenommen hat. Dies bedeutet, dass das abgegebene Me₃SnNC aus terminalen Me₃Sn-Gruppen entstanden ist. Dies wird durch die gleichzeitige Abnahme der Koordinationszahl des Eisens von 6 zu 4.2 gestützt

(Tab. 3.5).

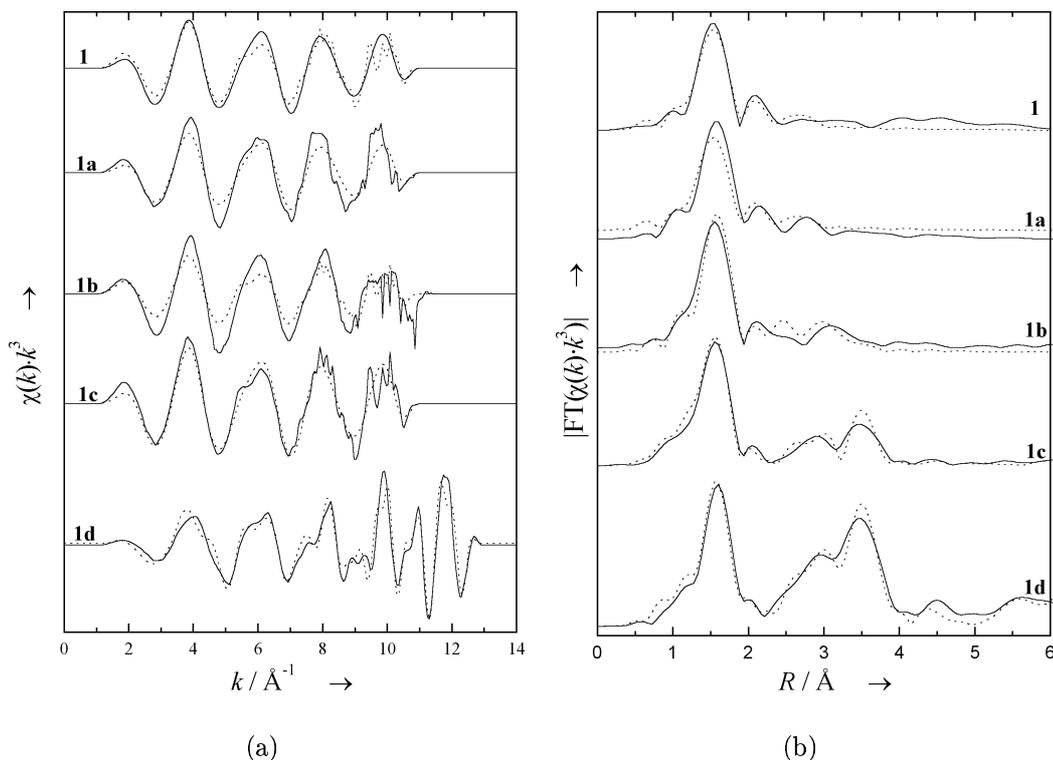


Abb. 3.15: Ergebnisse der EXAFS-Messungen an der Sn K-Kante für **1** bis **1d**.
 (a) EXAFS-Funktion $\chi(k)$. (b) Fourier-Transformierte.

Schale	$\frac{R(\text{krist.})}{\text{Å}}$	1			1a		
		$\frac{R}{\text{Å}}$	N	$\frac{\sigma^2 \cdot 10^3}{\text{Å}^2}$	$\frac{R}{\text{Å}}$	N	$\frac{\sigma^2 \cdot 10^3}{\text{Å}^2}$
Sn-3 C	2.10	2.17	<u>3</u>	6.3	2.13	<u>3</u>	3.3
Sn-1.5 N	2.35	2.28	<u>1.5</u>	13	2.17	1.8	13
Sn-1.5 C	3.30	3.29	<u>1.5</u>	13	3.26	<u>1.8</u>	16
Sn-1.5 Fe	5.01	4.87	<u>1.5</u>	36	5.32	<u>1.8</u>	70

Tab. 3.7: Ergebnisse der EXAFS-Verfeinerung an der Sn K-Kante für die Verbindungen **1** und **1a**. Die unterstrichenen Werte wurden konstant gehalten bzw. im Falle von **1a** in feste Relation zu dem nächsten oberen, nicht unterstrichenen Wert gesetzt. Zum Vergleich sind die Abstände aus der Einkristallmessung von **1** mit angegeben.⁴⁹

Im Fall der zweiten Zersetzungsstufe **1b** sind bereits Spuren von nanokristallinem Zinndioxid in den EXAFS-Spektren sichtbar. Daher wurden die ersten drei Schalen von SnO_2 mit angepasst, um die Struktur der Verbindung **1b** zu untersuchen. Die Parameter der Schalen für das organometallische Netzwerk wurden freigegeben, abgesehen von der Bedingung, dass $N(\text{C})=N(\text{N})$ gesetzt wurde.

Da die Anzahl der Cyanogruppen weiter abgenommen hat, waren nur noch drei Schalen im Fit stabil (Tabelle 3.8). Während des EXAFS-Fits wurde die Koordinationszahl für die Schalen des Zinndioxid auf die kristallographischen Verhältnisse festgesetzt: 6 O:2 Sn:8 Sn. Das Ergebnis zeigt, dass trotz der teilweisen Sauerstoffaufnahme des Zinns die grundsätzliche Struktur des Polymers vorhanden ist. Aufgrund der Koordinationszahl für SnO₂ (1.6 in **1b** gegenüber ≈ 6 in **1c** und **1d**) kann abgeschätzt werden, dass etwa 1/4 der Zinn-Atome in SnO₂ und 3/4 der Zinn-Atome in Me₃Sn-Einheiten gebunden sind. Durch die Oxidation des Trimethylzinns zu dem hier entstandenen SnO₂ und weiterer, nicht detektierbarer Produkte (aus dem Cyanid und Methyl) lässt sich die oben erwähnte Reduktion des Fe^{III} zu Fe^{II} erklären.

Zusammen mit dem Massenverlust aus der TG ergibt sich für **1b** eine Zusammensetzung von (Me₃Sn)₂Fe(CN)₄ + 0.66 SnO₂, was mit den Daten der Elementaranalyse gut übereinstimmt (Tabelle 3.12).

Schale	1b				Schale	SnO₂			
	$\frac{R(\text{krist.})}{\text{Å}}$	$\frac{R}{\text{Å}}$	N	$\frac{\sigma^2 \cdot 10^3}{\text{Å}^2}$		$\frac{R(\text{krist.})}{\text{Å}}$	$\frac{R}{\text{Å}}$	N	$\frac{\sigma^2 \cdot 10^3}{\text{Å}^2}$
Sn-3 C	2.10	2.12	<u>3</u>	5.1	Sn-6 O	2.06	2.07	1.6	5.9
Sn-1.5 N	2.35	2.23	1.9	6.0	Sn-2 Sn	3.18	3.31	<u>0.6</u>	4.1
Sn-1.5 C	3.30	3.37	<u>1.9</u>	13	Sn-8 Sn	3.71	3.70	<u>2.2</u>	19

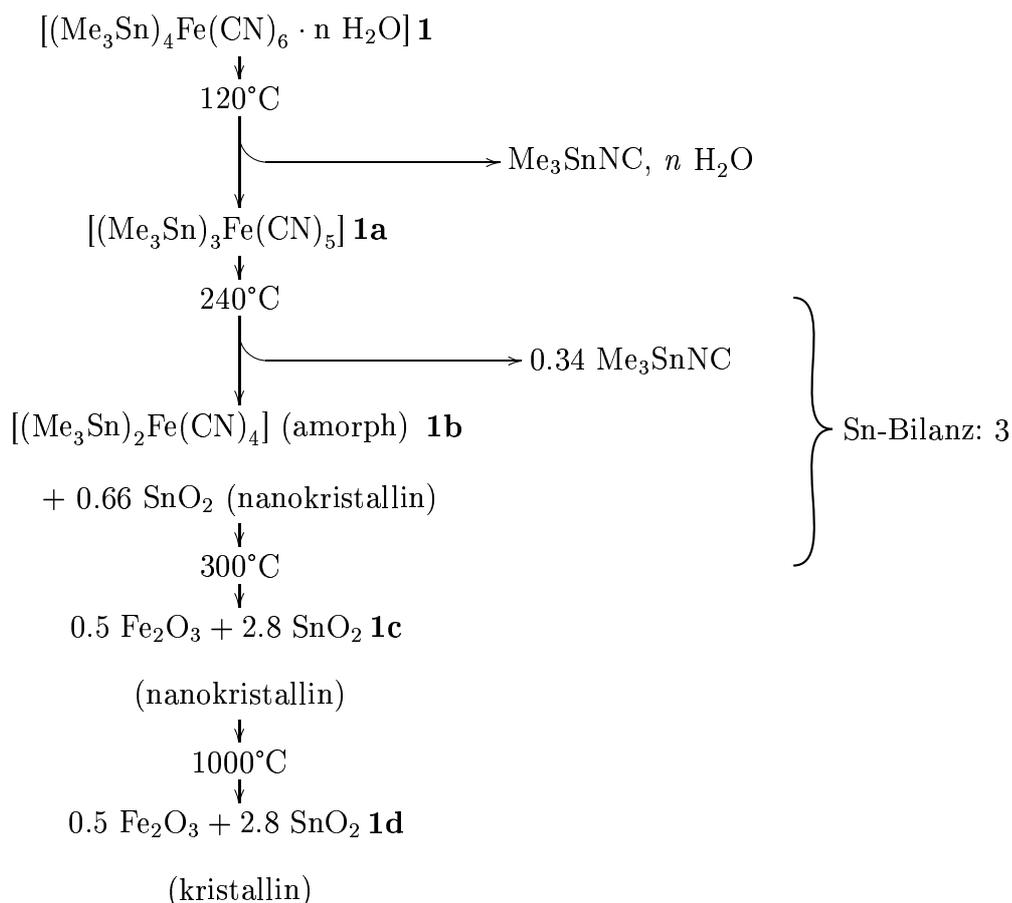
Tab. 3.8: Ergebnisse der EXAFS-Verfeinerung an der Sn K-Kante für die Verbindung **1b** (unter Berücksichtigung des Vorhandenseins von SnO₂). Die unterstrichenen Werte wurden konstant gehalten bzw. in feste Relation zu dem nächsten oberen, nicht unterstrichenen Wert gesetzt. Zum Vergleich sind die Abstände aus der Einkristallmessung⁴⁹ bzw. die kristallographischen Abstände im Zinndioxid⁶² mit angegeben.

Das nächste Zwischenprodukt **1c** besteht aus nanokristallinem SnO₂ und nanokristallinem Fe₂O₃ (s.o.). Es ist völlig röntgenamorph, aber die EXAFS-Daten zeigen deutlich die Anwesenheit von SnO₂. Die Ergebnisse sind zusammen mit denen des Endprodukts **1d** in Tabelle 3.9 dargestellt. Für **1c** wurden die Koordinationszahlen für die höheren Schalen relativ zu den kristallographischen Daten (8:4:8:8) festgesetzt: Sn-8 Sn, Sn-4 Sn, Sn-8 Sn und Sn-8 Sn. Für **1d** (kristallines SnO₂) wurde die Koordinationszahlen auf das Verhältnis 6:2:8:4:8:8 festgelegt.

Schale	$\frac{R(\text{krist.})}{\text{\AA}}$	1c			1d		
		$\frac{R}{\text{\AA}}$	N	$\frac{\sigma^2 \cdot 10^3}{\text{\AA}^2}$	$\frac{R}{\text{\AA}}$	N	$\frac{\sigma^2 \cdot 10^3}{\text{\AA}^2}$
Sn-6 O	2.06	2.05	6.4	4.8	2.06	6.1	2.4
Sn-2 Sn	3.18	3.23	1.3	5.9	3.21	2.0	2.6
Sn-8 Sn	3.71	3.74	2.8	10	3.75	<u>8.1</u>	4.3
Sn-4 Sn	4.74	4.77	<u>1.4</u>	13	4.46	<u>4.1</u>	4.1
Sn-8 Sn	5.71	5.47	<u>2.8</u>	26	5.70	<u>8.1</u>	11
Sn-8 Sn	5.83	5.70	<u>2.8</u>	14	6.02	<u>8.1</u>	4.7

Tab. 3.9: Ergebnisse der EXAFS-Verfeinerung an der Sn K-Kante für die Verbindungen **1c** und **1d** (SnO_2). Die unterstrichenen Werte wurden in fester Relation zu dem nächsten oberen, nicht unterstrichenen Wert gesetzt. Zum Vergleich sind unter $R(\text{krist.})$ die berechneten röntgenographischen Abstände des Zinndioxids angegeben.⁶²

Das Reaktionsschema der Thermolyse von **1** ist in Schema 3.1 als Übersicht dargestellt.



Schema 3.1: Übersicht der Zersetzung von **1** an Luft.

Während der Thermolyse werden insgesamt zwei Formeleinheiten Me_3SnNC abgegeben, woraus gefolgert werden kann, dass dieses eine sehr gute Abgangsgruppe ist, ähnlich den Me_3SiX -Gruppen, die als Abgangsgruppen in der Synthese von Nanoclustern verwendet werden.^{63,64} Dies wird auch durch eine Verschiebung des Eisen-Signals der Verbindung **1** im Mößbauerspektrum gegenüber der des Signals von $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ unterstützt. Diese weist auf eine höhere Elektronendichte im Eisen bei der Verbindung **1** hin: $\text{K}_4\text{Fe}(\text{CN})_6$ liegt bei 0.225 mm/s, das Polymer **1** liegt bei 0.155 mm/s bezogen auf Natriumprussid.⁶⁵ Die Ergebnisse der EXAFS-Untersuchungen legen nahe, dass zuerst die terminalen Trimethylzinn-Einheiten abgegeben werden: die mittlere Koordinationszahl des Zinns für Cyanid steigt, d.h. die Zahl der verbrückenden Me_3Sn -Einheiten nimmt zu. Im weiteren Verlauf werden Fe-CN-Sn-NC-Fe -Einheiten durch Fe-CN-Fe -Einheiten ersetzt, was an der wachsenden Koordinationszahl des Eisen mit Zinn in den EXAFS-Daten erkannt werden kann. Dies wird durch das Auftauchen einer (Fe-)NC-Schwingung im IR gestützt. Das Gitter kann den Verlust einer Me_3SnNC -Einheit noch ohne nennenswerten Verlust der Kristallinität verkraften (**1a** ist im XRD noch kristallin; siehe Abb. 3.16), wohingegen der Verlust weiterer Me_3SnNC -Einheiten zum Zusammenbruch der Fernordnung führt: die Verbindung wird röntgenamorph.

Oberhalb von etwa 250°C ist das Cyanid-verbrückte Netzwerk nicht mehr stabil und bricht zusammen, was schließlich mit Sauerstoffaufnahme einhergeht. Als erstes wird überschüssiges Zinn zu nanokristallinem SnO_2 umgewandelt, während das organometallische Polymer noch vorhanden ist (**1b**).

Diese Aussage ist dadurch gestützt, dass Fe_2O_3 mit Hilfe von EXAFS erst gefunden werden kann, nachdem die Cyanid-Liganden vollständig entfernt sind. Die Oxide des Eisens und Zinns bilden sich ab etwa 300°C nur naheordnet in nanokristalliner Form, da ihnen die Aktivierungsenergie zur Ausbildung kristalliner Strukturen fehlt. Dies deutet darauf hin, dass es sich bei der Reaktion um eine Festkörperreaktion unter sehr milden Bedingungen handelt, da sich sonst keine Nanokristalle bilden würden.

3.1.2 Thermolyse unter inerte und reduzierender Atmosphäre

Die Thermolyse von **1** wurde auch unter inerte (Argon) bzw. reduzierender (Formiergas, 5% H_2 in N_2) Atmosphäre durchgeführt. Hier wurden andere Reaktionsprodukte als an Luft gefunden (Tabelle 3.11). Unter Argon und Formiergas wurde – vereinfacht betrachtet – eine zweistufige Zersetzung beobachtet (Abb. 3.17).

Der Kurvenverlauf der Thermogravimetrie ist für die Zersetzung unter Formiergas und Argon identisch. Hier ist der Massenverlust anfangs geringer als bei der Thermolyse an Luft, was darauf zurückzuführen ist, dass in der ersten Stufe nur eine halbe

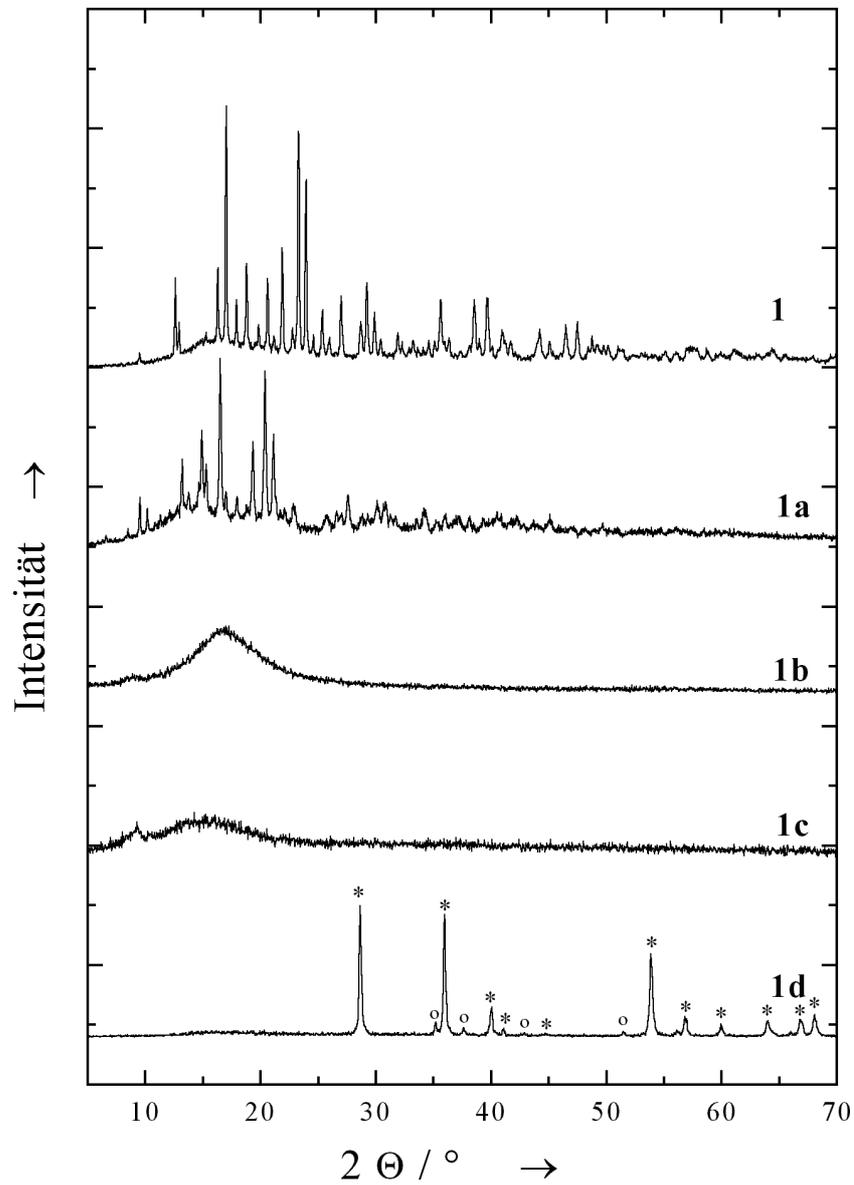


Abb. 3.16: Röntgenpulverdiffraktogramme der Komponenten **1-1d**. Die markierten Reflexe sind SnO_2 (*) und $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ (o) zuzuordnen.

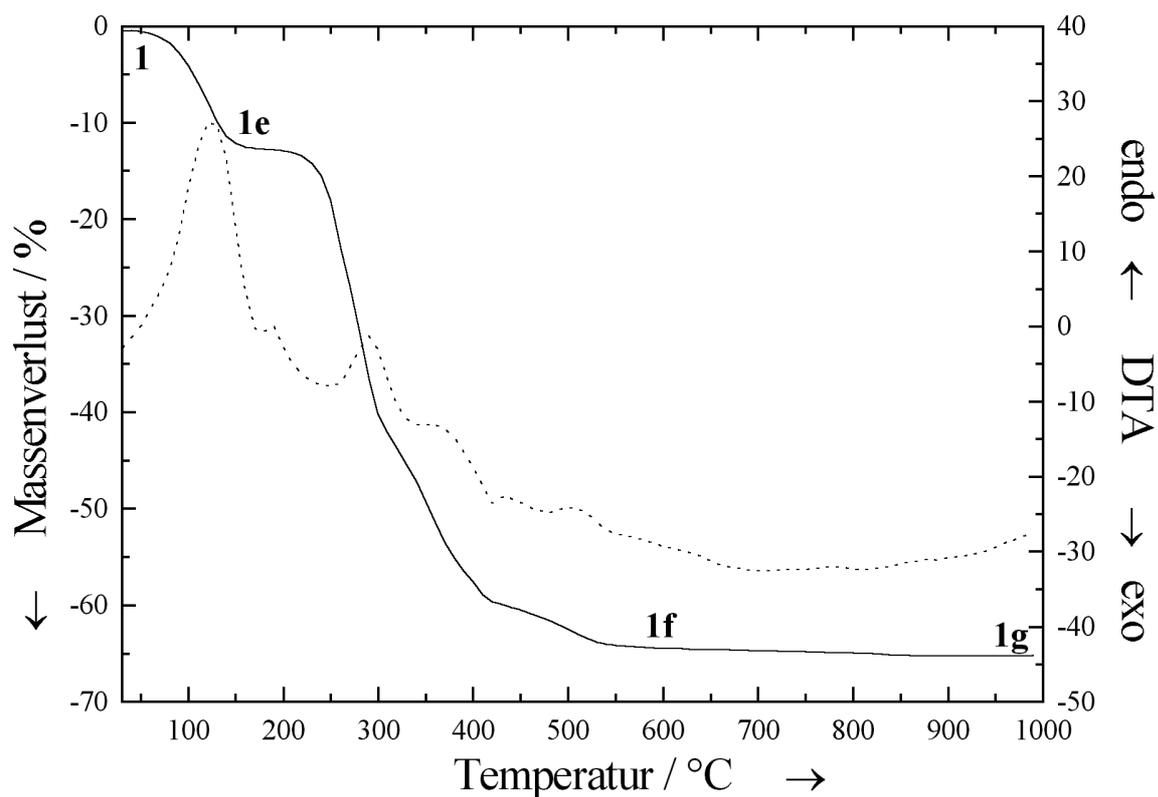


Abb. 3.17: TG-DTA der Thermolyse von **1** unter H_2/N_2 (5:95): Die Thermolyse erfolgt in endothermen Reaktionen. Im ersten Schritt (bis 120°C) wird Trimethylzinnisonitril abgegeben (**1e**). Zwischen 250°C und 550°C findet die endgültige Zersetzung statt, wobei auch hier die Produkte erst amorph (**1f**) und später kristallin vorliegen (**1g**).

Formeleinheit Me₃SnNC pro Molekül abgegeben wird. Dies steht in guter Übereinstimmung mit den elementaranalytischen Daten (Tab. 3.12). Auch hier bleibt nach Abgabe des Me₃SnNC die ursprüngliche Struktur noch erhalten. Im folgenden bricht das Gitter zusammen, wie in der Übersicht der Röntgenpulverdiffraktogramme (Abb. 3.18) und im IR (Abb. 3.19) deutlich zu erkennen ist, und es bilden sich als Endprodukte in beiden Fällen FeSn₂, Fe₃SnC, elementares Zinn sowie röntgenamorpher Kohlenstoff (**1g**); alle Endprodukte außer dem elementarem Kohlenstoff wurden mit Hilfe von XRD identifiziert (Abb. 3.18). Auf elementarem Kohlenstoff wurde angesichts des großen Kohlenstoff-Überschusses in den elementaranalytischen Daten zurückgeschlossen.

Der klassische Weg zur Darstellung dieser Endprodukte geht von Mischungen der Metalle aus. FeSn₂ kann aus Zinn-reichen Eisen/Zinn-Schmelzen durch Kristallisation^{66,67} oder durch Diffusion an einer Metall-Metall-Grenzschicht bei 300-600°C über mehrere Tage⁶⁸ gewonnen werden. Der Eisen-Zinn-Kohlenstoff-Perowskit Fe₃SnC (= SnCFe₃ ≈ CaTiO₃) hat eine interessante Struktur mit oktaedrisch koordiniertem Kohlenstoff (B-Position), verbrückenden Eisen-Atomen und kubisch koordiniertem Zinn (A-Position). Diese ferromagnetische Verbindung (T_C=220°C) wurde erstmals von Stadelmaier und Huetter durch induktives Schmelzen aus den Elementen bei 1050°C dargestellt.⁶⁹ Die für die Darstellung der gefundenen Komponenten auf konventionellem Wege nötigen Temperaturen und Reaktionszeiten sind deutlich höher bzw. länger als durch die Thermolyse des [(Me₃Sn)₄Fe(CN)₆].

Im IR-Spektrum ist auch bei der Verbindung **1e** eine Bande bei 2128 cm⁻¹ zu erkennen, die auf das Vorhandensein von Fe^{III}-gebundenem Cyanid hinweist. Die EXAFS-Untersuchungen zeigen für **1e** an der Eisen K-Kante eine Koordinationszahl von N(CN)=5.4 und N(Sn)=5.2. An der Zinn K-Kante ergibt sich eine Koordinationszahl von N(NC)=1.8 (s.Tab. 3.10). Dies deutet darauf hin, dass auch hier zunächst eine terminale Trimethylzinn-Einheit abgespalten wird.

Fe K-Kante				Sn K-Kante			
Schale	$\frac{R}{\text{Å}}$	N	$\frac{\sigma^2 \cdot 10^3}{\text{Å}^2}$	Schale	$\frac{R}{\text{Å}}$	N	$\frac{\sigma^2 \cdot 10^3}{\text{Å}^2}$
Fe-6 C	1.91	5.4	2.7	Sn-3 C	2.07	<u>3</u>	9.7
Fe-6 N	3.08	<u>5.4</u>	5.1	Sn-1.5 N	2.28	1.8	9.8
Fe-6 Sn	4.94	5.2	15	Sn-1.5 C	3.10	<u>1.8</u>	3.1
				Sn-1.5 Fe	5.10	<u>1.8</u>	2.7

Tab. 3.10: Ergebnisse der EXAFS-Verfeinerung an der Fe K-Kante und der Sn K-Kante für die Verbindung **1e**. Die unterstrichenen Werte wurden konstant gehalten bzw. in feste Relation zu dem nächsten oberen, nicht unterstrichenen Wert gesetzt.

Es ergibt sich unter Argon und H₂/N₂ das in Schema 3.2 dargestellte Reaktionsschema.

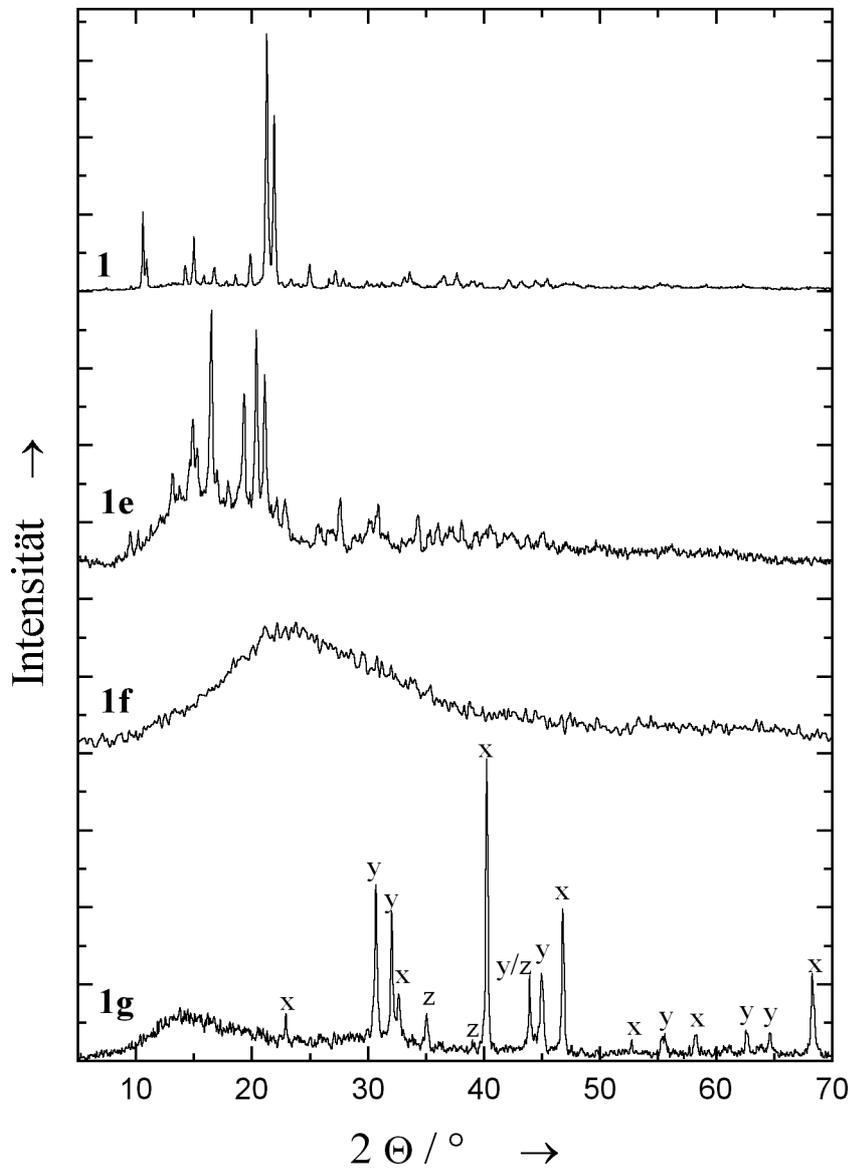


Abb. 3.18: Röntgenpulverdiffraktogramme der Thermolyseprodukte von $[(\text{Me}_3\text{Sn})_4\text{Fe}(\text{CN})_6]$ unter Argon-Atmosphäre. Der Verlust der kristallinen Struktur nach der ersten Zersetzungsstufe ist deutlich zu erkennen. Gekennzeichnet sind die Reflexe für Fe_3SnC (x), Sn (y) und FeSn_2 (z).

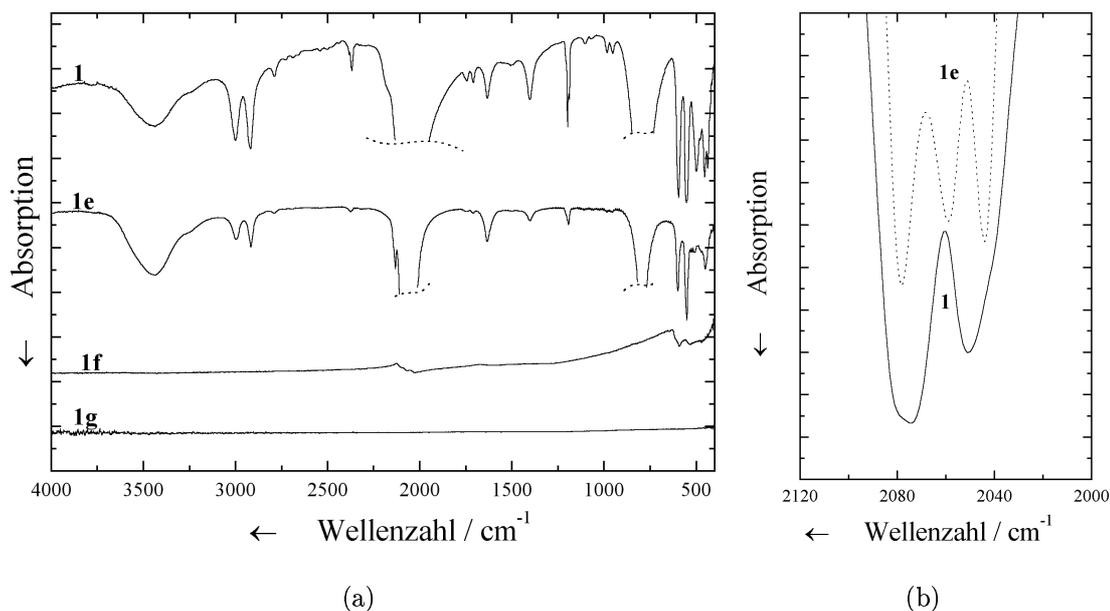
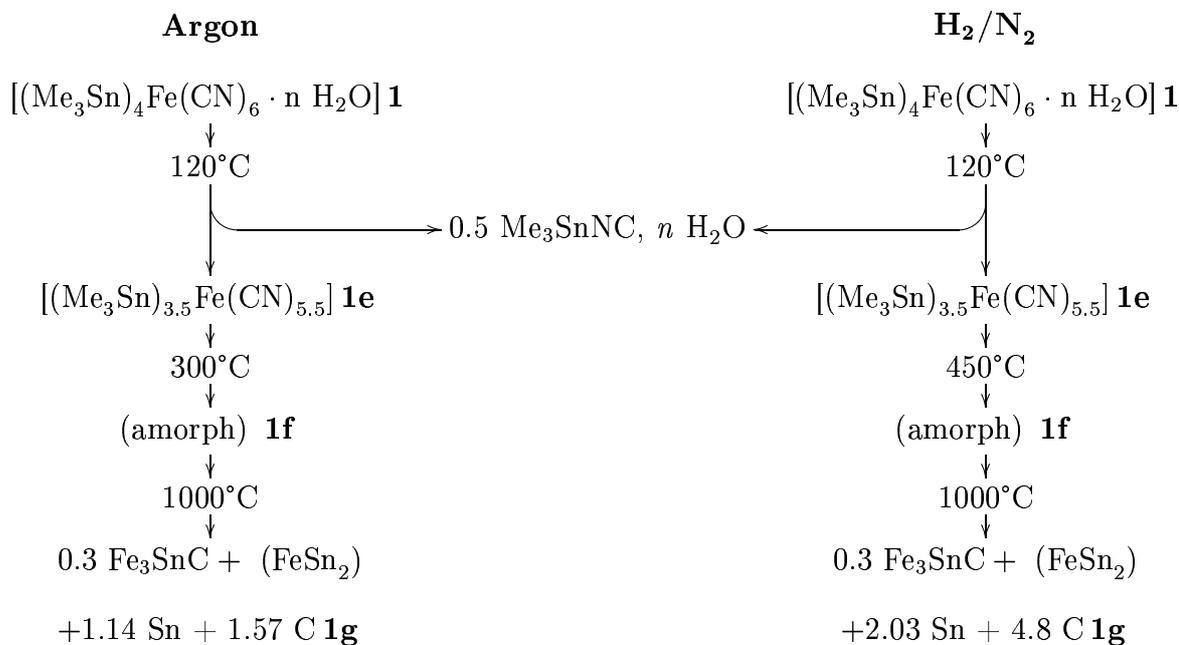


Abb. 3.19: IR-Spektren der Zersetzungsprodukte von **1** nach Erhitzen auf 1000°C unter Argon-Atmosphäre. Die sehr intensiven $\nu(\text{CN})$ -Banden wurden in (a) zur besseren Übersicht abgeschnitten und in (b) vergrößert dargestellt.



Schema 3.2: Übersicht der Zersetzungsstufen von **1** unter inerte (Argon) und reduzierender (H₂/N₂) Atmosphäre.

Startverbindung (Farbe)	Atmosphäre	Erste Zwischenstufe	Zweite Zwischenstufe
$[(\text{Me}_3\text{Sn})_4\text{Fe}(\text{CN})_6 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}]$ 1 (weiß)	Luft	$[(\text{Me}_3\text{Sn})_3\text{Fe}(\text{CN})_5]$ 1a (120°C; $\Delta m = -26(9)$ %) (weiß)	$[(\text{Me}_3\text{Sn})_2\text{Fe}(\text{CN})_4] + \text{SnO}_2$ (nanokrist.) 1b (240°C; $\Delta m = -35(8)$ %) (violett)
$[(\text{Me}_3\text{Sn})_4\text{Fe}(\text{CN})_6 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}]$ 1 (weiß)	Argon	$[(\text{Me}_3\text{Sn})_{3.5}\text{Fe}(\text{CN})_{5.5}]$ 1e (120°C; $\Delta m = -15(2)$ %) (hellblau)	
$[(\text{Me}_3\text{Sn})_4\text{Fe}(\text{CN})_6 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}]$ 1 (weiß)	H_2/N_2	$[(\text{Me}_3\text{Sn})_{3.5}\text{Fe}(\text{CN})_{5.5}]$ 1e (120°C; $\Delta m = -12(2)$ %) (hellblau)	
Startverbindung (Farbe)	Atmosphäre	Dritte Zwischenstufe	Vierte Zwischenstufe
$[(\text{Me}_3\text{Sn})_4\text{Fe}(\text{CN})_6 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}]$ 1 (weiß)	Luft	$0.5 \text{Fe}_2\text{O}_3 + 2.8 \text{SnO}_2$ (nanokristallin) 1c (300°C; $\Delta m = -45(6)$ %) (ocker)	$0.5 \text{Fe}_2\text{O}_3 + 2.8 \text{SnO}_2$ (kristallin) 1d (1000°C; $\Delta m = -45(6)$ %) (rot)
$[(\text{Me}_3\text{Sn})_4\text{Fe}(\text{CN})_6 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}]$ 1 (weiß)	Argon	amorph 1f (450°C; $\Delta m = -65(4)$ %) (dunkelblau)	FeSn_2^* , Fe_3SnC , Sn , C 1g (1000°C; $\Delta m = -65(4)$ %) (schwarz)
$[(\text{Me}_3\text{Sn})_4\text{Fe}(\text{CN})_6 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}]$ 1 (weiß)	H_2/N_2	amorph 1f (600°C; $\Delta m = -54(3)$ %) (dunkelblau)	FeSn_2^* , Fe_3SnC , Sn , C 1g (1000°C; $\Delta m = -54(3)$ %) (schwarz)

Tab. 3.11: Zusammenstellung der Endprodukte der Thermolyse-Experimente von **1** bis **1g**. Geringe Mengen an Reaktionsprodukten sind mit einem Stern * gekennzeichnet. Die angegebenen Daten für den Massenverlust (Δm) geben den jeweiligen Verlust bezüglich der anfänglichen Probemasse bei $t = 0$ an ($m = 100\%$ / $\Delta m = 0\%$). Alle Experimente wurden mit einer Heizrate von 10 K min^{-1} durchgeführt. Die Standardabweichung ist als Fehler in Klammern angegeben. Die Elementaranalytischen Daten sind in Tabelle 3.12 angegeben.

3.1.3 Thermolyse der Reaktionsprodukte unter inversen Reaktionsbedingungen

Führt man mit der TG ein Temperaturprogramm gemäß Abbildung 3.20 durch, so erhält man je nach Reaktionsbedingungen einen zusätzlichen Massenverlust (Reduktion der Thermolyseprodukte, die unter oxidativen Bedingungen erhalten wurden) oder eine erneute Massenzunahme (Oxidation der Thermolyseprodukte unter reduktiven/inerten Bedingungen). Die Reaktion erfolgt hierbei im ersten Fall unter zwischenzeitlicher Isolierung der Reaktionsendprodukte der Thermolyse unter oxidativen Bedingungen, da hier ein kompletter Austausch der Atmosphäre für den zweiten Teil der Untersuchung notwendig ist. Im zweiten Teil (Oxidation der unter inerten Bedingungen erhaltenen Thermolyseprodukte) ist dies nicht zwingend erforderlich, da die Oxidationskraft des Sauerstoffs groß genug ist.

Im ersten Fall wurde daher in der Abkühlphase nach der Thermolyse unter inerter Atmosphäre unterhalb 200°C das Spülgas von Argon zu Druckluft gewechselt, ohne die Probe aus der Thermowaage zu entfernen.

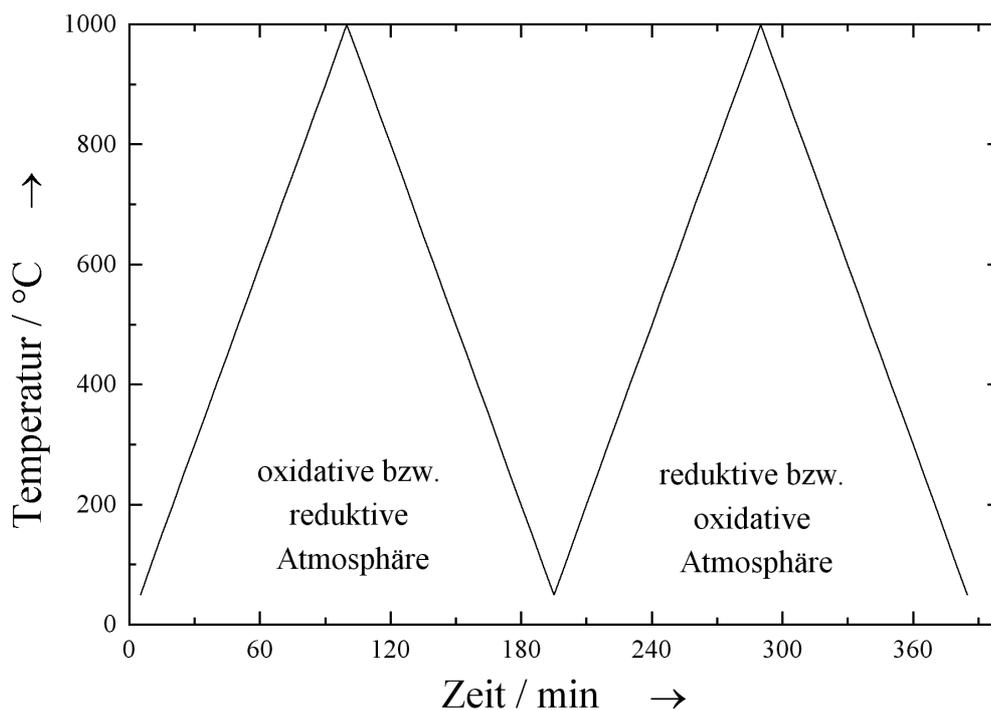


Abb. 3.20: Temperaturprogramm einer Thermolyse zunächst an Luft und anschließend unter H_2/N_2 .

Bei der Thermolyse der Reaktionsprodukte **1d** unter reduzierender Atmosphäre erhält man einen zusätzlichen Massenverlust von 23.4% (Abb. 3.21). Da das entstehende Produkt eine Metallkugel war, wurde diese bei einem Druck von 12 t gepresst und dann röntgenographisch untersucht. Das Thermolyseprodukt besteht aus FeSn_2 und elementarem Zinn (Abb. 3.23). Das Entstehen der Phase FeSn_2 ist gut an dem

	C	H	N	Fe	Sn
1					
gefunden	23.9	4.3	9.3	6.3	52.7
ber. für $[(\text{Me}_3\text{Sn})_4\text{Fe}(\text{CN})_6 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}]$	23.9	4.4	9.3	6.2	52.6
120°C 1a (Luft)					
gefunden	24.4	4.2	9.6	6.4	55.9
ber. für $[(\text{Me}_3\text{Sn})_3\text{Fe}(\text{CN})_5]$	24.8	4.0	10.3	8.2	52.6
120°C 1e (Argon)					
gefunden	24.3	4.1	9.5	6.3	52.8
ber. für $[(\text{Me}_3\text{Sn})_{3.5}\text{Fe}(\text{CN})_{5.5}]$	24.9	4.1	9.9	7.2	53.8
120°C 1e (H_2/N_2)					
gefunden	24.7	4.1	9.5	-	-
ber. für $[(\text{Me}_3\text{Sn})_{3.5}\text{Fe}(\text{CN})_{5.5}]$	24.9	4.1	9.9	7.2	53.8
240°C 1b (Luft)					
gefunden	19.7	3.3	8.9	6.6	55.4
ber. für $[(\text{Me}_3\text{Sn})_2\text{Fe}(\text{CN})_4] + 0.66 \text{SnO}_2$	20.5	3.1	9.5	9.5	53.8
300°C 1c (Luft)					
gefunden	0.8	0.4	0.9	11.6	60.5
ber. für $0.5 \text{Fe}_2\text{O}_3 + 2.8 \text{SnO}_2$	0	0	0	11.1	66.2
450°C 1f (inert)					
gefunden	8.8	0.2	0.7	21.5	67.3
ber. für $0.33 \text{Fe}_3\text{SnC} + (\text{FeSn}_2)$ + 1.14 Sn + 1.57 C	9.0	0	0	22.0	69.0
600°C 1f (reduktiv)					
gefunden	10.1	0.1	0.4	-	-
ber. für $0.33 \text{Fe}_3\text{SnC} + (\text{FeSn}_2)$ + 2.03 Sn + 4.8 C	12.1	0	0	28.1	59.8
1000°C 1d (Luft)					
gefunden	0.3	0.2	0.1	13.5	61.0
ber. für $0.5 \text{Fe}_2\text{O}_3 + 2.8 \text{SnO}_2$	0	0	0	11.1	66.2
1000°C 1g (inert)					
gefunden	8.2	0.1	0.6	21.6	67.7
ber. für $0.33 \text{Fe}_3\text{SnC} + (\text{FeSn}_2)$ + 1.14 Sn + 1.57 C	9.0	0	0	22.0	69.0
1000°C 1g (reduktiv)					
gefunden	9.9	0.2	0.1	27.4	64.7
ber. für $0.33 \text{Fe}_3\text{SnC} + (\text{FeSn}_2)$ + 2.03 Sn + 4.8 C	12.1	0	0	28.1	59.8

Tab. 3.12: Elementaranalyse von $[(\text{Me}_3\text{Sn})_4\text{Fe}(\text{CN})_6 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}]$ **1** und seinen Zwischenstufen während der Zersetzung zu $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{SnO}_2$ (Thermolyse unter Luft-Atmosphäre) bzw. Fe_2Sn , Fe_3SnC , Sn und C (Thermolyse unter inerter/reduzierender Atmosphäre).

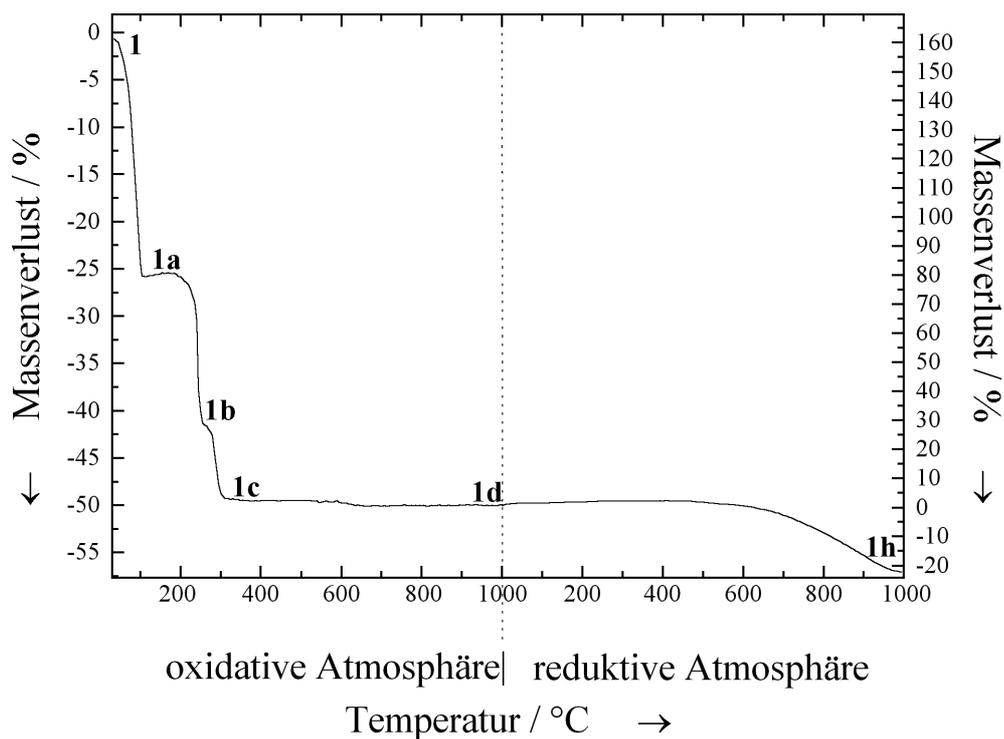


Abb. 3.21: TG-Kurve der Thermolyse von **1** zunächst an Luft und anschliessend unter H_2/N_2 . Das unter oxidativer Atmosphäre erhaltene Gemisch aus Fe_2O_3 und SnO_2 wird reduziert. Die linke %-Skala gilt für die Thermolyse unter oxidativer Atmosphäre, die rechte Skala für die reduktive Atmosphäre. Die Probe wurde zwischenzeitlich isoliert, daher ist der Massenverlust für die Thermolyse unter reduzierender Atmosphäre auf die eingesetzte Masse an **1d** bezogen.

Phasendiagramm (Abb. 3.22) zu erklären: Es liegt hier ein Zinn-Gehalt von 84 At-% vor (berechnet aus den Massenverlusten unter der Annahme, dass das Eisen quantitativ erhalten bleibt).

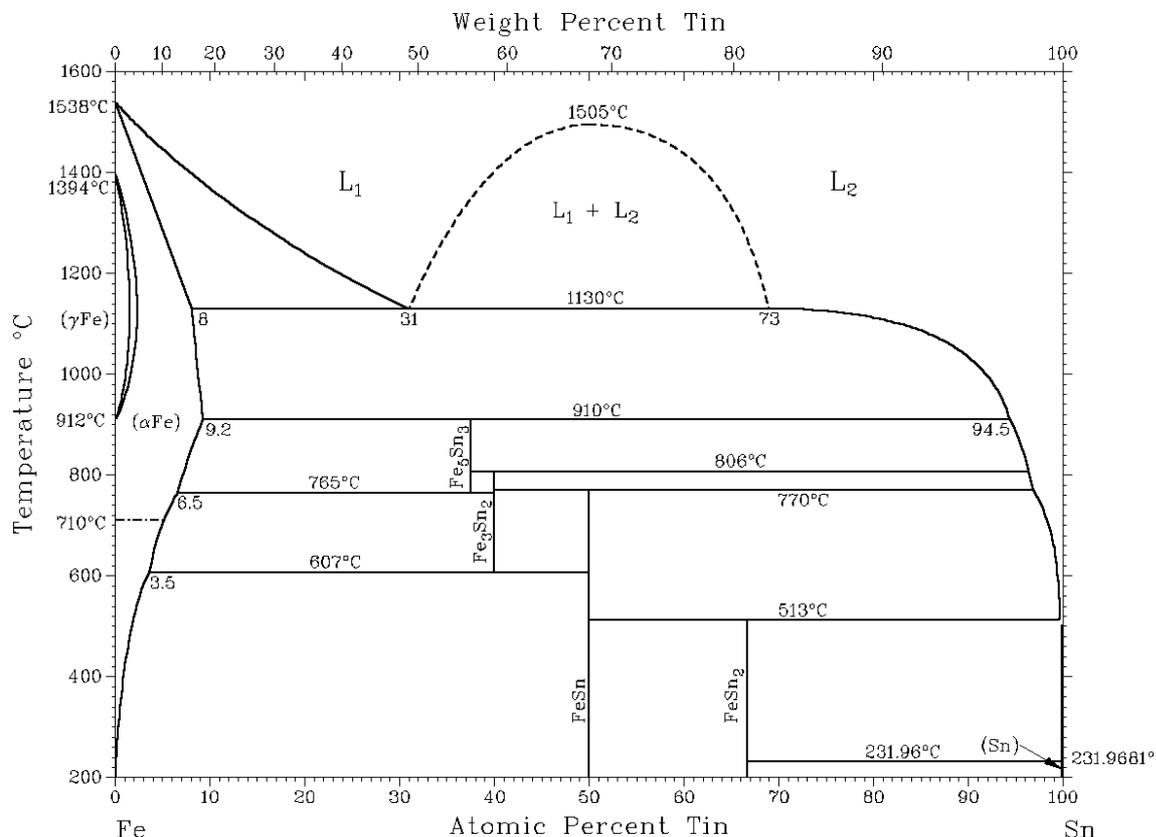


Abb. 3.22: Phasendiagramm von Eisen und Zinn.²⁸

Die elektronenmikroskopischen Aufnahmen zeigen, dass die Probe unterschiedliche Morphologien aufweist (Abb. 3.24). Es gibt Bereiche, die gemäß EDX-Untersuchungen im Verhältnis mehr Eisen als Zinn aufweisen (Abb. 3.24(c) und 3.24(e)) und Bereiche, die im Verhältnis weniger Eisen als Zinn aufweisen (Abb. 3.24(d) und 3.24(f)).

Unter der Annahme, dass das Eisen während aller Reaktionen quantitativ vorhanden bleibt, ergibt sich nach Schema 3.3 ein erwarteter Massenverlust von 50% in oxidativer und 23% in reduzierender Atmosphäre. Gefunden werden in oxidativer Atmosphäre 49% und in reduzierender Atmosphäre 23%.

Werden die Produkte der Thermolyse von **1** unter inerten Bedingungen in oxidativer Atmosphäre aufgeheizt, so tritt eine Massenzunahme ein (Abb. 3.25). Es entstehen Fe_2O_3 und SnO_2 (**1g**), wie aus Abbildung 3.26 hervorgeht. Unter der Annahme, dass das Eisen während der Reaktion quantitativ erhalten bleibt, ergibt sich ein Gesamtmassenverlust während der Reaktion von 60.9%. Dies stimmt mit dem gefundenen Wert von 53.3% recht gut überein. Da die Probe hier nicht isoliert wurde, ist dieser Massenverlust auf die Ausgangsverbindung **1** bezogen.

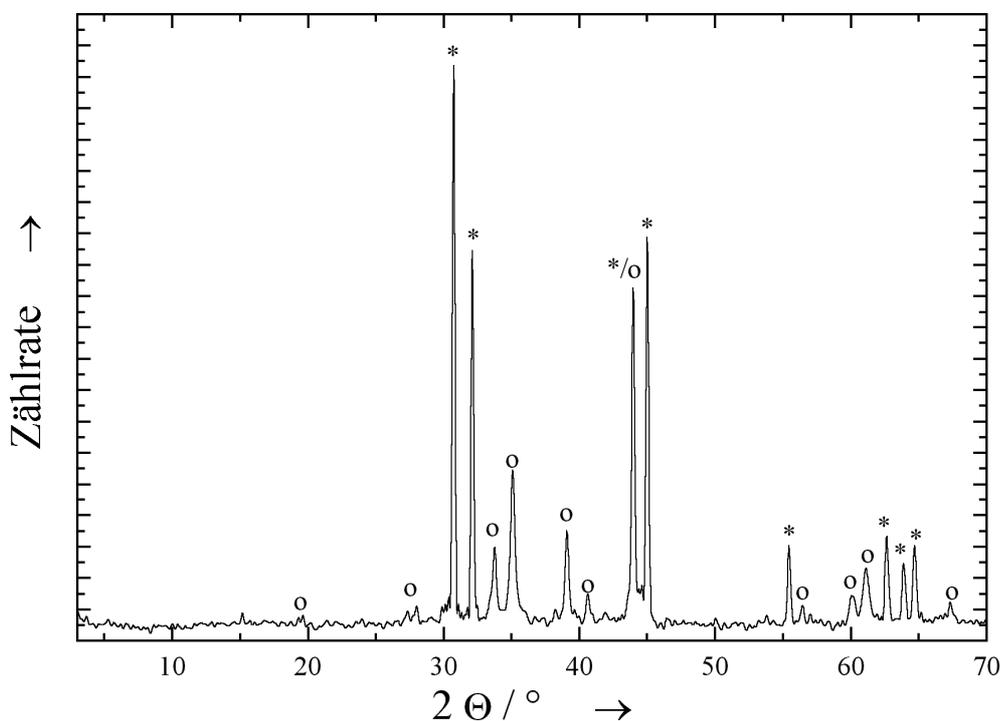


Abb. 3.23: Röntgenpulverdiffraktogramm von **1h**. Die markierten Reflexe sind Sn (*) und FeSn_2 (o) zuzuordnen.

1	$\xrightarrow{\text{ox.}}$	$0.5 \text{ Fe}_2\text{O}_3 + 2.5 \text{ SnO}_2$	$\xrightarrow{\text{red.}}$	$\text{FeSn}_2 + 0.5 \text{ Sn}$
gef.				-23.4%
ber.				-22.8%

Schema 3.3: Ergebnisse der Thermolyse von **1** an Luft und anschließende Thermolyse unter H_2/N_2 . Angegeben sind die für den jeweiligen Schritt berechneten und gefundenen Massenverluste. Die prozentualen Massenänderungen für die zweite Thermolyse beziehen sich auf die Masse des Produktes der ersten Thermolyse.

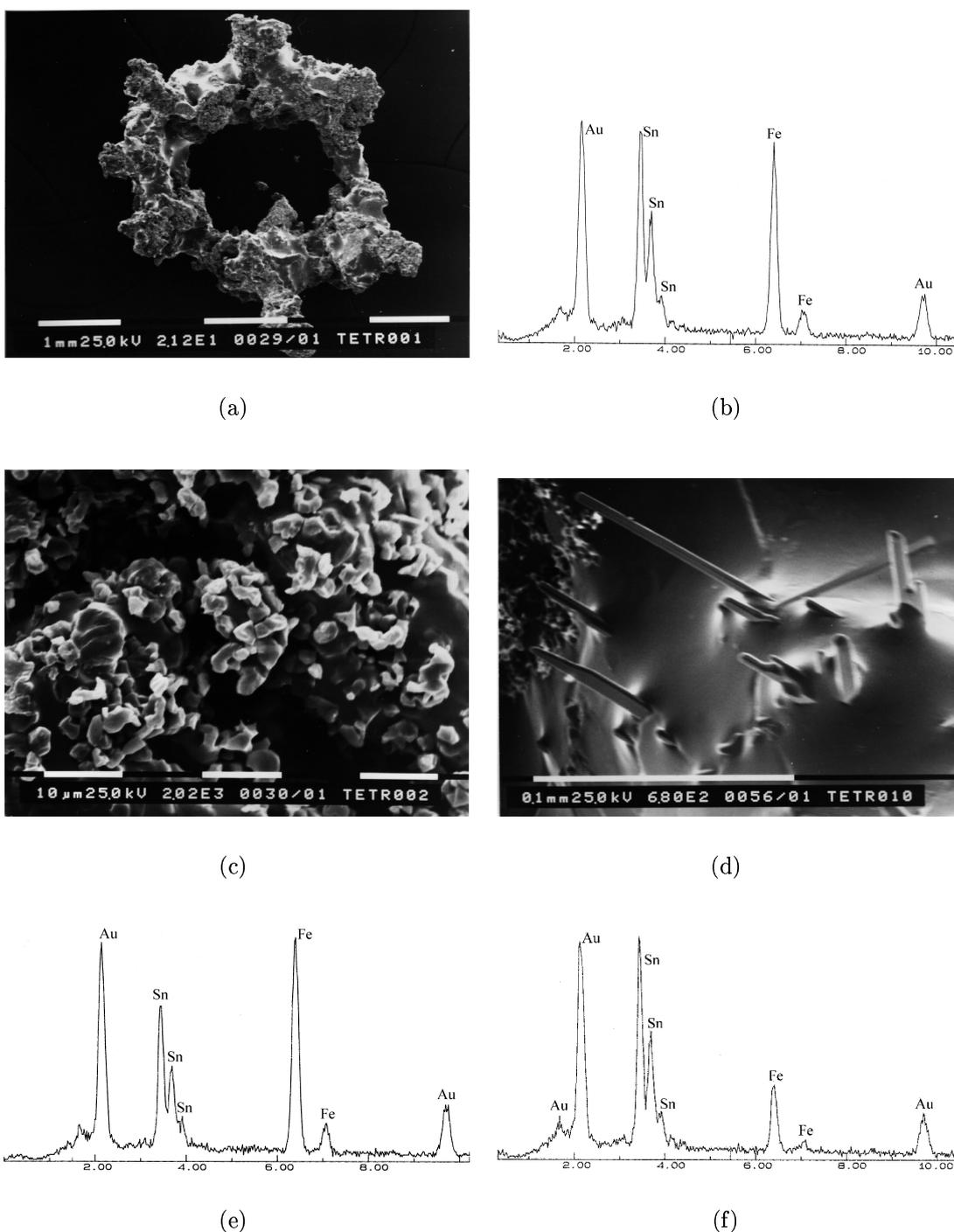


Abb. 3.24: Elektronenmikroskopische Aufnahme des Reaktionsproduktes der Thermolyse von **1** zunächst an Luft und nachfolgend unter H_2/N_2 . (a) Gesamtübersicht mit (b) EDX-Spektrum; (c) Vergrößerter Ausschnitt eines Bereiches mit rauher Oberfläche mit (e) EDX-Spektrum; (d) Vergrößerter Ausschnitt eines Bereiches mit nadelförmigem Aussehen mit (f) EDX-Spektrum. Der Bereich mit der rauhen Oberfläche enthält deutlich mehr Eisen, der Bereich mit dem nadelförmigen Aussehen enthält mehr Zinn.

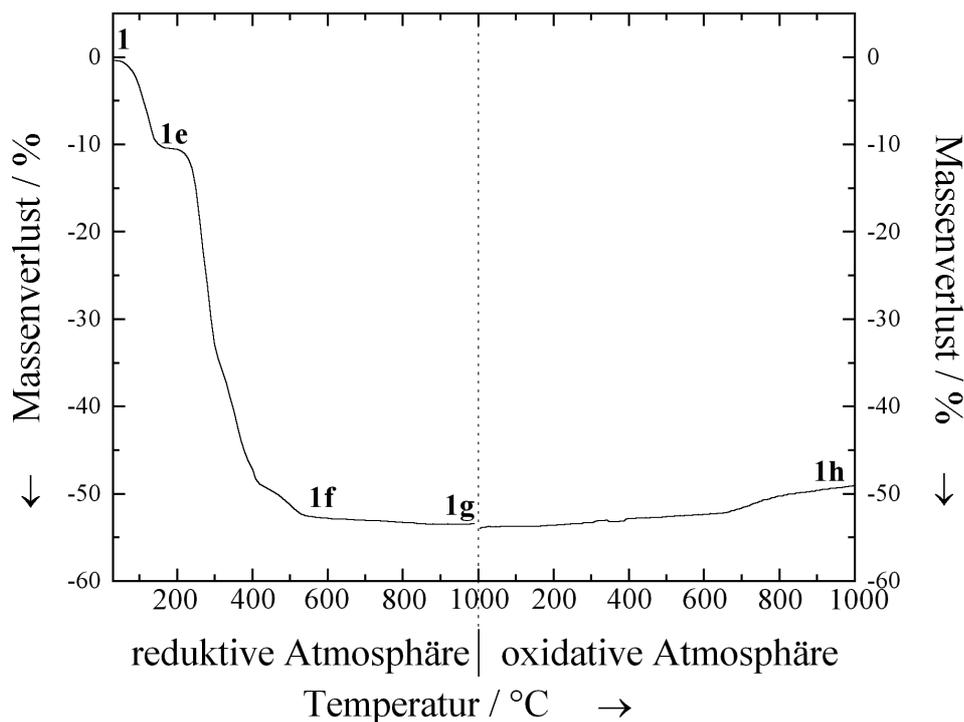


Abb. 3.25: TG-Kurve der Thermolyse von **1** zunächst unter Argon und anschließend an Luft. Das unter reduzierender Atmosphäre erhaltene Gemisch aus Fe_3SnC , FeSn_2 und Sn wird zu Fe_2O_3 und SnO_2 oxidiert. Hier wurde die Probe nicht isoliert, der Massenverlust bezieht sich daher immer auf die Ausgangsverbindung **1**.

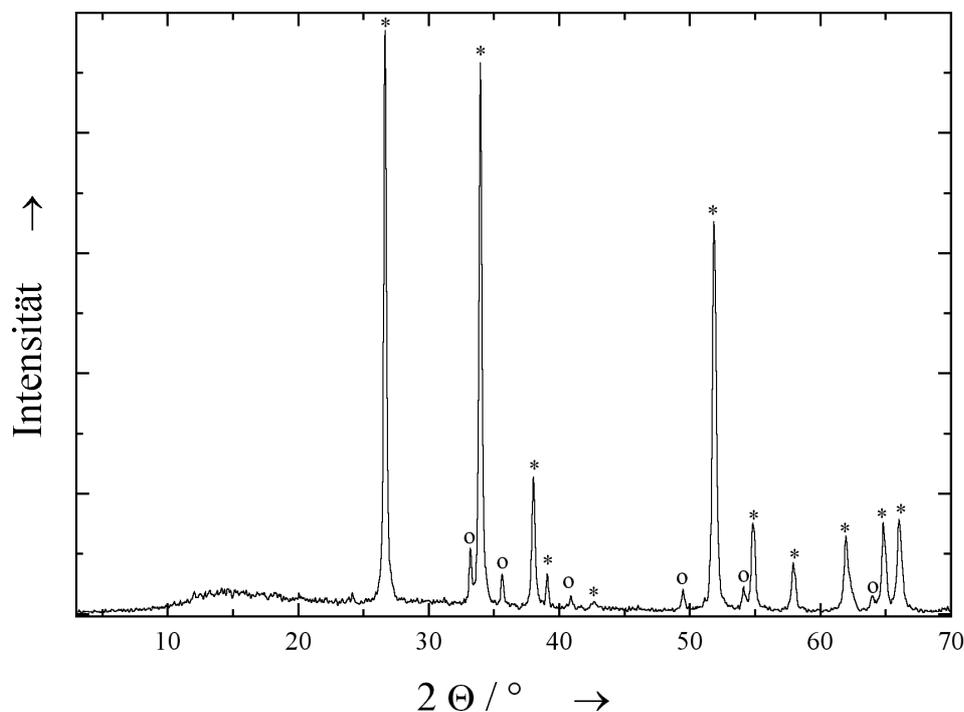


Abb. 3.26: Röntgenpulverdiffraktogramm von **1g**. Die markierten Reflexe sind Fe_2O_3 (o) und SnO_2 (*) zuzuordnen.

Die Reaktion $\text{Fe}_2\text{O}_3(\text{s}) + 3 \text{H}_2(\text{g}) \rightarrow 2 \text{Fe}(\text{s}) + 3 \text{H}_2\text{O}(\text{g})$ findet bei Raumtemperatur nicht statt. Bei 1000°C ist die Reaktion aber möglich. Ähnlich ist die Situation bei der Reaktion $\text{SnO}_2(\text{s}) + 2 \text{H}_2(\text{g}) \rightarrow \text{Sn}(\text{s}) + 2 \text{H}_2\text{O}(\text{g})$. Die Berechnung der entsprechenden Reaktionsenthalpien ist in Anhang A.1.1 und A.1.2 durchgeführt. Bei der Oxidation der Metalle ($2 \text{Fe} + 3 \text{O}_2 \rightarrow 2 \text{Fe}_2\text{O}_3$ bzw. $\text{Sn} + \text{O}_2 \rightarrow \text{SnO}_2$) wird folgende Energie frei:

$$\begin{aligned} \Delta_f G_{298}^0(\text{Reaktion}) &= 2 \cdot \Delta_f G_{298}^0(\text{Fe}_2\text{O}_3(\text{s})) \\ &\quad - \left(2 \cdot \Delta_f G_{298}^0(\text{Fe}(\text{s})) + 3/2 \cdot \Delta_f G_{298}^0(\text{O}_2(\text{g})) \right) \\ &= 2 \cdot (-742.24 \text{ kJ mol}^{-1}) - (2 \cdot 0 + 3/2 \cdot 0 \text{ kJ mol}^{-1}) \\ &= -1484.48 \text{ kJ mol}^{-1} \end{aligned}$$

bzw.

$$\begin{aligned} \Delta_f G_{298}^0(\text{Reaktion}) &= \Delta_f G_{298}^0(\text{SnO}_2(\text{s})) - \left(\Delta_f G_{298}^0(\text{Sn}(\text{s})) + \Delta_f G_{298}^0(\text{O}_2(\text{g})) \right) \\ &= (-519.65 \text{ kJ mol}^{-1}) - (0 \text{ kJ mol}^{-1} + 0 \text{ kJ mol}^{-1}) \\ &= -519.65 \text{ kJ mol}^{-1} \end{aligned}$$

3.1.4 Zusammenfassung und Vergleich der Thermolyse an Luft und unter Argon sowie unter H₂/N₂

Grundsätzlich erfolgt die Thermolyse von **1** anfangs unter Verlust von reinem Trimethylzinnisonitril, welches als ungeladener Stanna-Isonitril-Ligand (Me₃SnNC) eine gute Abgangsgruppe darstellt. Die Menge des abgegebenen Trimethylzinnisonitrils hängt von der umgebenden Atmosphäre ab. Während an Luft ein Trimethylzinnisonitril pro Formeleinheit abgegeben wird, so ist es gemäß TG und Elementaranalyse unter reduzierender/inertter Atmosphäre nur ein halbes Trimethylzinnisonitril pro Formeleinheit. Die Röntgenpulverdiffraktogramme der jeweils ersten Zersetzungsstufe aus der TG (Abb. 3.27) und die IR-Spektren (Abb. 3.28) zeigen, dass die Morphologie der Produkte identisch ist. Interessant ist in diesem Zusammenhang, dass die Thermolyse im Vakuum eine deutlich höhere Temperatur benötigt. Hier findet die Abgabe des Trimethylzinnisonitrils erst oberhalb von 220°C statt und es entsteht sofort **1b**.

Die EXAFS-Ergebnisse legen nahe, dass in jedem Falle zunächst die terminalen Trimethylzinn-Einheiten abgegeben werden. Oberhalb von etwa 250°C ist das Cyanid-verbrückte Gitter nicht mehr stabil: die Struktur bricht zusammen und es findet eine Oxidation (an Luft) bzw. eine Pyrolyse (unter Argon bzw. Was-

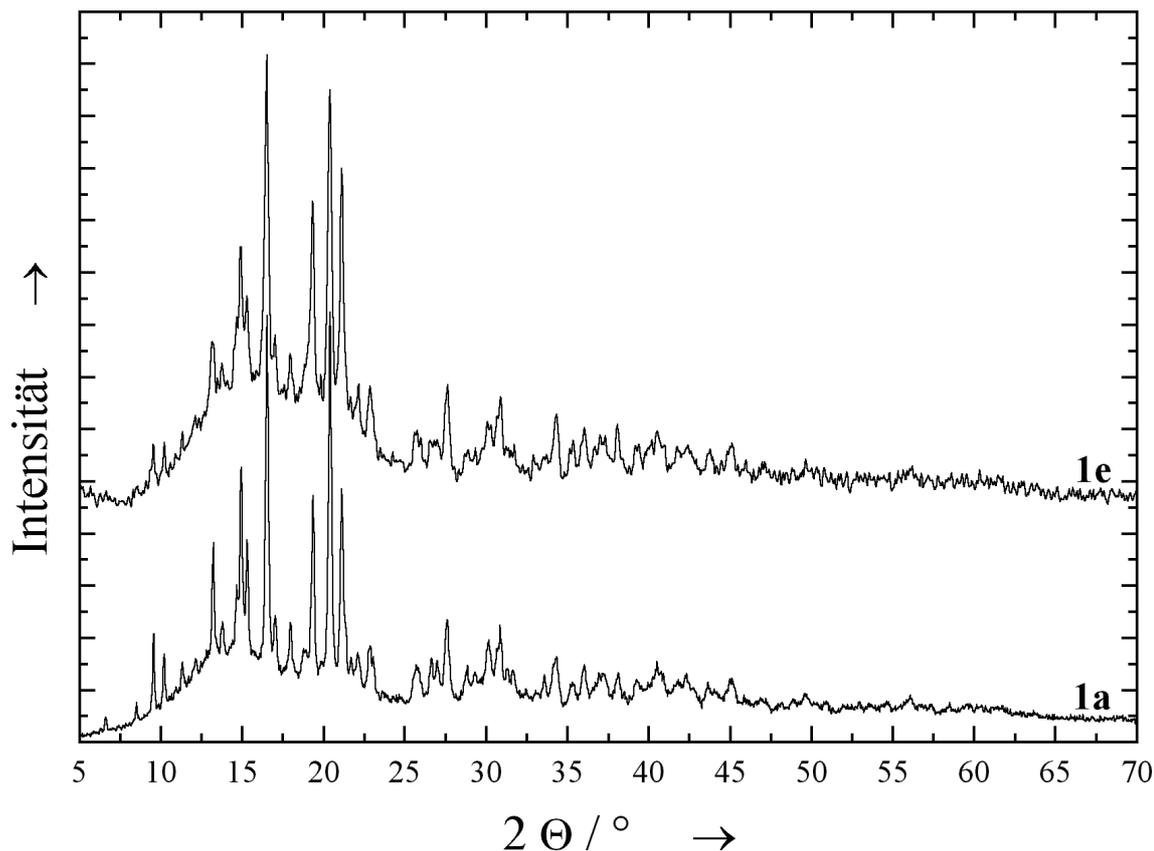


Abb. 3.27: Vergleicht man die Röntgenpulverdiffraktogramme der jeweils ersten Zersetzungsstufen unter Luft (**1a**) und Argon (**1e**) miteinander, so fällt auf, dass sie trotz unterschiedlicher Zusammensetzung ähnlich sind.

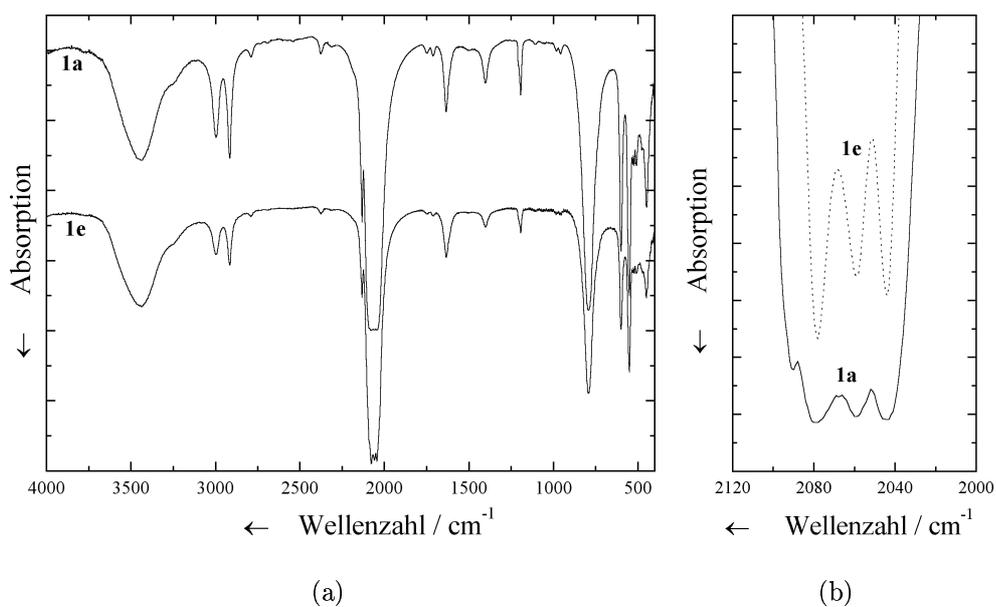
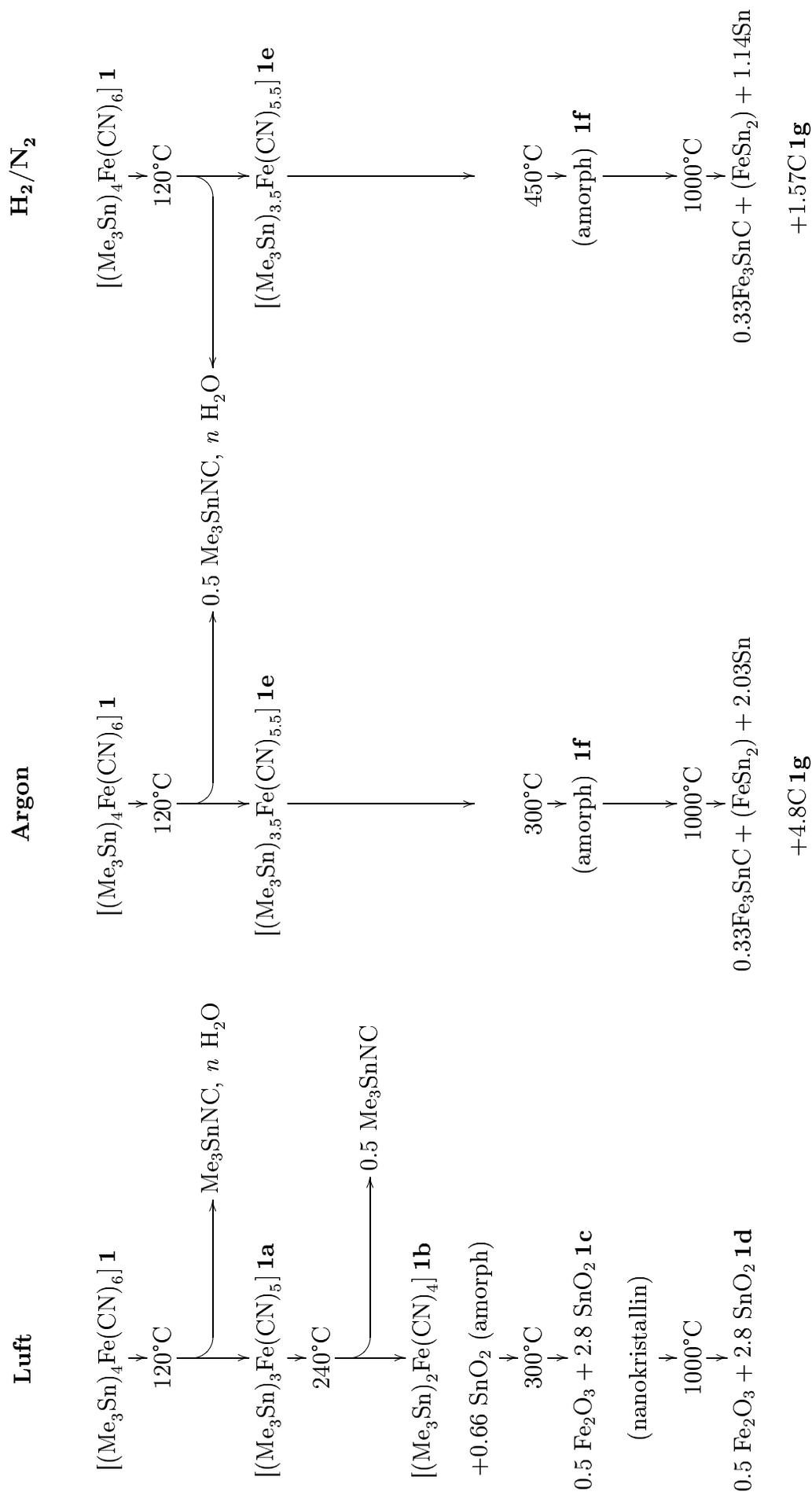


Abb. 3.28: Auch die IR-Spektren der jeweils ersten Zersetzungsstufen unter Luft (**1a**) und Argon (**1e**) sind gleich. Die sehr intensiven $\nu(\text{CN})$ -Banden sind in (b) vergrößert dargestellt.

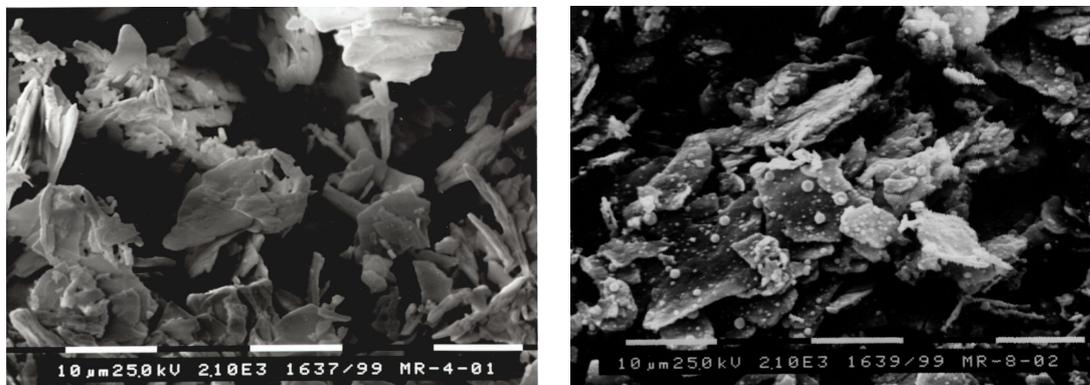
serstoff) statt. Bei der Thermolyse unter inerten/reduktiven Bedingungen wird hierbei nochmals Zinn abgegeben, wie an den hohen Massenverlusten und den elementaranalytischen Daten erkannt werden kann.

In Abbildung 3.29 sind die REM-Bilder der Endprodukte der Thermolyse von **1** bei 1000°C an Luft (Abb. 3.29(a)) und unter H₂/N₂ (Abb. 3.29(b)) dargestellt. Beide Proben haben (obwohl sie chemisch völlig unterschiedlich sind) die gleiche scheibenförmige Morphologie. Das Produkt, welches unter reduzierender Atmosphäre erhalten wurde, besitzt zusätzlich einige kleine Kugeln auf der Oberfläche, welche durch EDX als elementares Zinn identifiziert werden konnten. Unter Berücksichtigung der hohen Reaktionstemperatur von 1000°C und des niedrigen Schmelzpunktes des Zinns (232°C) ist anzunehmen, dass eine flüssige Phase während der Reaktion unter inerter und reduzierender Atmosphäre vorliegt. Dies ist bei der Reaktion an Luft auszuschließen, da hier kein elementares Zinn auftritt.



Schema 3.4: Vergleichende Übersicht der Zersetzungsstufen von $\mathbf{1}$ unter verschiedenen Atmosphären.

Zum besseren Vergleich sind die Reaktionsstufen der Thermolyse von **1** unter verschiedenen Atmosphären in Schema 3.4 nochmals nebeneinander dargestellt. Die entsprechend erwarteten und gefundenen Gesamtmassenverluste sind in Schema 3.5 aufgelistet.



(a)

(b)

Abb. 3.29: Darstellung der REM-Bilder der Zersetzungsprodukte von **1** unter Luft (a) und Argon (b) bei 1000°C.

1	$\xrightarrow{ox.}$	0.5 Fe ₂ O ₃ + 2.5 SnO ₂	$\xrightarrow{red.}$	FeSn ₂ + 0.5 Sn
gef.				-23.4%
ber.				-22.8%
1	\xrightarrow{inert}	0.3 Fe ₃ SnC + 1.14 Sn	$\xrightarrow{ox.}$	0.5 Fe ₂ O ₃ + 1.44 SnO ₂
gef.		+ 1.57 C		+33.4%
ber.				+33.5%

Schema 3.5: Massenverluste der Thermolyse von **1** unter verschiedenen Atmosphären. Angegeben sind jeweils die berechneten und gefundenen Massenverluste für die jeweiligen Thermolyseschritte. Die prozentualen Massenänderungen der zweiten Thermolyse beziehen sich auf die Massen der Produkte der ersten Thermolyse.

Die Thermische Analyse von **1** und **4** (s.u.) wurde schon von Etaiw und Ibrahim⁷⁰ beschrieben. Diese fanden für **1** einen Gesamtmassenverlust von 82% zwischen 170 und 450°C, den sie mit der Abgabe von Hexamethyldistannan ((Me₃Sn)₂) beschrieben, welches jedoch nur postuliert und in keiner Weise nachgewiesen wurde. Als einziges Reaktionsprodukt fanden sie α-Fe₂O₃, welches ebenfalls per XRD nachgewiesen wurde. Da sie jedoch weder die atmosphärischen Bedingungen noch die Heizrate angeben, ist das Experiment nicht mit denen dieser Arbeit vergleichbar.

3.2 Tetrakis-(trimethylzinn)-hexacyanoruthenat(II) $[(\text{Me}_3\text{Sn})_4\text{Ru}(\text{CN})_6]$

Im Koordinationspolymer $[(\text{Me}_3\text{Sn})_4\text{Ru}(\text{CN})_6 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}]$ (**2**) ist das Ruthenium-Atom analog zu **1** sechsfach von Kohlenstoff-gebundenen Cyanid-Brücken koordiniert, die jeweils mit einer Trimethylzinngruppe verknüpft sind. Dieses Polymer wurde erstmals von S.Eller⁷¹ synthetisiert. Die Einkristallstruktur wurde erstmals von H.Hanika-Heidl⁷² gelöst. Es liegen zwei terminale Zinn-Atome vor, die je ein H_2O -Molekül binden. Der Aufbau des Polymers ist identisch mit dem von **1**, was auch beim Vergleich der Röntgenpulverdiffraktogramme deutlich zu erkennen ist (Abb. 3.30).

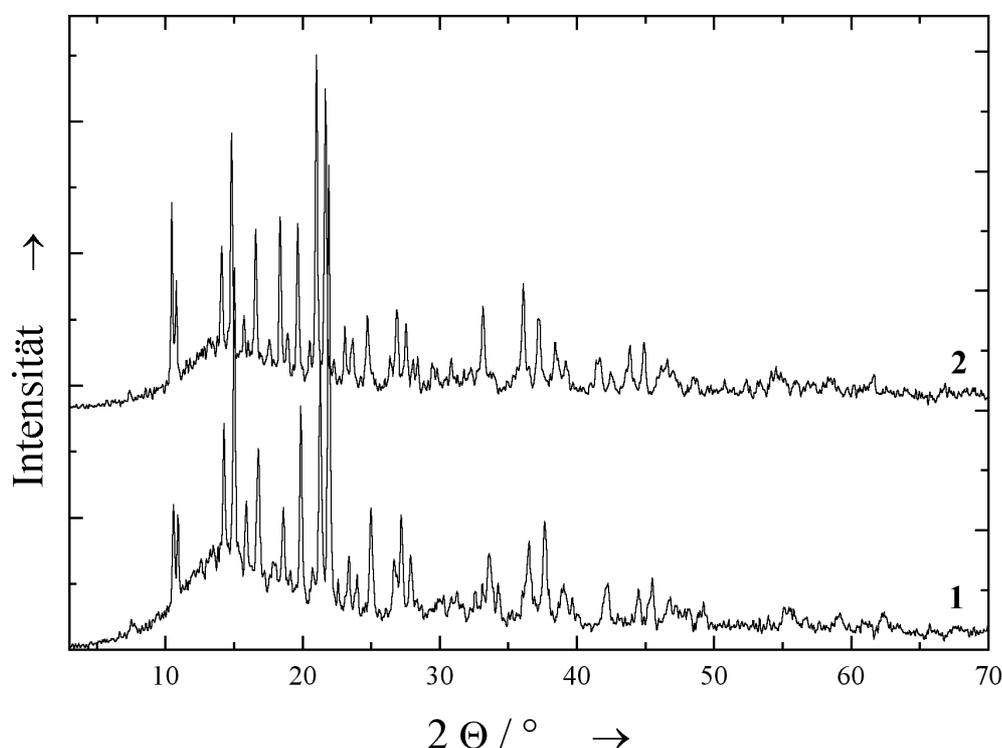


Abb. 3.30: Röntgenpulverdiffraktogramme von **1** und **2** im Vergleich. Es ist deutlich zu erkennen, dass die Morphologie identisch ist.

Im Fall dieses Polymers wurden EXAFS-Untersuchungen nur an der Ruthenium K-Kante durchgeführt. Als Startwerte wurden hier die Verfeinerungswerte der EXAFS-Untersuchungen der Eisen K-Kante des Tetrakis-(trimethylzinn)-hexacyanoferrat verwendet, da die Einkristallstruktur erst deutlich später gelöst wurde. Die Ergebnisse der EXAFS-Untersuchungen sind in Tabelle 3.13 angegeben.

Die Abstände sind etwas größer als in dem analogen Fe-Polymer, was aufgrund des größeren Atomradius von Ruthenium zu erwarten ist.

Schale	$\frac{R(\text{krist.})}{\text{Å}}$	2		
		$\frac{R}{\text{Å}}$	N	$\frac{s^2 \cdot 10^3}{\text{Å}^2}$
Ru-6 C	2.02	2.04	<u>6</u>	3.9
Ru-6 N	3.17	3.15	<u>6</u>	2.1
Ru-6 Sn	5.25	5.25	<u>6</u>	17.9

Tab. 3.13: Ergebnisse der EXAFS-Verfeinerung an der Ru K-Kante für das Koordinationspolymer **2**. Die unterstrichenen Werte wurden konstant gehalten. Zum Vergleich sind die kristallographischen Abstände für den Einkristall angegeben.⁷²

3.2.1 Thermolyse an Luft

Die Thermolyse von **2** erfolgt an Luft in drei Schritten (Abb. 3.31). Im ersten Schritt wird bis 150°C das gesamte Kristallwasser abgegeben (**2a**). Dies ist durch Elementaranalyse belegt (Tab. 3.14). Im zweiten Schritt erfolgt von 220 bis 240°C ein Massenverlust von 10% (**2b**), was dem Verlust von 0.5 Trimethylzinnisonitril-Einheiten entspricht. Die Abgabe von Trimethylzinnisonitril wurde durch Isolierung und Charakterisierung bestätigt. Da **2b** röntgenamorph ist, können die Diffraktogramme von **1a** und **2b** nicht verglichen werden, um Rückschlüsse zu ziehen. Das organometallische Gitter scheint hier aber laut IR noch stabil zu sein (Abb. 3.32). Im Gegensatz zu **1a** liegt in **2b** allerdings offensichtlich kein Ru(III) vor. Im folgenden Schritt erfolgt von 240 bis 550°C die vollständige Zersetzung, wobei hier allerdings nur die Bildung von SnO₂ im XRD zu erkennen ist (**2c**). Nach der weiteren Reaktion bis 1000°C sind RuO₂ und SnO₂ zu erkennen (**2d**) (Abb. 3.33).

Gemäß der Massenverluste in der TG liegen die beiden Komponenten Ruthenium und Zinn in einem Verhältnis von 2:7 vor. Bei 550°C liegt das Thermolyseprodukt überwiegend röntgenamorph analog zu **1c** vor, bei 1000°C ist es schließlich komplett kristallisiert. Die Verbindung **2** ist stabiler als die Verbindung **1**, was an dem späteren Bruch der organometallischen Ru-C-Bindung zu erkennen ist (220°C gegenüber 120°C). Ein großer Teil des entstehenden Trimethylzinnisonitrils kann den Festkörper nicht verlassen und wird zu SnO₂ oxidiert. Eine Übersicht der Thermolyseprodukte ist in Schema 3.6 gegeben.

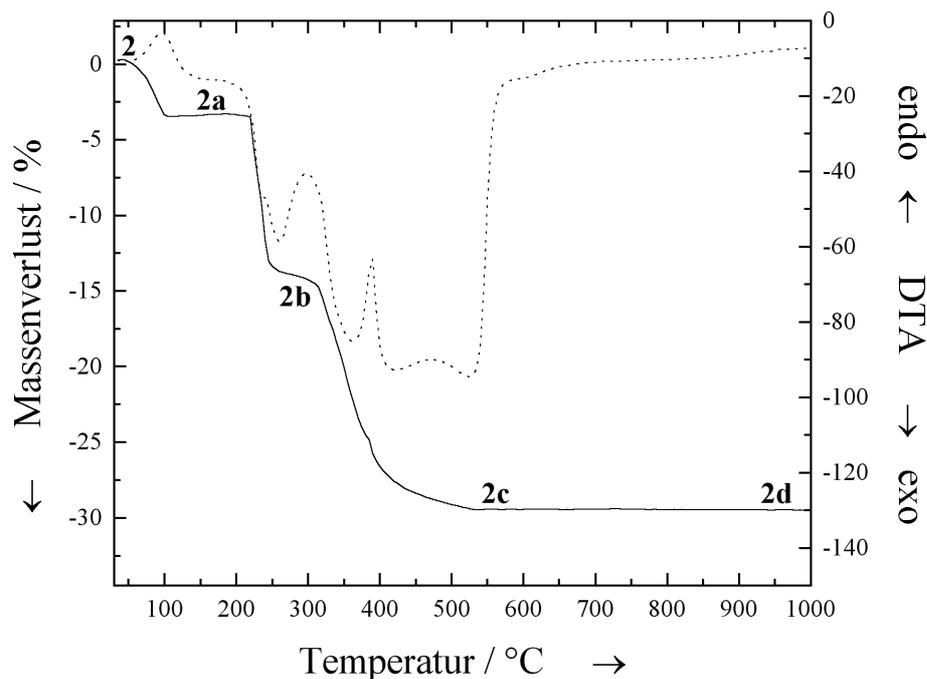
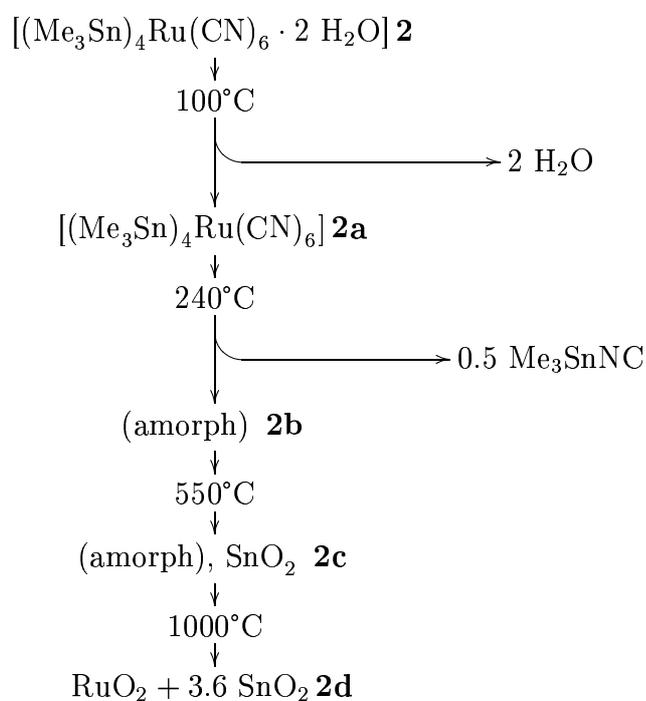


Abb. 3.31: Thermolyse von **2** an Luft. Als erstes wird in einer endothermen Reaktion bis 150°C das Kristallwasser abgegeben (**2a**). Der Verlust von 10% bei 220 bis 240°C deutet auf den Verlust von 0.5 Me_3SnNC -Einheiten hin. Von 240°C bis 500°C findet eine Oxidation zu SnO_2 und RuO_2 statt.



Schema 3.6: Übersicht der Zersetzungsstufen von **2** unter inerte/reduzierender Atmosphäre.

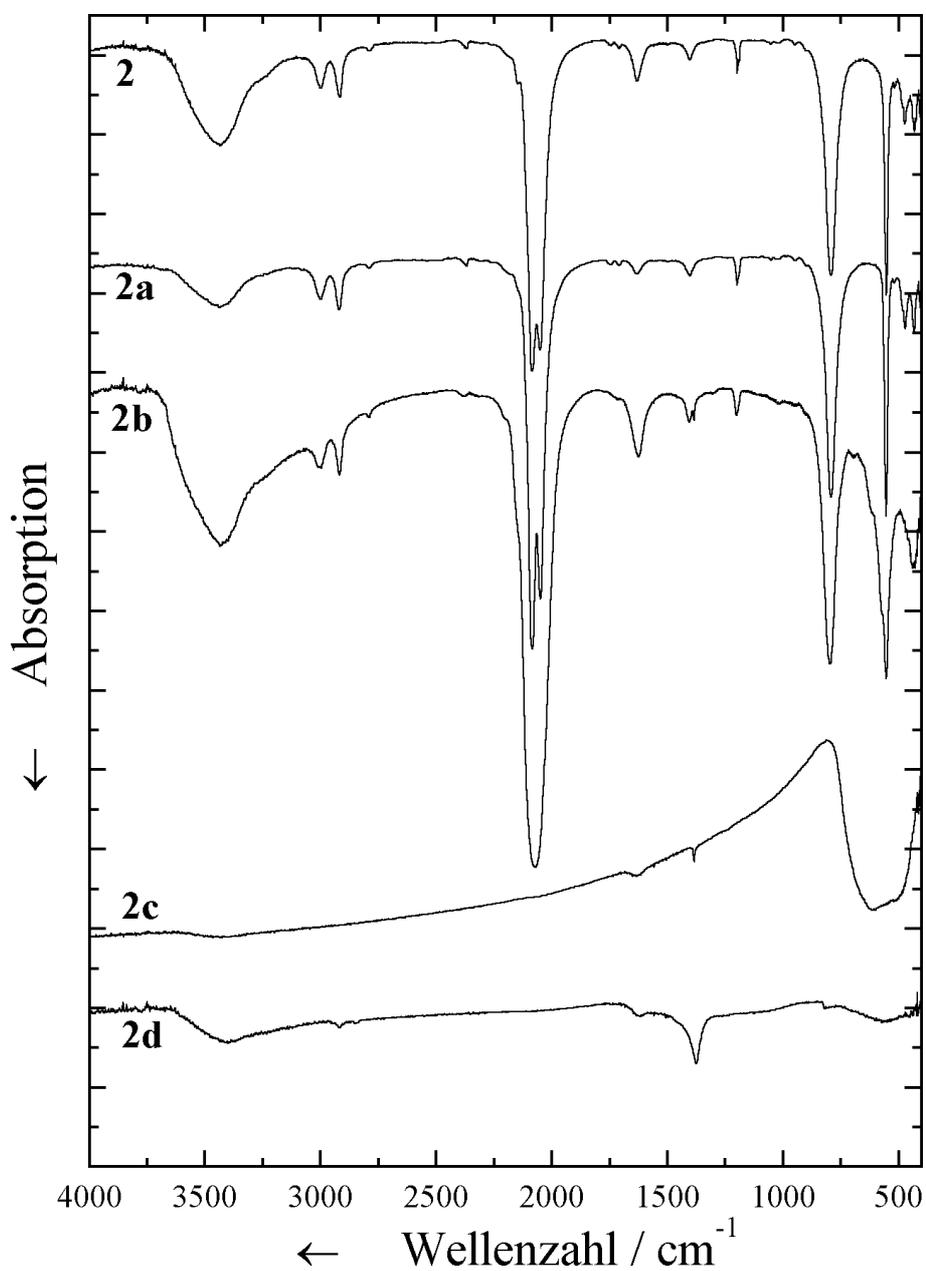


Abb. 3.32: IR-Spektren von **2** und seinen Zersetzungsprodukten an Luft. Im ersten Schritt (**2a**) wurde nur Kristallwasser abgegeben. Auch die zweite Zwischenstufe besitzt noch ein organometallisches Gitter, wobei im Röntgenpulverdiffraktogramm keine Struktur mehr zu erkennen ist. Ab der dritten Thermolysestufe ist keine organometallische Struktur mehr vorhanden.

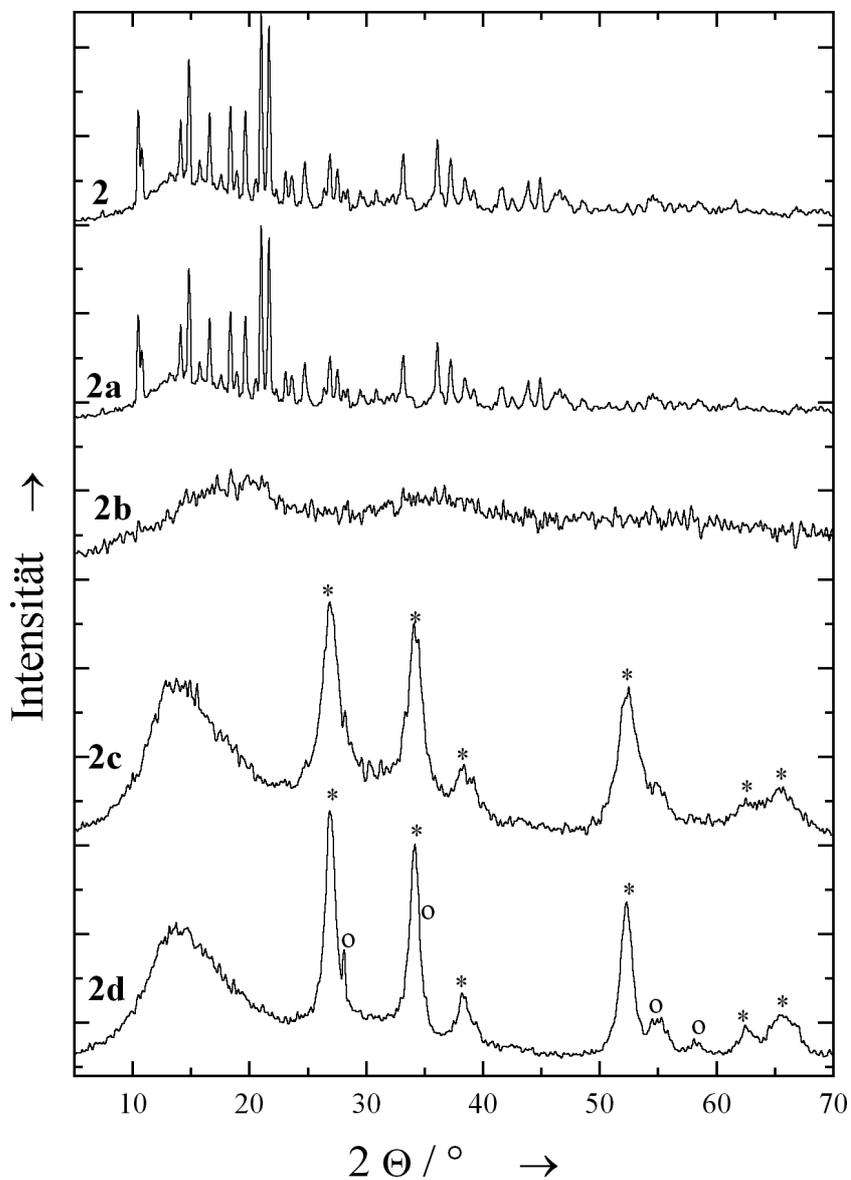
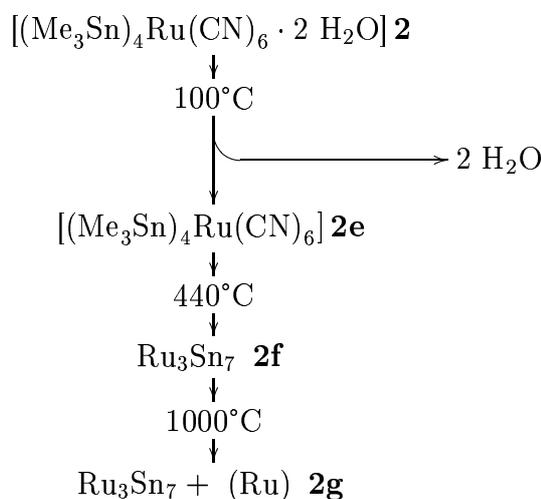


Abb. 3.33: Röntgenpulverdiffraktogramme der Zersetzungsprodukte von **2** an Luft im Vergleich. Die erste Zersetzungsstufe **2a** besitzt noch die gleiche Struktur wie **2**, was darauf zurückzuführen ist, dass nur das Kristallwasser abgegeben wurde. Die markierten Peaks bei **2c** und **2d** sind SnO_2 (*) und RuO_2 (o) zuzuordnen.

3.2.2 Thermolyse unter inerte bzw. reduzierender Atmosphäre

Unter inerten bzw. reduktiven Bedingungen werden andere Produkte als in oxidativer Atmosphäre erhalten (Tab. 3.15). Die Thermolyse von **2** verläuft in drei Schritten (Abb. 3.34). Im ersten Schritt wird bis 120°C das Kristallwasser abgegeben (**2e**). Im weiteren Verlauf der Thermolyse erfolgt zwischen 220 und 440°C eine Massenabnahme von 48.7%, wobei hier nur Ru_3Sn_7 (**2f**) im Röntgenpulverdiffraktogramm als Zwischenprodukt zu identifizieren ist (Abb. 3.35). Nach einem weiteren Massenverlust von 7% liegt bei 1000°C schließlich Ru_3Sn_7 neben Spuren elementaren Rutheniums vor (**2g**). Der experimentelle Massenverlust von 58.7% steht im Einklang mit dem erwarteten Massenverlust von 58.6%. Auch hier liegt die Verbindung zunächst überwiegend röntgenamorph und bei höheren Temperaturen kristallin vor. Eine Übersicht ist in Schema 3.7 dargestellt. Die entstehende Ruthenium-Zinn-Phase kann auch durch 20 minütiges Erhitzen der Elemente auf 1200-1500°C in einer Quarzglasampulle erfolgen.^{1,29,73,74} Der Weg über das Koordinationspolymer ist hier deutlich sanfter. Die entstehende Phase hat einen Gehalt von 70 At-% Zinn, und laut Phasendiagramm (Abb. 3.36) kann hier nur die Phase Ru_3Sn_7 vorliegen.



Schema 3.7: Übersicht der Zersetzungsstufen von **2** unter inerte/reduzierender Atmosphäre.

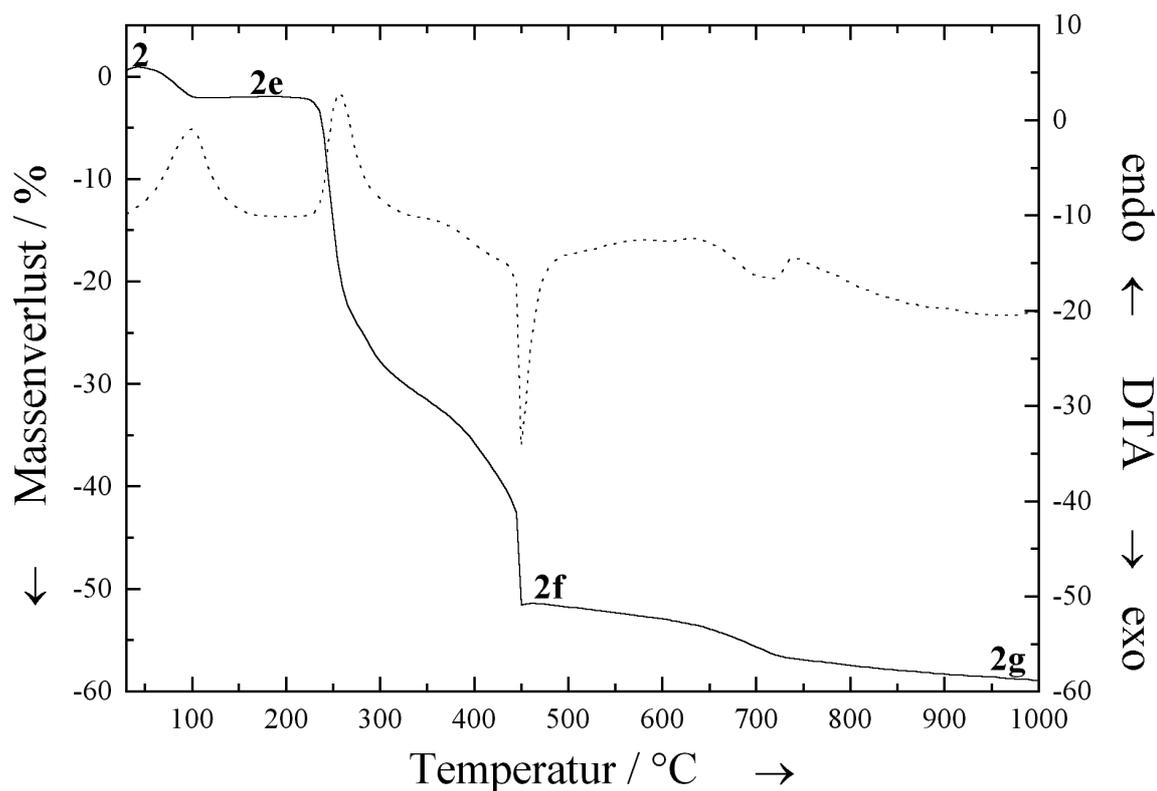


Abb. 3.34: Thermogravimetrieurve von **2** unter inerten/reduktiven Bedingungen. Auch hier wird in einem ersten, endothermen Schritt bis 100°C das Kristallwasser abgegeben (**2e**). Im folgenden findet dann der Zusammenbruch des Gitters statt, so dass am Ende Ru_3Sn_7 vorliegt.

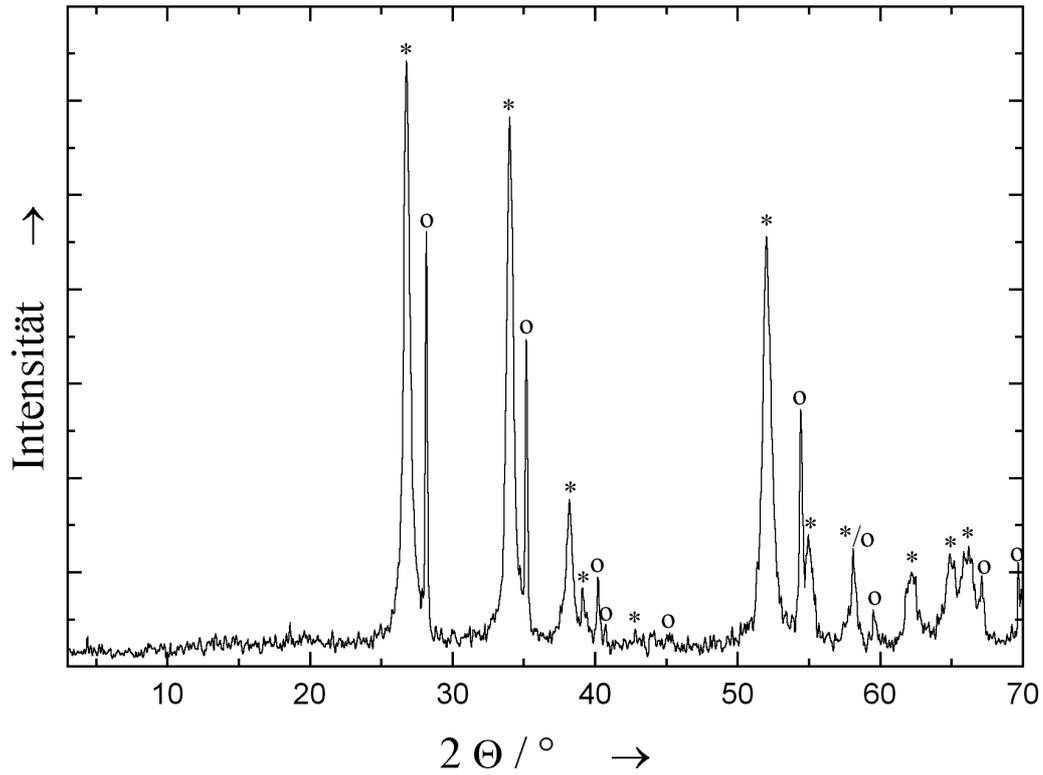


Abb. 3.35: Röntgenpulverdiffraktogramm von **2f**. Die Reflexe sind Ru_3Sn_7 (o) und elementarem Ruthenium (*) zuzuordnen.

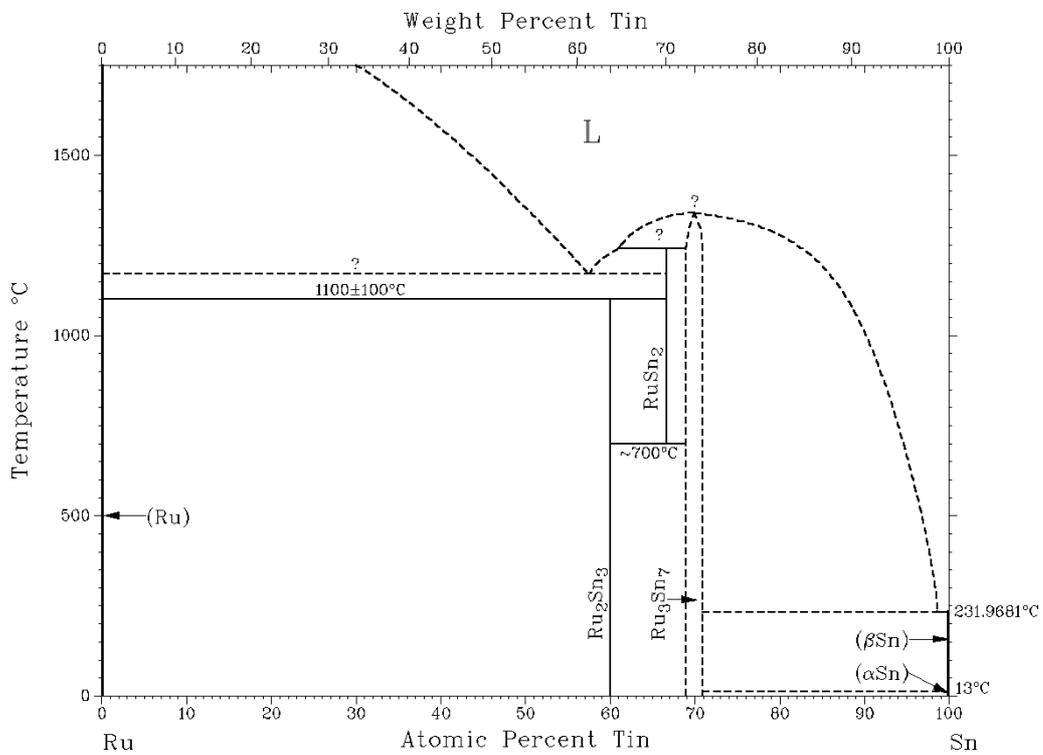


Abb. 3.36: Phasendiagramm von Ruthenium und Zinn.²⁸

	C	H	N	Ru	Sn
2					
gefunden	22.5	3.9	6.8	10.3	50.0
ber. für [(Me ₃ Sn) ₄ Ru(CN) ₆ · 2 H ₂ O]	22.6	4.3	8.8	10.1	49.6
120°C 2a (oxidativ)					
gefunden	23.8	4.0	9.2	-	-
ber. für [(Me ₃ Sn) ₄ Ru(CN) ₆]	23.7	4.0	9.2	11.1	52.0
120°C 2e (inert/reduktiv)					
gefunden	23.7	3.9	9.4	-	-
ber. für [(Me ₃ Sn) ₄ Ru(CN) ₆]	23.7	4.0	9.2	11.1	52.0
450°C 2f (inert/reduktiv)					
gefunden	2.0	0.3	0.1	-	-
ber. für 0.33 Ru ₃ Sn ₇	0	0	0	23.7	73.3
550°C 2c (oxidativ)					
gefunden	0.7	0.4	1.1	-	-
ber. für RuO ₂ + 2.31 SnO ₂	0	0	0	20.9	57.1
1000°C 2d (oxidativ)					
gefunden	0	0	0	19.1	57.9
ber. für RuO ₂ + 2.31 SnO ₂	0	0	0	20.9	57.1
1000°C 2g (inert/reduktiv)					
gefunden	0	0	0	25.8	74.2
ber. für 0.33 Ru ₃ Sn ₇	0	0	0	26.7	73.3

Tab. 3.14: Elementaranalytische Daten des Koordinationspolymer **2** und seiner Thermolyseprodukte.

Startverbindung (Farbe)	Atmosphäre	Erste Zwischenstufe	Zweite Zwischenstufe
$[(\text{Me}_3\text{Sn})_4\text{Ru}(\text{CN})_6 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}]$ 2 (weiß)	oxidativ	$[(\text{Me}_3\text{Sn})_4\text{Ru}(\text{CN})_6]$ 2a (100°C; $\Delta m = -3.5\%$) (weiß)	$[(\text{Me}_3\text{Sn})_{3.5}\text{Ru}(\text{CN})_{5.5}]$ 2b (240°C; $\Delta m = -13.5\%$) (grau)
$[(\text{Me}_3\text{Sn})_4\text{Ru}(\text{CN})_6 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}]$ 2 (weiß)	reduktiv/inert	$[(\text{Me}_3\text{Sn})_4\text{Ru}(\text{CN})_6]$ 2e (120°C; $\Delta m = -3.5\%$) (weiß)	
Startverbindung (Farbe)	Atmosphäre	Dritte Zwischenstufe	Vierte Zwischenstufe
$[(\text{Me}_3\text{Sn})_4\text{Ru}(\text{CN})_6 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}]$ 2 (weiß)	oxidativ	SnO_2 2c (550°C; $\Delta m = -29.5\%$) (schwarz)	$\text{RuO}_2 + \text{SnO}_2$ 2d (1000°C; $\Delta m = -29.5\%$) (schwarz)
$[(\text{Me}_3\text{Sn})_4\text{Ru}(\text{CN})_6 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}]$ 2 (weiß)	reduktiv/inert	Ru_3Sn_7 2f (440°C; $\Delta m = -51.7\%$) (schwarz)	$\text{Ru}_3\text{Sn}_7, \text{Ru}^*$ 2g (1000°C; $\Delta m = -58.7\%$) (schwarz)

Tab. 3.15: Zusammenstellung der Endprodukte der Thermolyse-Experimente von **2** bis **2g**. Geringe Mengen an Reaktionsprodukten sind mit einem Stern * gekennzeichnet. Die angegebenen Daten für den Massenverlust (Δm) geben den jeweiligen Verlust bezüglich der anfänglichen Probemasse bei $t = 0$ an ($m = 100\% / \Delta m = 0\%$). Alle Experimente wurden mit einer Heizrate von 10 K min^{-1} durchgeführt.

3.2.3 Thermolyse der Reaktionsprodukte unter inversen Reaktionsbedingungen

Wird mit dem Koordinationspolymer **2** ein Temperaturprogramm wie in Kapitel 3.1.3, Abbildung 3.20 beschrieben durchfahren, so erhält man bei der Reduktion des RuO₂/SnO₂ auch hier Ru₃Sn₇ neben elementarem Zinn (**2g**) (Abb. 3.37). Die gefundenen Massenverluste von 29.5% unter oxidativen und 22.3% unter reduktiven Bedingungen stimmen gut mit den berechneten Werten von 29.3% unter oxidativen und 21.9% unter reduktiven Bedingungen überein. Eine Übersicht ist in Schema 3.8 gegeben.

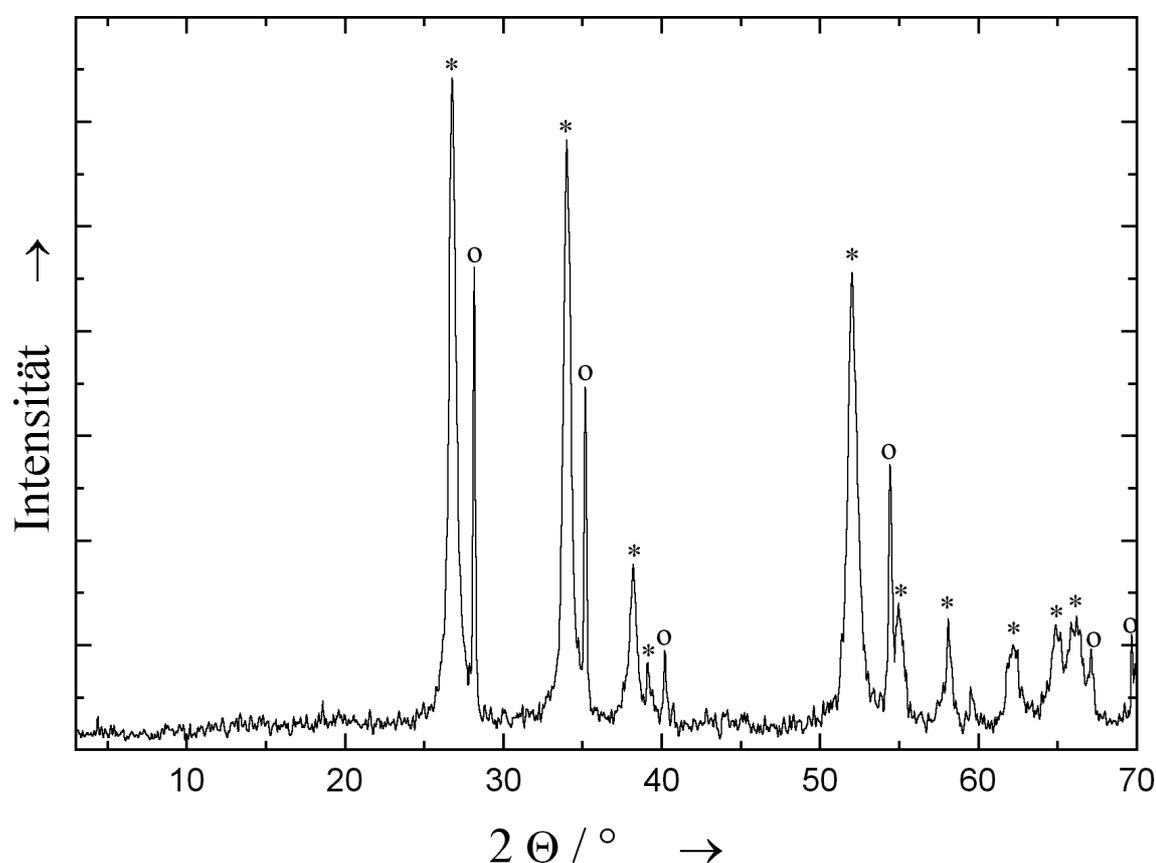


Abb. 3.37: Röntgenpulverdiffraktogramm von **2g**. Die Reflexe sind Ru₃Sn₇ (o) und elementarem Zinn (*) zuzuordnen.

Für die Thermolyse unter reduktiven/inerten Bedingungen und nachfolgende oxidative Thermolyse wird ein Gesamtmassenverlust von 50.6% gefunden und von 49.7% erwartet. Hieraus kann geschlossen werden, dass die Oxidation zu SnO₂ und RuO₂ nicht quantitativ verlaufen ist. Im Röntgenpulverdiffraktogramm sind die elementaren Metalle jedoch nicht zu sehen (Abb. 3.38). Für die Berechnung der Reaktionsenthalpien fehlen die thermodynamischen Daten von RuO₂.

2	$\xrightarrow{ox.}$	RuO ₂ + 3.6 SnO ₂	$\xrightarrow{red.}$	0.33 Ru ₃ Sn ₇ + 1.3 Sn
gef.		-29.5%		-22.3%
ber.		-29.3%		-21.9%

Schema 3.8: Massenverluste der Thermolyse von **2** in zunächst oxidativer Atmosphäre, gefolgt von reduzierender Atmosphäre. Angegeben sind jeweils die berechneten und gefundenen Massenverluste für die jeweiligen Thermolyseschritte. Die Prozentangaben beziehen sich bei der Thermolyse unter reduktiven Bedingungen auf die Menge der eingesetzten Oxide.

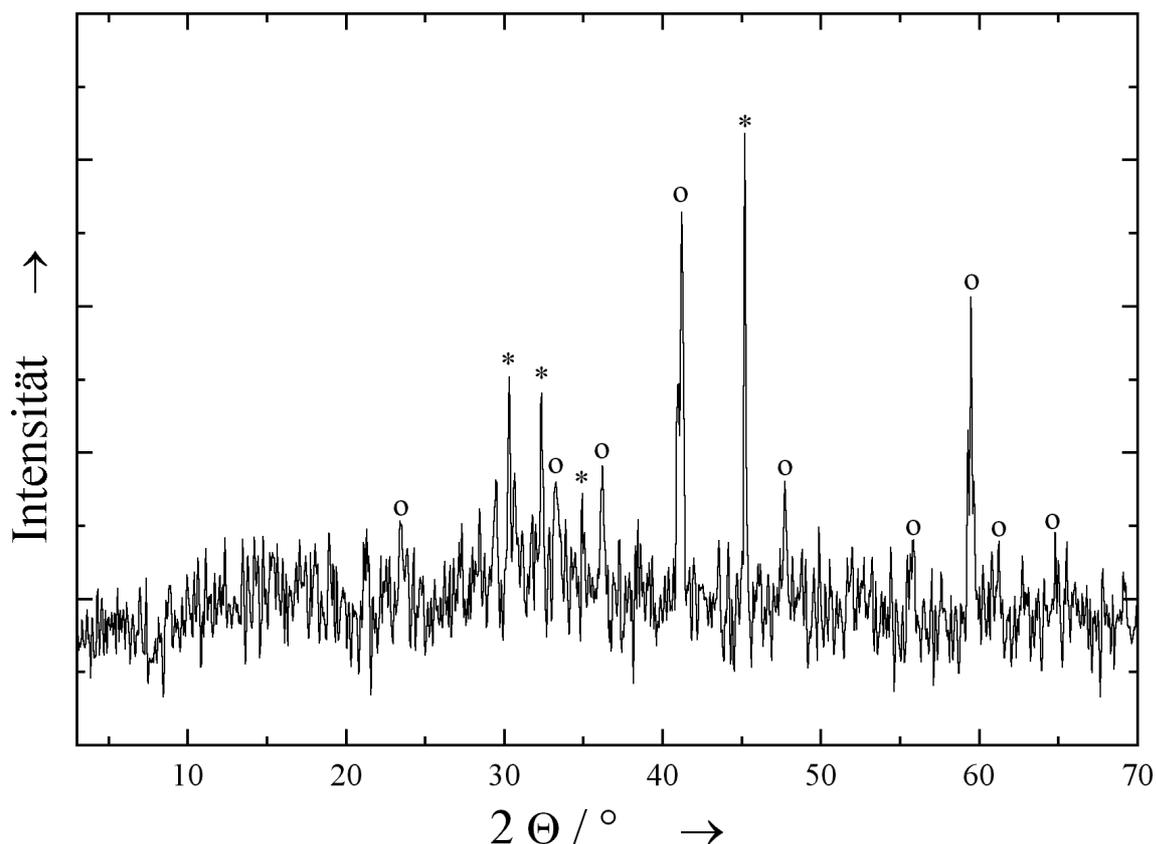


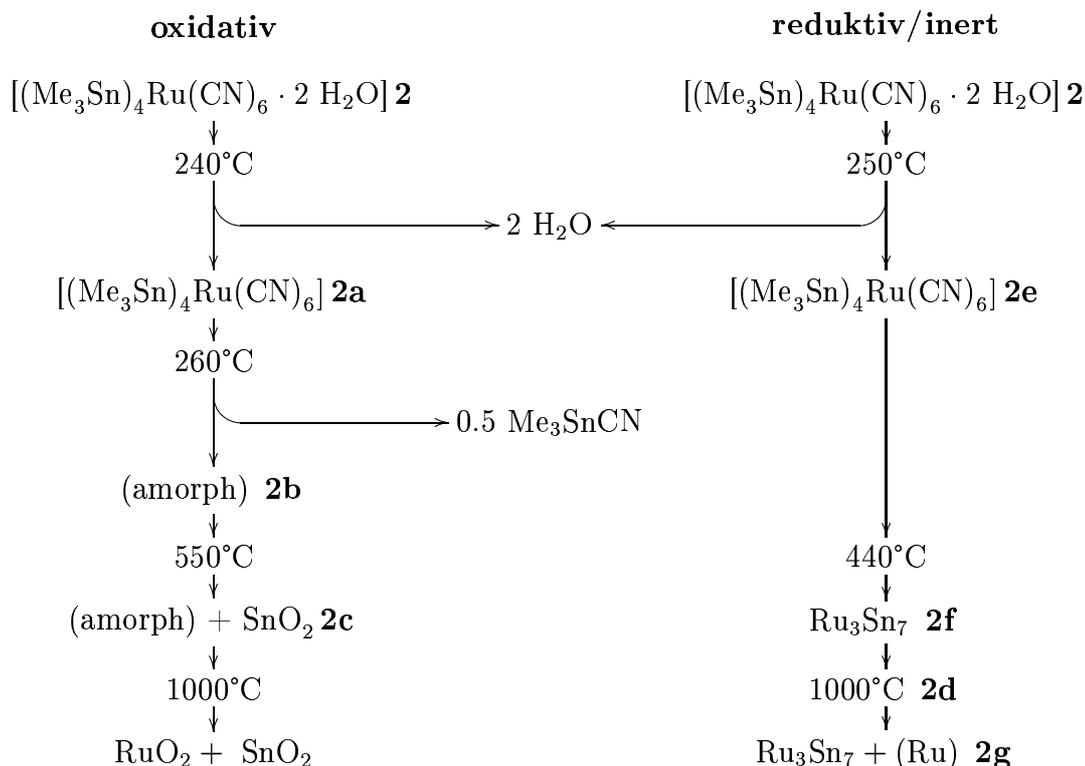
Abb. 3.38: Röntgenpulverdiffraktogramm von **2h**. Die Reflexe sind RuO₂ (o) und SnO₂ (*) zuzuordnen.

3.2.4 Zusammenfassung und Vergleich der Thermolyse an Luft und unter reduzierender/inerter Atmosphäre

Das Koordinationspolymer **2** ist deutlich stabiler als **1**. Sowohl unter oxidativen als auch unter reduktiven/inerten Bedingungen erfolgt zunächst die Abgabe des Kristallwassers und erst ab 240°C setzt die Thermolyse des Polymers ein.

Unter reduktiven/inerten Bedingungen ist – wie auch bei der Thermolyse von **1** – der Verlust an Zinn größer als unter oxidativen Bedingungen. Dies ist vermutlich darauf zurückzuführen, dass durch Oxidation des Zinns die Bildung flüchtiger Zinnorganyle an Luft erschwert wird. Interessant ist, dass RuO₂ durch Oxidation des Metalles an Luft nur in einem geschlossenen System erhalten werden kann, da sich sonst das leicht flüchtige RuO₄ bildet.⁷⁵ RuO₂ herzustellen kann mit Hilfe von 'chemical vapor deposition (CVD)',⁷⁶ durch Hydrolyse von Rutheniummethoxiden^{3,77,78} oder durch Oxidation von Rutheniumcarbonylen^{79–81} dargestellt werden.

Zum Vergleich sind die Reaktionsstufen der Thermolyse von **2** unter reduzierender/inerter Atmosphäre und oxidativer Atmosphäre in Schema 3.9 nebeneinander gestellt. Die entsprechenden erwarteten und gefundenen Gesamtmassen sind in Schema 3.10 aufgelistet.



Schema 3.9: Übersicht der Zersetzungsstufen von **2** unter oxidativer und in-erter/reduzierender Atmosphäre.

2	$\xrightarrow{ox.}$	RuO ₂ + 3.6 SnO ₂	$\xrightarrow{red.}$	0.33 Ru ₃ Sn ₇ + 1.3 Sn
gef.				-22.3%
ber.				-21.9%
2	\xrightarrow{inert}	0.33 Ru ₃ Sn ₇	$\xrightarrow{ox.}$	RuO ₂ + 2.31 SnO ₂
gef.				+19.6%
ber.				+20.0%

Schema 3.10: Massenverluste der Thermolyse von **2** in verschiedenen Atmosphären. Angegeben sind jeweils die berechneten und gefundenen Massenverluste für die jeweiligen Thermolyseschritte. Die prozentualen Massenänderungen beziehen sich beim zweiten Thermolyseschritt auf die Masse des Produktes der ersten Thermolyse.

3.3 Tetrakis-(trimethylzinn)-hexacyanoosmat(II) $[(\text{Me}_3\text{Sn})_4\text{Os}(\text{CN})_6]$

Auch in dem von S.Eller⁸² erstmals synthetisierten, rosafarbenen Koordinationspolymer $[(\text{Me}_3\text{Sn})_4\text{Os}(\text{CN})_6]$ (**3**) liegt eine sechsfache Koordination des Zentralatoms Osmium vor. Der Aufbau ist analog der Fe-Verbindung, wie im XRD zu erkennen ist (Abb. 3.39). Im Gegensatz zu diesem scheint es jedoch kein Kristallwasser zu enthalten, wie man anhand der elementaranalytischen Daten erkennen kann (Tab. 3.16).

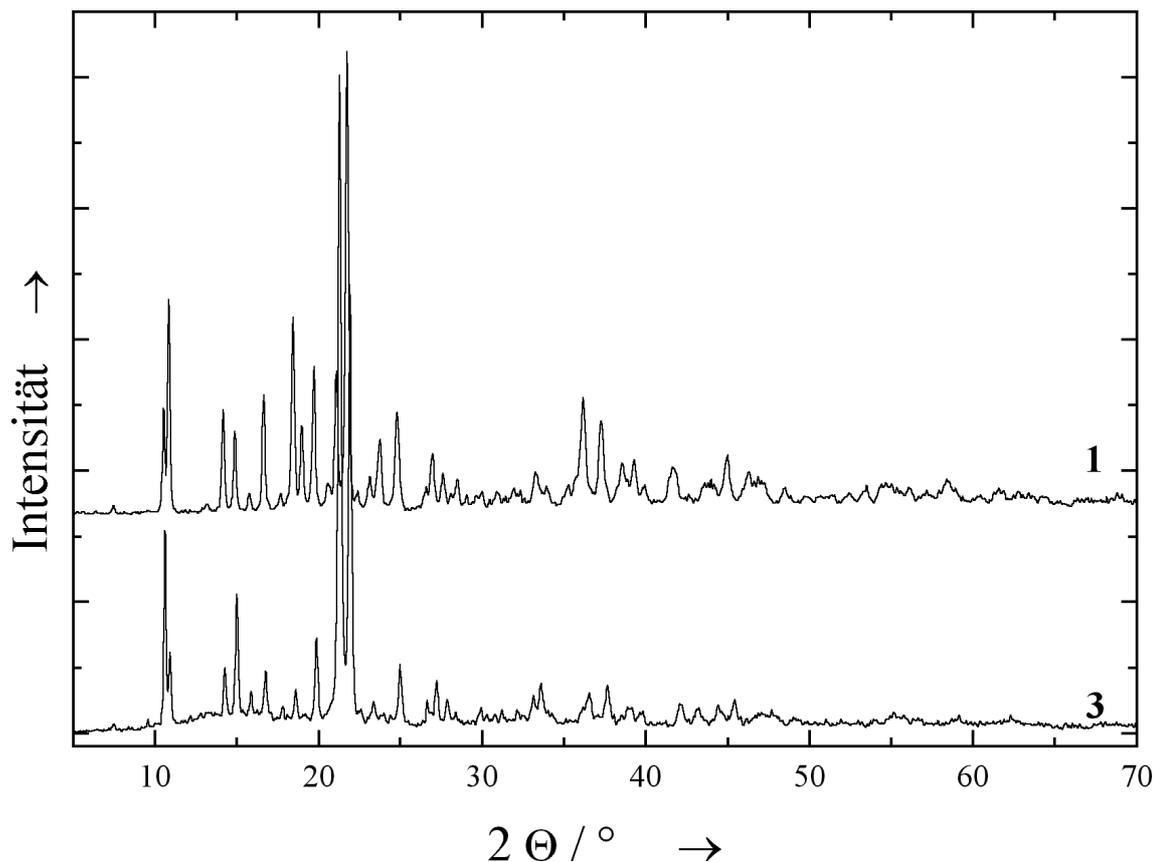


Abb. 3.39: Vergleich der Röntgenpulverdiffraktogramme von **1** und **3**. Es ist zu erkennen, dass die gleiche Struktur vorliegt.

3.3.1 Thermolyse an Luft

Die Thermolyse von **3** erfolgt an Luft in vier Schritten (Abb. 3.40). Im ersten Schritt tritt von 220°C bis 240°C ein Massenverlust von 13.5% auf (**3a**). Dies entspricht einem Verlust von 0.75 Me_3SnNC -Einheiten, wenn man berücksichtigt, dass kein Kristallwasser vorhanden ist. Diese Annahme wird durch die große Stabilität (Thermolyse erst oberhalb von 200°C) des Polymers bestärkt. Das entstehende Intermediat ist röntgenamorph, weshalb hieraus keine Rückschlüsse auf das Produkt gezogen werden können. Im IR ist jedoch noch deutlich der Erhalt des organometallischen

Polymers zu erkennen (Abb. 3.41). Im zweiten Schritt von 240-390°C erfolgt ein Massenverlust von 7.3%, der ebenfalls zu einem röntgenamorphen Intermediat führt (**3b**). Hier ist das Gitter, wie im IR zu erkennen ist, angegriffen. Nach dem dritten Thermolysesschritt (390-500°C) und einem Massenverlust von 22% ist das Vorhandensein von SnO_2 im XRD zu erkennen (**3c**). Nach dem letzten Thermolysesschritt (500-1000°C) liegt nach einem weiteren Massenverlust von 6.3% ausschließlich SnO_2 vor (**3d**). Die Röntgenpulverdiffraktogramme sind in Abbildung 3.42 aufgeführt.

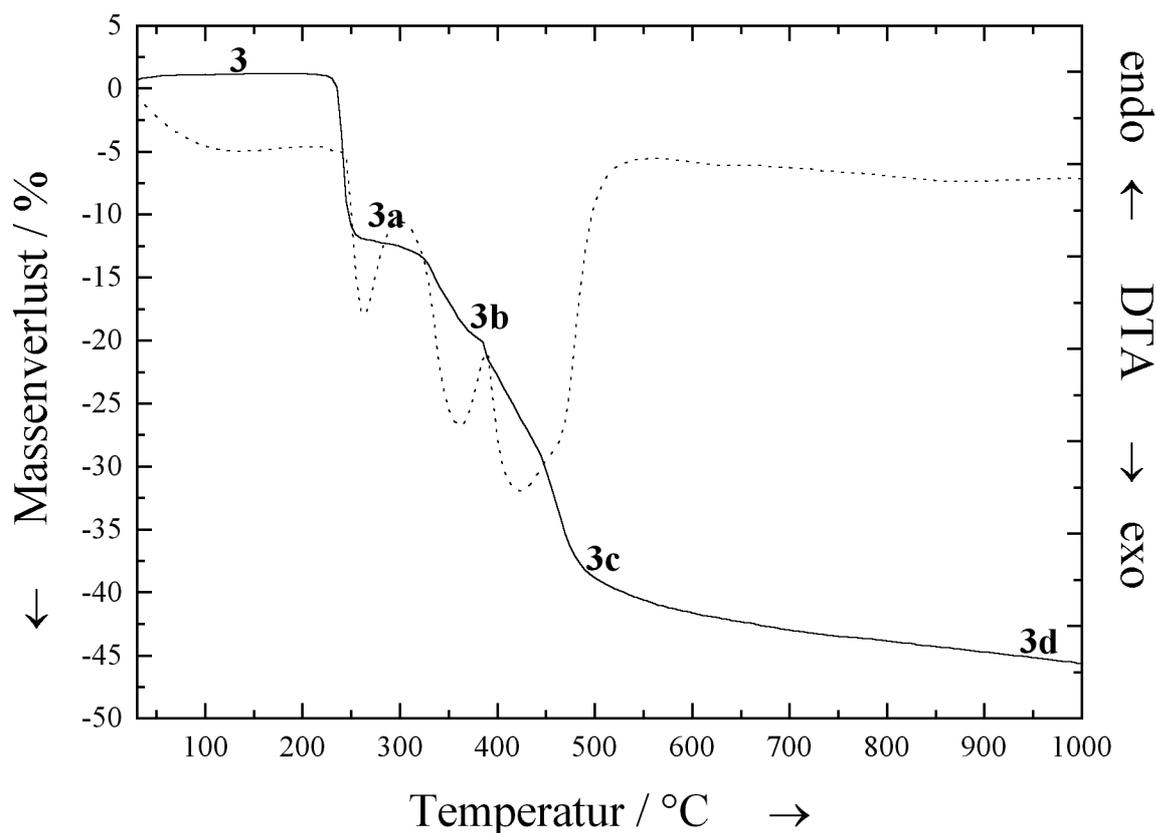


Abb. 3.40: Die Thermolyse von **3** erfolgt in vier Schritten. Von 220 bis 240°C werden vermutlich 0.75 Me_3SnNC -Einheiten pro Formeleinheit abgegeben. Von 240 bis 390°C werden weitere 7.3% Masse abgegeben. Nach der Thermolyse von 390 bis 600°C ist bereits SnO_2 vorhanden, nach dem letzten Schritt von 600 bis 1000°C liegt ausschließlich SnO_2 vor.

Dass kein Osmium mehr vorliegt, ist dadurch zu erklären, dass aus feingepulvertem Osmium an Luft sehr leicht Osmium(VIII)-oxid OsO_4 entsteht, welches bereits bei Raumtemperatur flüchtige Kristalle bildet, die bei 39.5°C schmelzen und bei 130°C sieden.⁷⁵ Das bei der Thermolyse entstehende OsO_4 wird daher *in situ* verdampfen. Aufgrund des Gesamtmassenverlustes von 49.1% und des SnO_2 als einzigem Reaktionsendprodukt kann geschlossen werden, dass noch 3.4 Zinn als SnO_2 vorliegen.

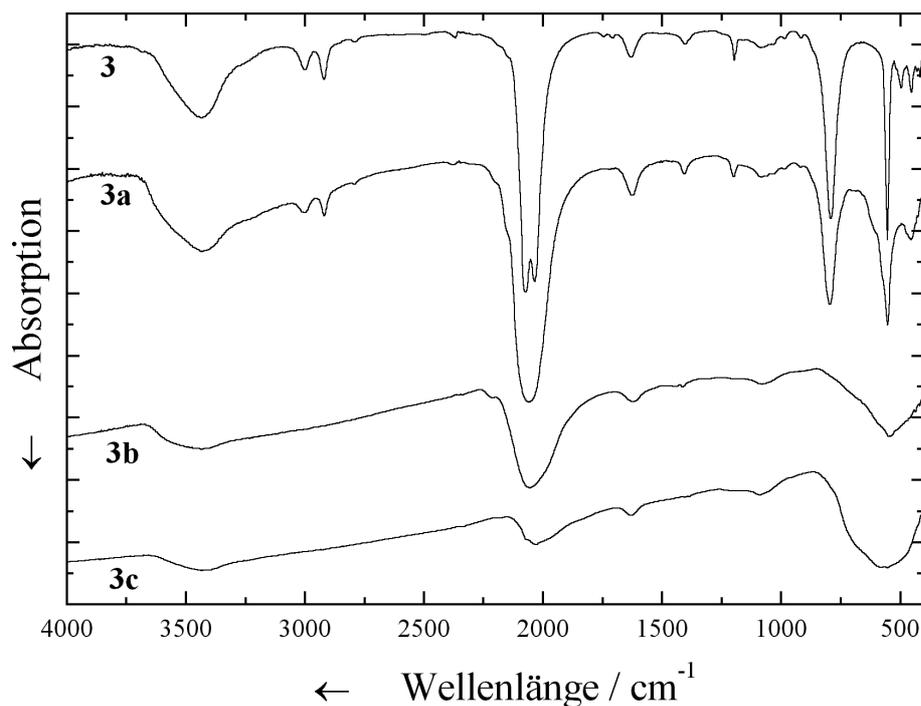


Abb. 3.41: IR von **3** und seinen Zersetzungsstufen an Luft. Während in der ersten Zersetzungsstufe der Erhalt des organometallischen Gitters gut zu erkennen ist (**3a**), so ist dieses in der zweiten Thermolysestufe bereits stark angegriffen (**3b**).

3.3.2 Thermolyse unter H_2/N_2

Unter Formiergas erfolgt die Thermolyse von **3** in drei Schritten (Abb. 3.43). Von 240-380°C werden 18.2% der Masse abgegeben (**3e**). Dies entspricht etwa 1.2 Me_3SnNC -Einheiten. Das Trimethylzinnisonitril wurde abgefangen und identifiziert. Das entstehende Produkt **3e** ist röntgenamorph, aber der Erhalt des organometallischen Gitters kann im IR erkannt werden (Abb. 3.45). Von 380-680°C gehen 32.8% der Masse verloren (**3f**). Bei 1000°C liegen schließlich elementares Zinn und Osmium vor (**3g**). Die Identifikation erfolgte über Röntgenpulverdiffraktometrie (Abb. 3.44). Es sind keine nicht identifizierten Reflexe vorhanden, was auch gut mit der Literatur übereinstimmt: Osmium und Zinn gelten als nicht mischbar in der flüssigen Phase.²⁹ Es liegt auch kein Phasendiagramm vor.²⁸ Es ist nur eine intermetallische Phase bekannt, die unter hohem Druck (7.7 GPa) und hohen Temperaturen (627-1327°C) dargestellt werden kann. Da Osmium einen Schmelzpunkt von 3050°C und einen Siedepunkt von 5020°C besitzt, kann davon ausgegangen werden, dass das gesamte Osmium am Ende noch vorhanden ist. Somit liegen bei einem Gesamtmassenverlust von 49.5% noch 2.6 Sn am Ende vor. Dies bedeutet eine Abgabe von 1.4 Me_3SnNC -Einheiten, was gut mit der ersten Zersetzungsstufe übereinstimmt. Der Massenverlust von **3e** zu **3f** ist daher wohl mit der Pyrolyse des Rest-Polymers zu erklären.

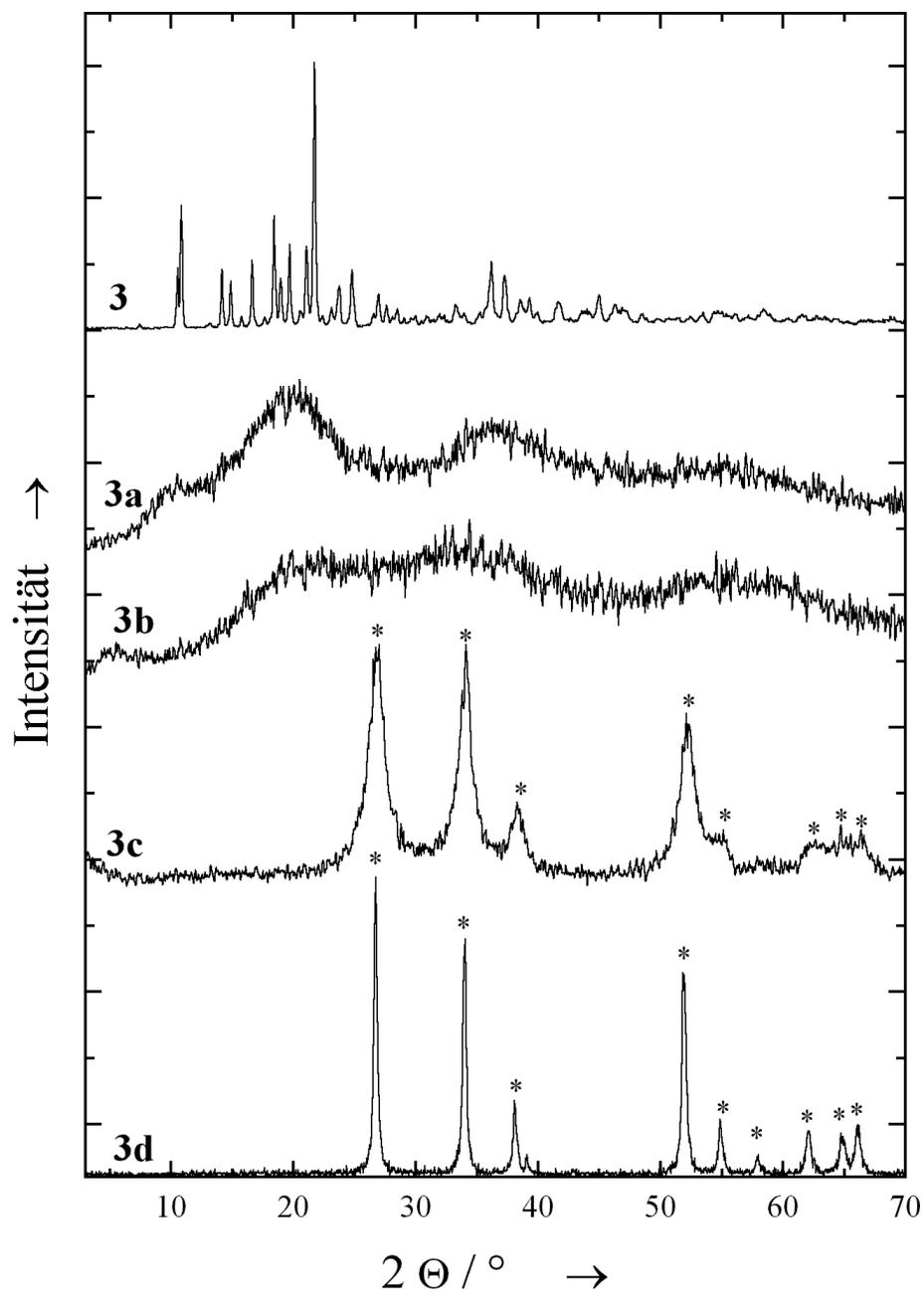


Abb. 3.42: Röntgenpulverdiffraktogramme von **3** und seinen Thermolyseprodukten unter oxidativer Atmosphäre. Gekennzeichnet sind die Reflexe von SnO₂ (*).

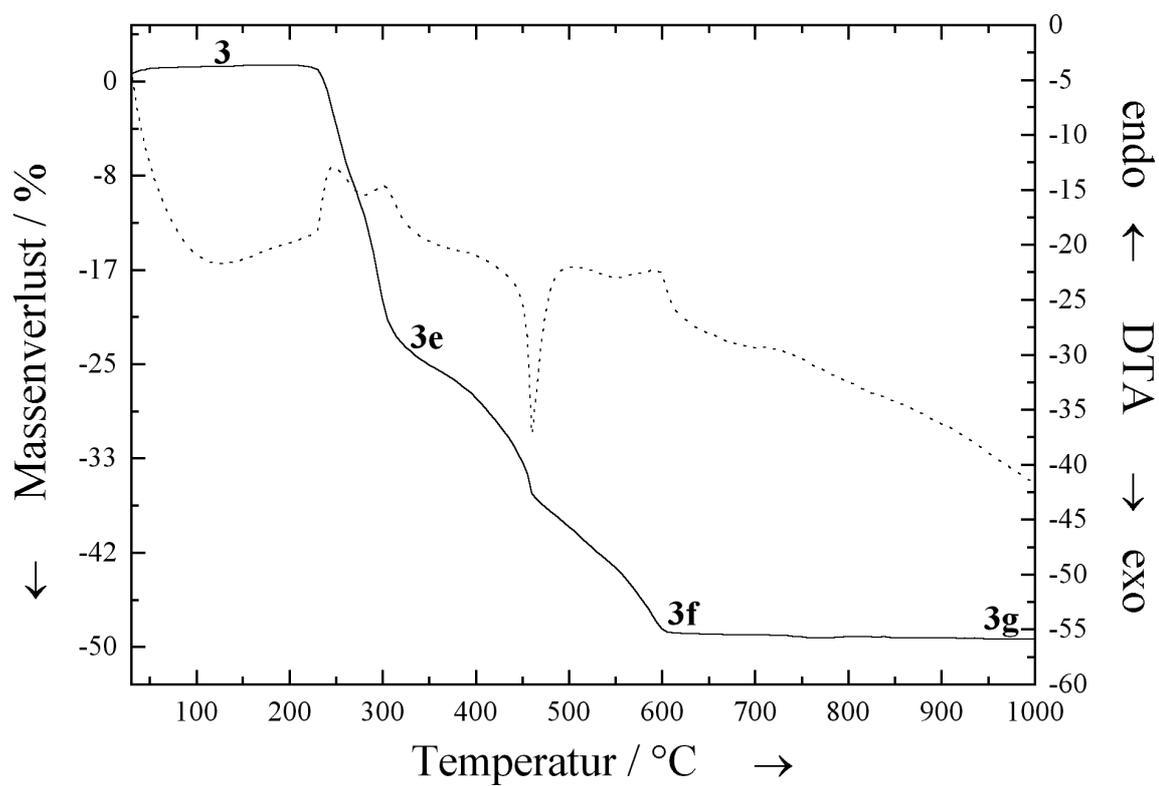


Abb. 3.43: TG-DTA-Kurve von **3** unter Formiergas. Im ersten Schritt werden von 220-380°C vermutlich 1.2 Me_3SnNC -Einheiten abgegeben. Am Ende liegen elementares Osmium und Zinn vor.

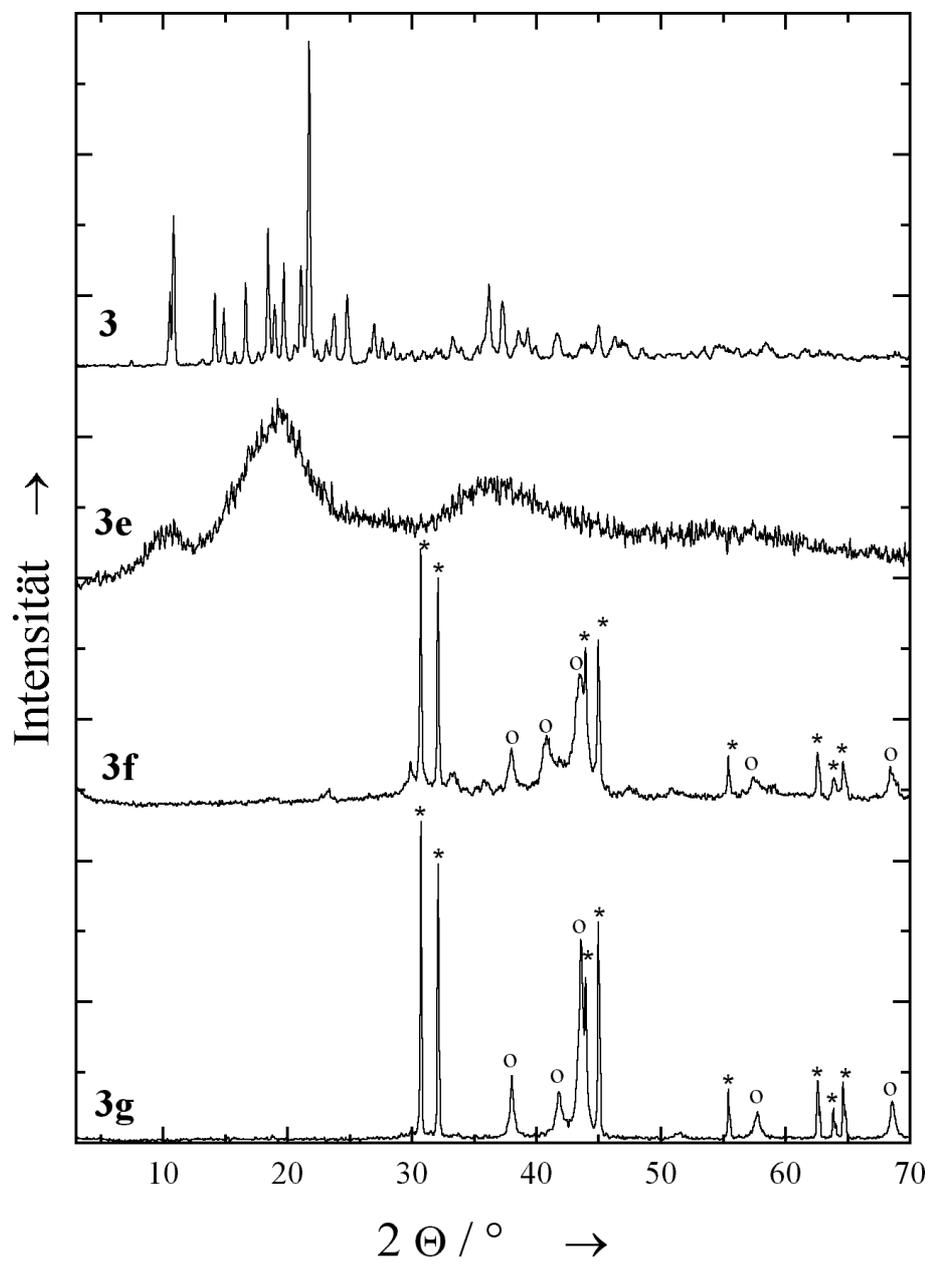


Abb. 3.44: Röntgenpulverdiffraktogramme von **3** unter Formiergas. Die markierten Reflexe sind elementarem Zinn (*) und elementarem Osmium (o) zuzuordnen.

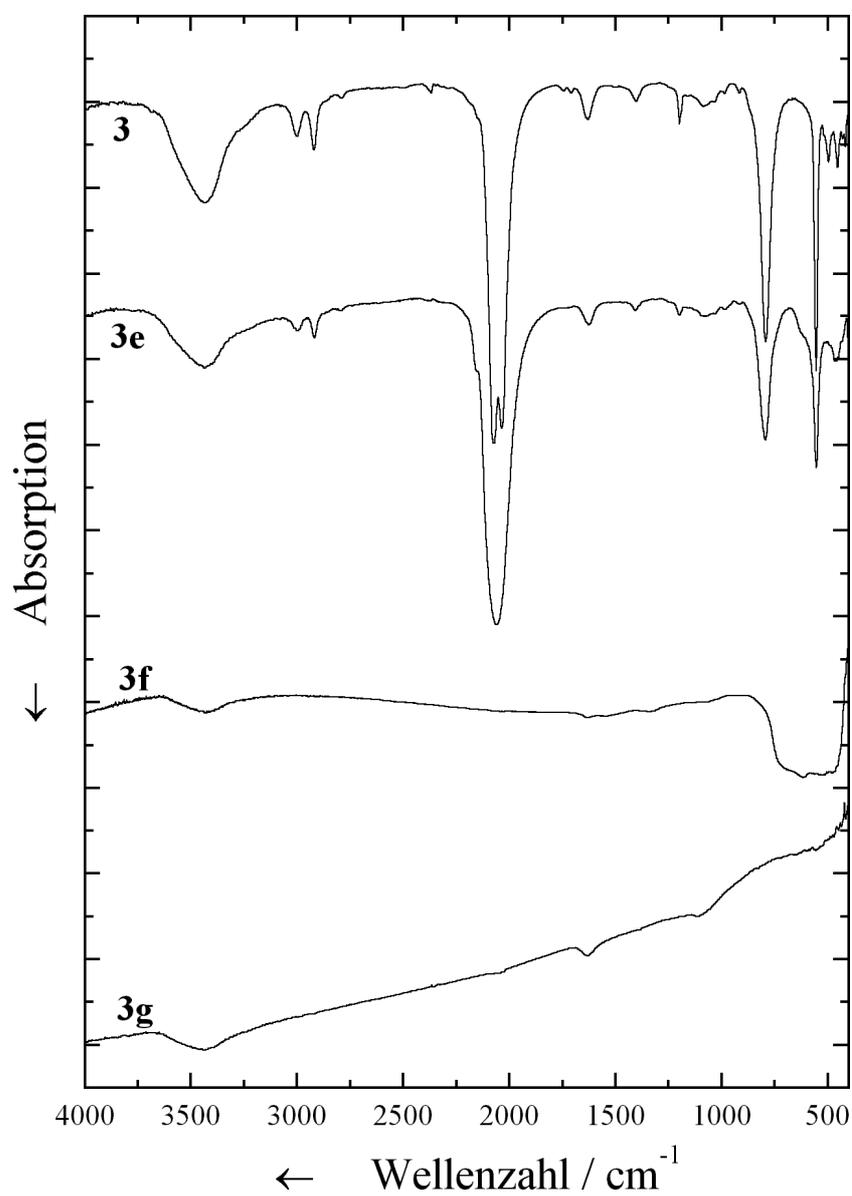


Abb. 3.45: Infrarotspektren von **3** und seinen Zersetzungsprodukten unter Formiergas. Der Erhalt der organometallischen Struktur ist in **3e** noch gegeben.

3.3.3 Zusammenfassung und Vergleich der Thermolyse an Luft und unter reduzierender/inerter Atmosphäre

Das Koordinationspolymer **3** enthält im Gegensatz zu den Koordinationspolymeren **1** und **2** offensichtlich kein Kristallwasser, was anhand der Thermogravimetriekurven von **3** unter oxidativer und reduzierender/inerter Atmosphäre erkannt werden kann. Dies steht in guter Übereinstimmung mit den elementaranalytischen Daten (Tab. 3.16).

Ebenso wie das Koordinationspolymer **2** ist **3** sehr stabil: Die Thermolyse setzt erst bei 220°C ein, wobei sowohl unter oxidativer als auch unter reduzierender/inerter Atmosphäre Trimethylzinnisonitril abgespalten wird. Dieses wurde abgefangen und charakterisiert (vgl. Kapitel 3.1.1). Die entstehenden Produkte sind in beiden Fällen amorph, jedoch zeigen die IR-Daten den Erhalt der organometallischen Struktur an (Abb. 3.46).

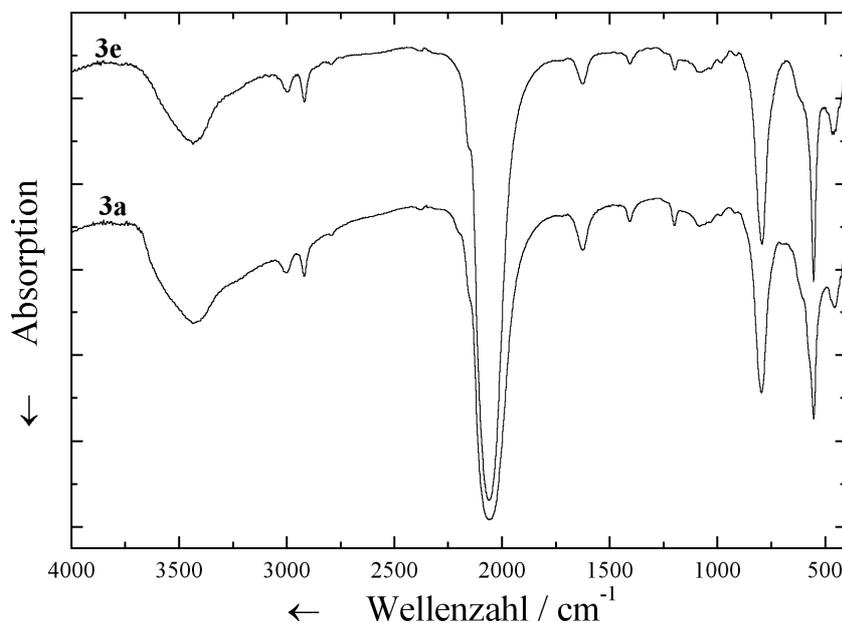
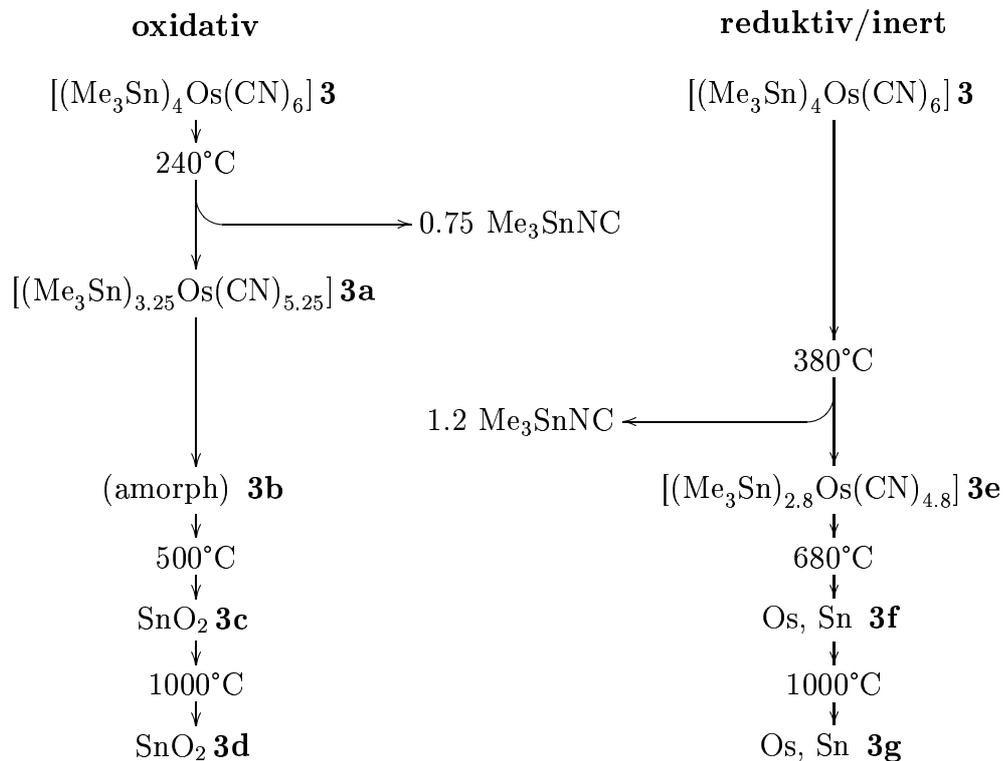


Abb. 3.46: Infrarotspektren von **3a** und **3e** im Vergleich. Beide Verbindungen besitzen das gleiche IR.

Auf eine Thermolyse unter inversen Atmosphären, gemäß Abbildung 3.20 in Kapitel 3.1.3 wurde verzichtet, da das zu erwartende Produkt OsO₄ flüchtig und toxisch ist. Als Endprodukt der Thermolyse wäre nur SnO₂ zu erwarten.

Die Reaktionsstufen der Thermolyse von **3** sind in Schema 3.11 und Tabelle 3.17 dargestellt. Die erwarteten und gefundenen Gesamtmassen sind in Schema 3.12 aufgeführt.



Schema 3.11: Übersicht der Zersetzungsstufen von **2** unter oxidativer und inerte/reduzierender Atmosphäre.

3	$\xrightarrow{ox.}$	3.4 SnO_2
gef.		-48.1%
ber.		-48.8%
3	$\xrightarrow{red.}$	Os + 2.66 Sn
gef.		-49.5%
ber.		-49.5%

Schema 3.12: Massenverluste der Thermolyse von **3** unter oxidativer und reduzierender/inerte Atmosphäre. Angegeben sind jeweils die berechneten und gefundenen Massenverluste für die jeweiligen Thermolyseschnitte.

	C	H	N	Os	Sn
3					
gefunden	21.5	8.3	3.8	-	46.1
ber. für $[(\text{Me}_3\text{Sn})_4\text{Os}(\text{CN})_6]$	21.6	8.4	3.6	19.0	47.4
240°C 3a (oxidativ)					
gefunden	19.6	3.3	8.1	-	-
ber. für $[(\text{Me}_3\text{Sn})_{3.25}\text{Os}(\text{CN})_{5.25}]$	21.0	3.4	8.6	22.1	49.9
380°C 3e (reduktiv/inert)					
gefunden	19.9	3.8	9.27	-	-
ber. für $[(\text{Me}_3\text{Sn})_{2.8}\text{Os}(\text{CN})_{4.8}]$	20.7	3.4	8.6	23.4	43.3
600°C 3c (oxidativ)					
gefunden	7.9	0.9	7.8	-	-
ber. für SnO_2	0	0	0	0	78.8
680°C 3f (reduktiv/inert)					
gefunden	3.6	0.3	0.7	-	-
ber. für $\text{Os} + 2.6 \text{ Sn}$	0	0	0	38.3	61.7
1000°C 3d (oxidativ)					
gefunden	0	0	0	-	-
ber. für SnO_2	0	0	0	0	78.8
1000°C 3g (reduktiv/inert)					
gefunden	0	0	0	-	58.3
ber. für $\text{Os} + 2.6 \text{ Sn}$	0	0	0	38.3	61.7

Tab. 3.16: Elementaranalyse von $[(\text{Me}_3\text{Sn})_4\text{Os}(\text{CN})_6]$ (**3**) und seinen Zwischenstufen während der Zersetzung zu SnO_2 (Thermolyse unter Luft-Atmosphäre) bzw. Sn und Os (Thermolyse unter inerter/reduzierender Atmosphäre).

Startverbindung (Farbe)	Atmosphäre	Erste Zwischenstufe	Zweite Zwischenstufe
$[(\text{Me}_3\text{Sn})_4\text{Os}(\text{CN})_6]$ 3 (rosa)	oxidativ	(amorph) 3a (300°C; $\Delta m = -13.5\%$) (grau)	(amorph) 3b (380°C; $\Delta m = -20.8\%$) (braun)
$[(\text{Me}_3\text{Sn})_4\text{Os}(\text{CN})_6]$ 3 (rosa)	reduktiv/inert	(amorph) 3e (380°C; $\Delta m = -18.2\%$) (grau)	
Startverbindung (Farbe)	Atmosphäre	Dritte Zwischenstufe	Vierte Zwischenstufe
$[(\text{Me}_3\text{Sn})_4\text{Os}(\text{CN})_6]$ 3 (rosa)	oxidativ	SnO_2 3c (500°C; $\Delta m = -42.2\%$) (schwarz)	SnO_2 3d (1000°C; $\Delta m = -49.1\%$) (schwarz)
$[(\text{Me}_3\text{Sn})_4\text{Os}(\text{CN})_6]$ 3 (rosa)	reduktiv/inert	Sn, Os 3f (500°C; $\Delta m = -49\%$) (schwarz)	Os, Sn 3g (1000°C; $\Delta m = -49.5\%$) (schwarz)

Tab. 3.17: Zusammenstellung der Endprodukte der Thermolyse-Experimente von **2** bis **2g**. Die angegebenen Daten für den Massenverlust (Δm) geben den jeweiligen Verlust bezüglich der anfänglichen Probemasse bei $t = 0$ an ($m = 100\%$ / $\Delta m = 0\%$). Alle Experimente wurden mit einer Heizrate von 10 K min^{-1} durchgeführt.

3.4 Mischpolymer aus Eisen und Ruthenium

Wird ein Mischpolymer aus Eisen und Ruthenium (1:1) hergestellt, so sollte sich ein Produkt der Zusammensetzung $[(\text{Me}_3\text{Sn})_4\text{Fe}_{0.5}\text{Ru}_{0.5}(\text{CN})_6]$ bilden. Das Röntgenpulverdiffraktogramm der entstehenden Verbindung ist identisch mit dem Röntgenpulverdiffraktogramm der Polymere $[(\text{Me}_3\text{Sn})_4\text{Fe}(\text{CN})_6]$ und $[(\text{Me}_3\text{Sn})_4\text{Ru}(\text{CN})_6]$ (s. Abb. 3.47). Ob es sich bei dem entstehenden Polymer allerdings um eine Verbindung mit alternierenden Fe-(CN-Me₃SnNC)-Ru-Bindungen handelt, lässt sich anhand der Röntgenpulverdiffraktogramme nicht feststellen.

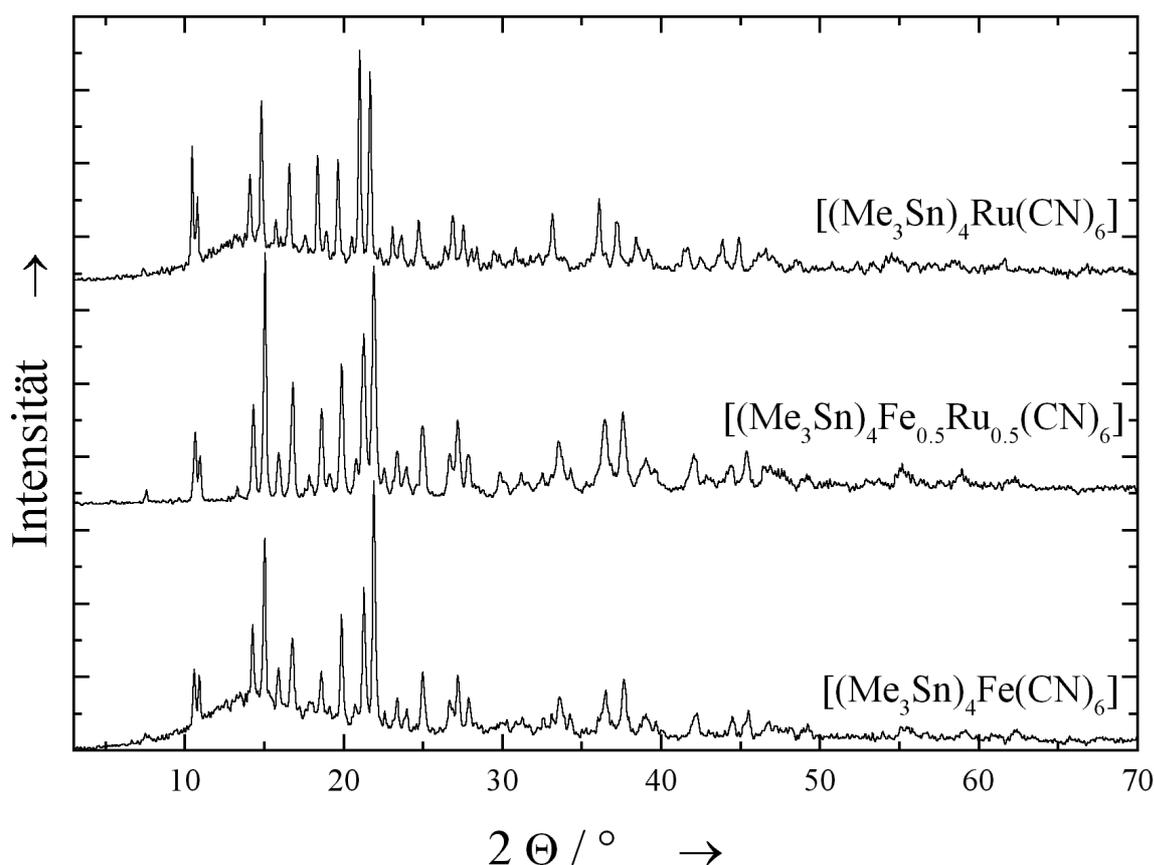


Abb. 3.47: Röntgenpulverdiffraktogramme von $[(\text{Me}_3\text{Sn})_4\text{Fe}_{0.5}\text{Ru}_{0.5}(\text{CN})_6]$, $[(\text{Me}_3\text{Sn})_4\text{Fe}(\text{CN})_6]$ und $[(\text{Me}_3\text{Sn})_4\text{Ru}(\text{CN})_6]$ im Vergleich. Die Morphologie ist überall gleich.

Die Thermolyse einer Mischung aus $[(\text{Me}_3\text{Sn})_4\text{Fe}(\text{CN})_6]$ und $[(\text{Me}_3\text{Sn})_4\text{Ru}(\text{CN})_6]$ im Mol-Verhältnis 1:1 zeigt jedoch das gleiche thermolytische Verhalten wie das co-gefällte Polymer (Abb. 3.48). Die unterschiedlichen Massenverluste lassen sich vermutlich auf den unterschiedlichen Gehalt an Eisen-Polymer zurückführen. In Abbildung 3.49 sind die Massenverluste der beiden reinen Polymere mit dem Massenverlust der Mischpolymere verglichen. Aus den unterschiedlichen Massenverlusten kann geschlossen werden, dass das co-gefällte Mischpolymer mehr Eisen als Ruthenium enthält. Dies wird auch durch Elementaranalyse gestützt (Tab. 3.18).

%	C	H	N	Ru	Fe	Sn
ber.	24.3	4.1	9.4	5.7	3.1	53.4
gef.	24.6	4.2	9.5	3.7	4.7	55.1

Tab. 3.18: Ergebnisse der Elementaranalyse des co-gefällten Polymers.

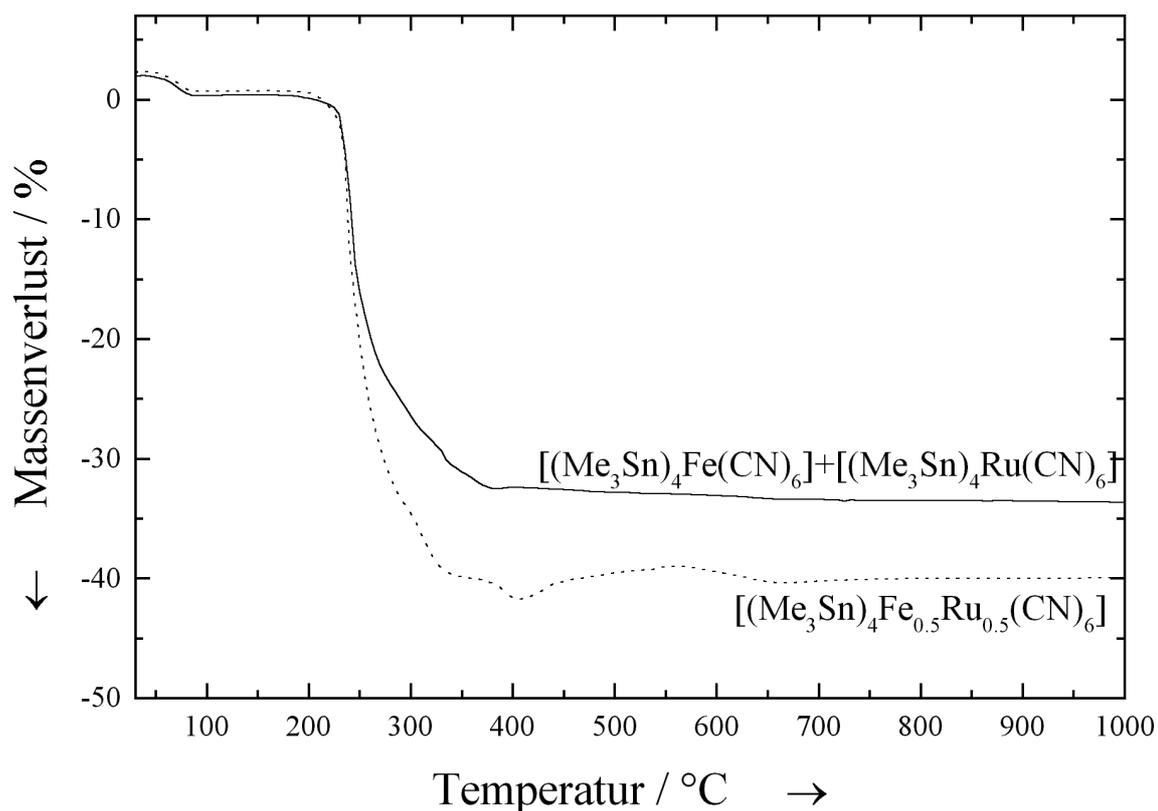


Abb. 3.48: Thermogravimetrie kurven von $[(\text{Me}_3\text{Sn})_4\text{Fe}(\text{CN})_6]$ und $[(\text{Me}_3\text{Sn})_4\text{Ru}(\text{CN})_6]$ im Mol-Verhältnis 1:1 und $[(\text{Me}_3\text{Sn})_4\text{Fe}_{0.5}\text{Ru}_{0.5}(\text{CN})_6]$ im Vergleich.

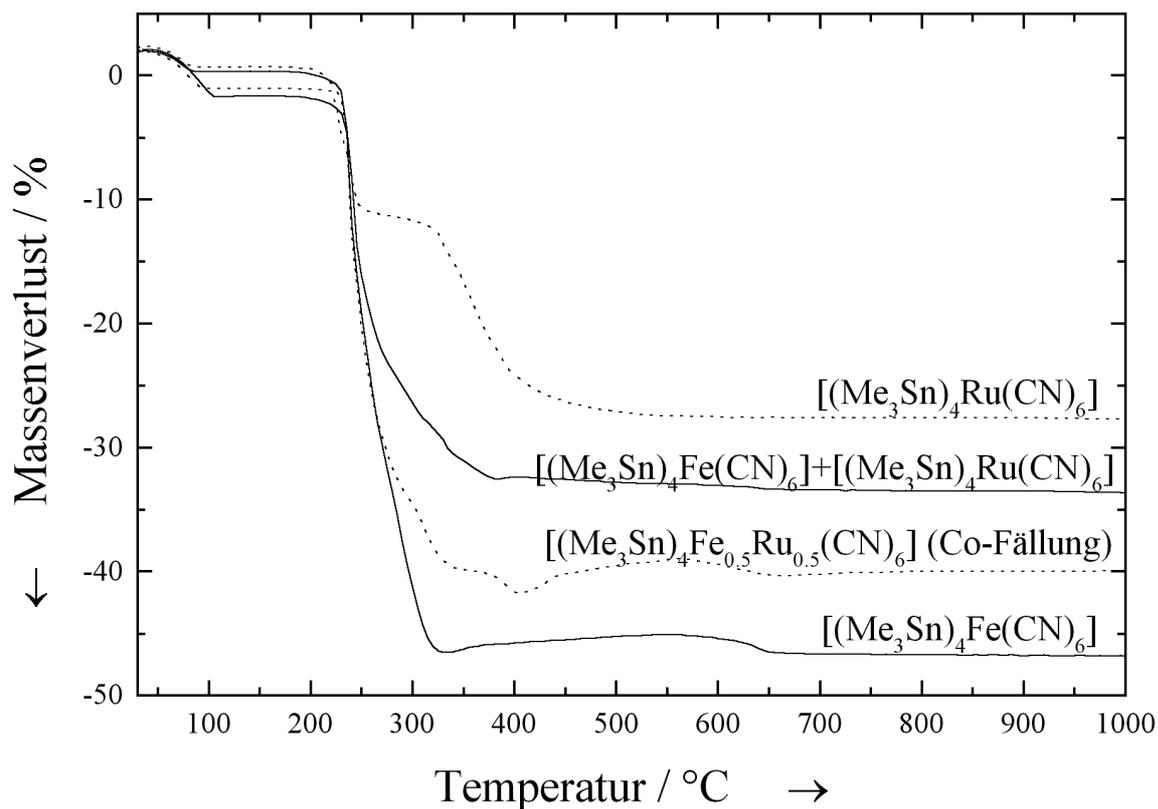


Abb. 3.49: Thermogravimetrie­kurven von $[(\text{Me}_3\text{Sn})_4\text{Fe}(\text{CN})_6]$ und $[(\text{Me}_3\text{Sn})_4\text{Ru}(\text{CN})_6]$ im Vergleich mit den Thermogravimetrie­kurven von $[(\text{Me}_3\text{Sn})_4\text{Fe}(\text{CN})_6]$ und $[(\text{Me}_3\text{Sn})_4\text{Ru}(\text{CN})_6]$ im Mol-Verhältnis 1:1 und $[(\text{Me}_3\text{Sn})_4\text{Fe}_{0.5}\text{Ru}_{0.5}(\text{CN})_6]$. Der Massenverlust des Fe-Polymers ist größer als der des Ru-Polymers. Da der Massenverlust des co-gefällten Polymers größer ist als der des im Mol-Verhältnis 1:1 gemischten Polymers, ist anzunehmen, dass der Gehalt an Eisen in dem co-gefällten Polymer größer ist als der Gehalt an Ruthenium.

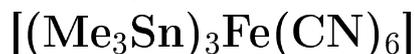
Die Endprodukte der Thermolyse des co-gefällten Polymers und des gemischten Polymers sind gleich. Sie entsprechen den Produkten der Thermolysen der beiden Einzelpolymere: Es entstehen Fe_2O_3 , SnO_2 und RuO_2 . Auch unter reduzierender/inerter Atmosphäre werden keine neuen Phasen erhalten. Es sind auch keine binären intermetallischen Phasen von Eisen und Ruthenium bekannt.²⁸

Aus den Ergebnissen lässt sich nicht sagen, ob die beiden Metalle Eisen und Ruthenium im co-gefällten Polymer in *einem* Polymer vorliegen, oder ob zwei Phasen nebeneinander vorliegen. Aufgrund des offensichtlich höheren Eisen-Gehaltes und des thermolytischen Verhaltens ist jedoch anzunehmen, dass beide Polymere nebeneinander vorliegen. Die Löslichkeit des jeweiligen Polymers bestimmt dabei offensichtlich das quantitative Verhältnis der Metalle.

4 Die Koordinationspolymere



4.1 Tris-(trimethylzinn)-hexacyanoferrat(III)



Neben dem weißen Tetrakis-(trimethylzinn)-hexacyanoferrat(II) gibt es auch das orangefarbene Tris-(trimethylzinn)-hexacyanoferrat(III) (**4**), welches erstmals von K.Yünlü⁴⁷ hergestellt wurde. Dieses Fe^{III}-Polymer ist lichtempfindlich: Durch Lichteinwirkung verändert es die Farbe über grün nach weiß. Hierbei findet eine Reduktion des Fe^{III} zu Fe^{II} statt.⁸³ Anders als **1** besitzt **4** keine endständigen Trimethylzinngruppen und bildet ein dreidimensionales Gitter, wie man aus der Analogie des Fe^{III}-Polymers zu dem isostrukturellen Co^{III}-Polymer (Kapitel 4.2) schließen kann. Aufgrund dessen enthält diese Struktur kein Kristallwasser. Das Polymer ist laut Röntgenpulverdaten analog dem Polymer **5** gebaut, von dem eine Einkristallstrukturanalyse vorliegt (s.u.). Der Aufbau des Polymers ist in Abbildung 4.1 dargestellt. Für EXAFS-Untersuchungen an der Eisen K-Kante wurden die Koordinationszahlen des Eisen auf $N(\text{CN})=6$ und $N(\text{Sn})=6$ festgesetzt, da dies aus den Strukturösungen von Einkristallen des isostrukturellen Co^{III}-Polymers hervorgeht. Als Startwerte für die Abstände wurden die kristallographischen Werte für das Tetrakis-(trimethylzinn)-hexacyanoferrat eingesetzt. Die so gefundenen Abstände stehen in guter Übereinstimmung mit den kristallographischen Daten (Tab. 4.1).

4.1.1 Thermolyse an Luft

Die Verbindung **4** zersetzt sich im Luftstrom in zwei Schritten (Abb. 4.2). Im ersten Schritt wird bis 220°C Dicyan (CN)₂ abgegeben, wodurch hier analog der Thermolyse von **1** als erste Zwischenstufe (Me₃Sn)₃Fe(CN)₅ (**4a**) erhalten wird. Dies kann aufgrund der elementaranalytischen Ergebnisse (s. Tabelle 4.3) und des Massenverlustes in der TG erkannt werden. Das Röntgenpulverdiffraktogramm ist röntgenamorph, im IR ist der Erhalt der organometallischen Struktur jedoch gut zu erkennen (Abb. 4.4). Das Eisen wird in diesem ersten Schritt von der Oxidationsstufe +III zur Oxidationsstufe +II reduziert. Der weitere Verlauf der Thermolyse führt erwartungsgemäß zu ähnlichen Produkten wie die Thermolyse von **1**: Das zweite Zwischenprodukt **4c** bei 400°C ist röntgenamorph, vergleichbar der Zwischenstufe **1c** (man beachte, dass diese Zwischenstufe zum besseren Vergleich mit den Daten der Thermolyse von **1** nicht mit **4b** bezeichnet wurde). Der Massenverlust des Endproduktes entspricht der Zusammensetzung 0.5 Fe₂O₃ + 2.5 SnO₂. Bei etwa 500°C findet eine Rekrystallisation statt (**4d**).

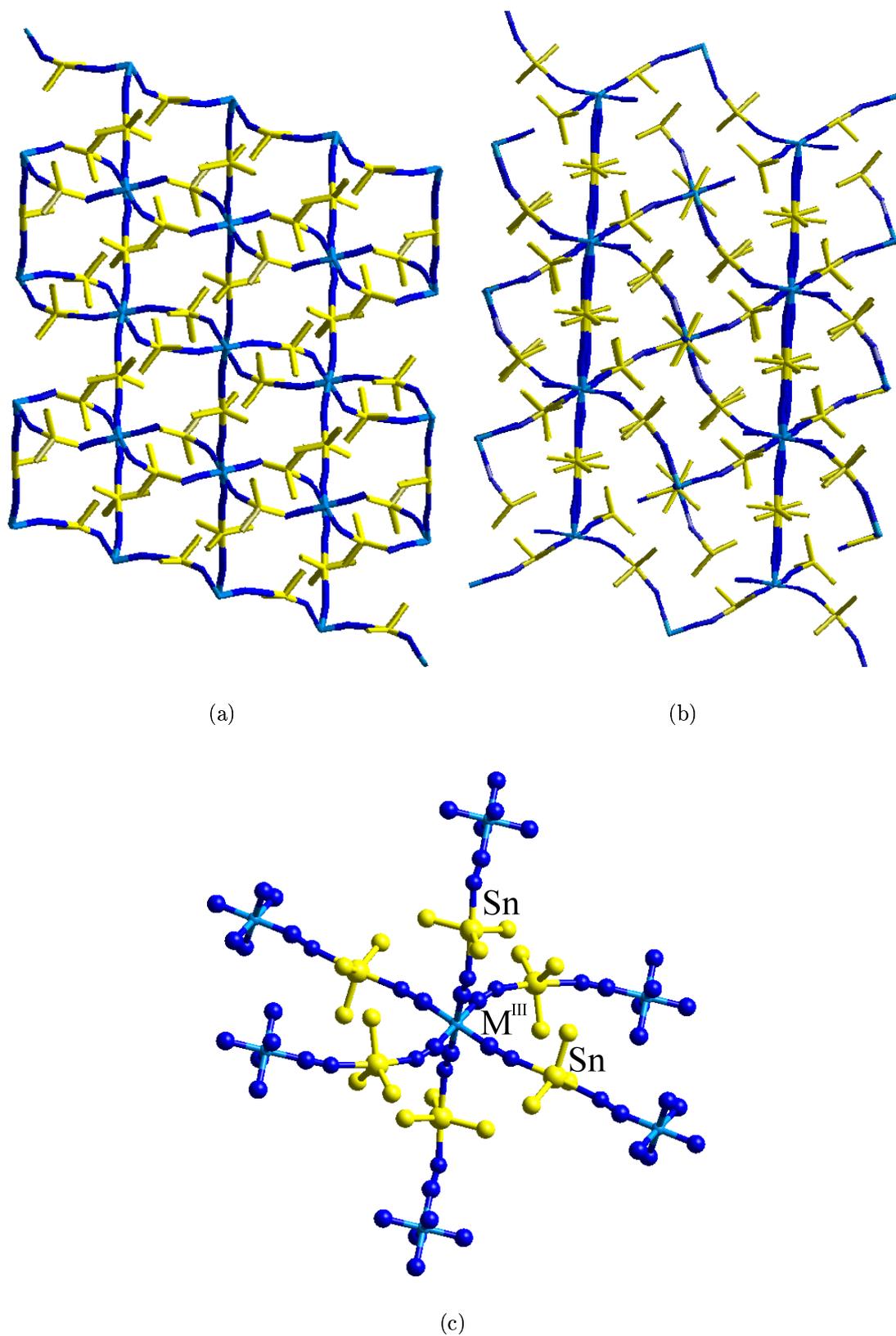


Abb. 4.1: Polymer der Verbindungsklasse $[(\text{Me}_3\text{Sn})_3\text{M}^{\text{III}}(\text{CN})_6]$. (a) Blick entlang der kristallographischen x bzw. y-Achse. (b) Blick entlang der kristallographischen z-Achse. (c) Nahumgebung des Metalls.

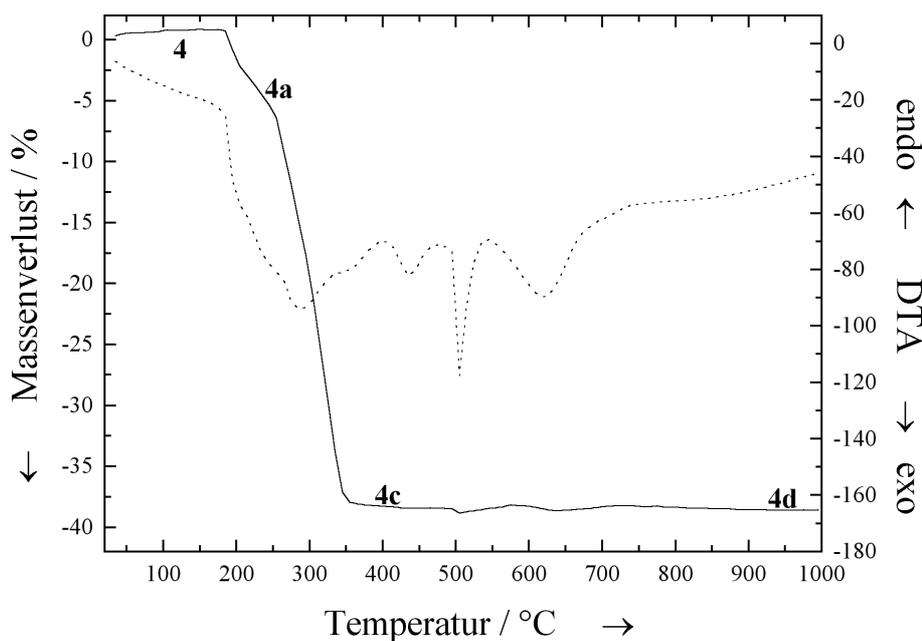


Abb. 4.2: TG-DTA-Kurve von **4** an Luft. Im ersten Schritt wird von 190°C bis 220°C Dicyan abgespalten (**4a**), woraufhin von 240°C bis 270°C eine Oxidation zu $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ und SnO_2 erfolgt. Dieses liegt zunächst röntgenamorph und anschließend kristallin vor (**4c** bzw. **4d**). Die Kristallisation zumindest einer Komponente scheint bei 500°C stattzufinden (exothermer DTA-Peak).

EXAFS-Untersuchungen wurden nur an der Eisen K-Kante vorgenommen (Tab. 4.1 und Tab. 4.2). Für die Verbindung **4a** wurde $N(\text{C})=N(\text{N})$ gesetzt, da ein Bruch der Cyanid-Bindung bei der moderaten Temperatur für unwahrscheinlich gehalten wurde. Es ergibt sich eine Koordinationszahl von $N(\text{CN})=4.7$ und $N(\text{Sn})=4.7$, was im Rahmen der Messgenauigkeit gut mit den erwarteten Werten $N(\text{CN})=N(\text{Sn})=5$ übereinstimmt. Während bei 220°C die Methylgruppen und die Cyanidbrücken noch vorhanden sind, bestehen die amorphe Phase **4c** und die kristalline Phase **4d** analog zu **1c** und **1d** aus nanokristallinem bzw. bereits kristallinem $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$. Es wurden keine EXAFS-Untersuchungen an der Zinn K-Kante vorgenommen, aber es ist wahrscheinlich, dass auch das Zinn zunächst als nanokristallines SnO_2 vorliegt. Im Schema 4.1 ist der Verlauf der Thermolyse von **4** an Luft in einer Übersicht dargestellt.

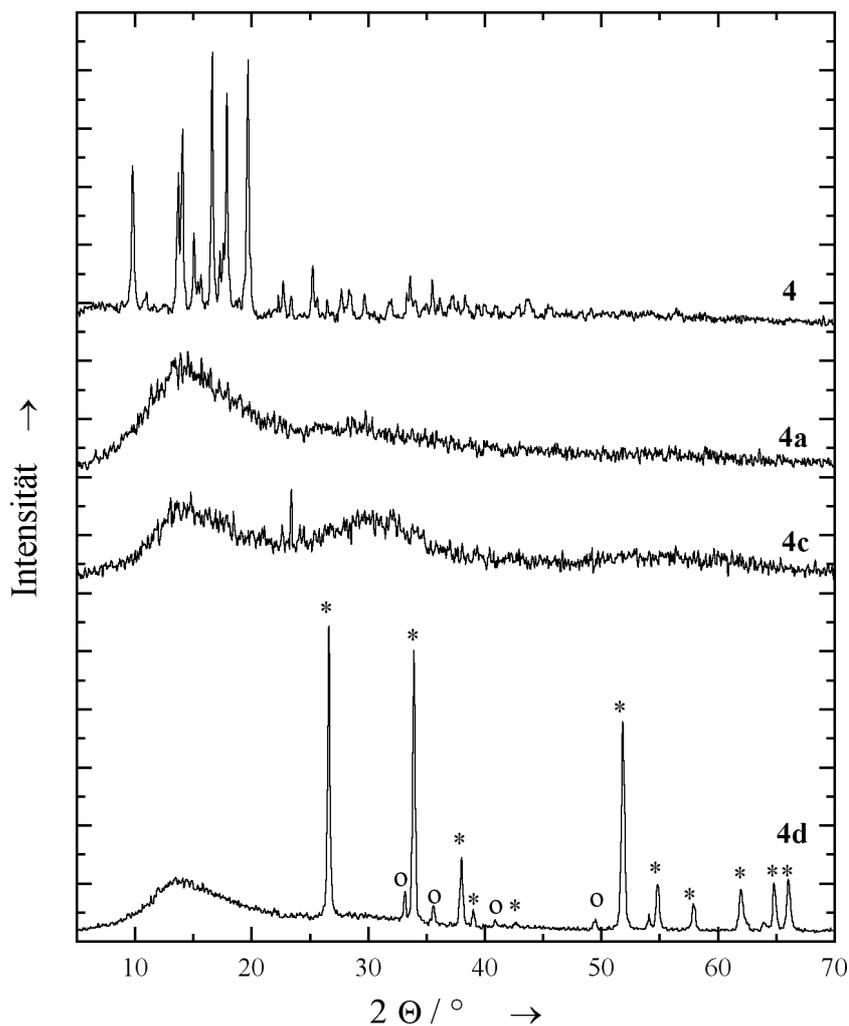


Abb. 4.3: Röntgenpulverdiffraktogramm von **4** und seinen Zersetzungsprodukten an Luft. Die markierten Reflexe sind SnO_2 (*) und $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ (o) zuzuordnen.

Schale	$\frac{R(\text{krist.})}{\text{Å}}$	4			4a (220°C)		
		$\frac{R}{\text{Å}}$	N	$\frac{\sigma^2 \cdot 10^3}{\text{Å}^2}$	$\frac{R}{\text{Å}}$	N	$\frac{\sigma^2 \cdot 10^3}{\text{Å}^2}$
Fe-6 C	1.90	1.90	<u>6</u>	1.2	1.78	4.7	1.2
Fe-6 N	3.06	3.07	<u>6</u>	2.8	3.17	<u>4.7</u>	3.8
Fe-6 Sn	5.30	5.25	<u>6</u>	51	5.23	<u>4.7</u>	50

Tab. 4.1: Ergebnisse der EXAFS-Verfeinerung an der Fe K-Kante für die Spezies **4** und **4a**. Die unterstrichenen Werte wurden in feste Relation zu $N(\text{C})$ gesetzt. Zum Vergleich sind die kristallographischen Werte angegeben.⁵⁹

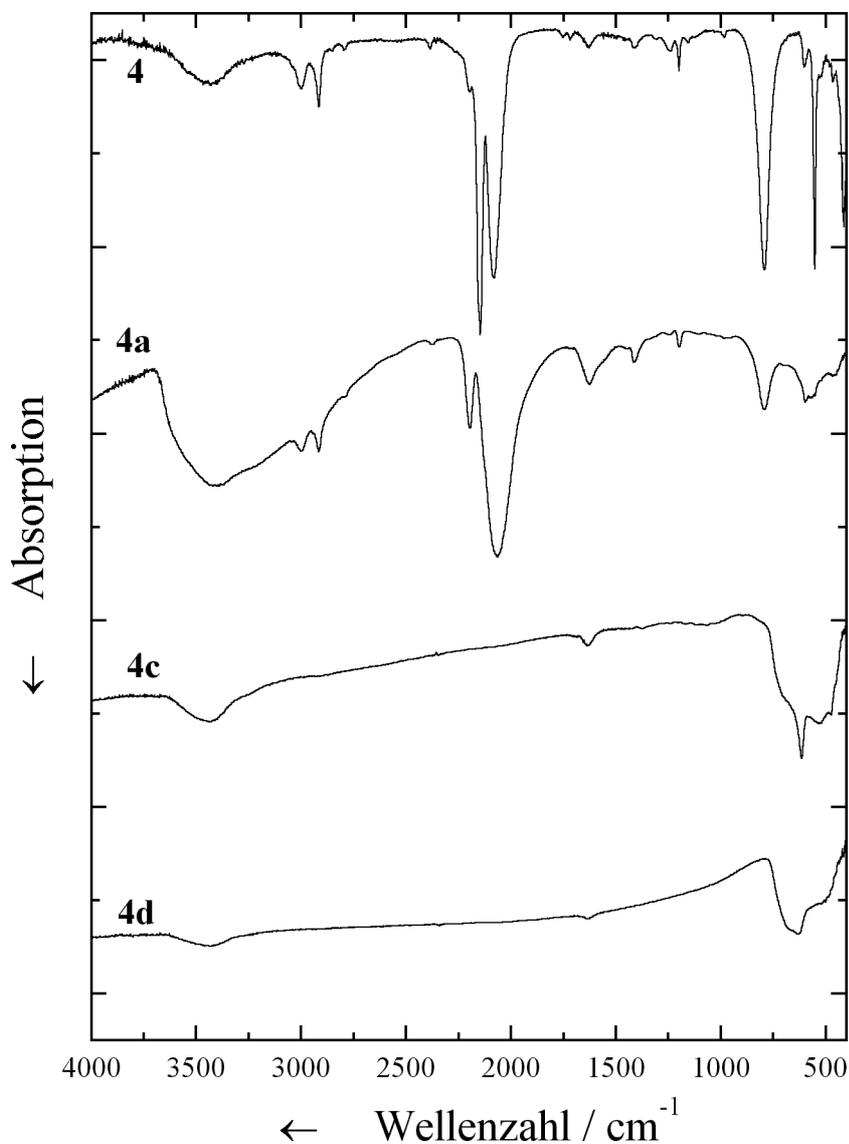
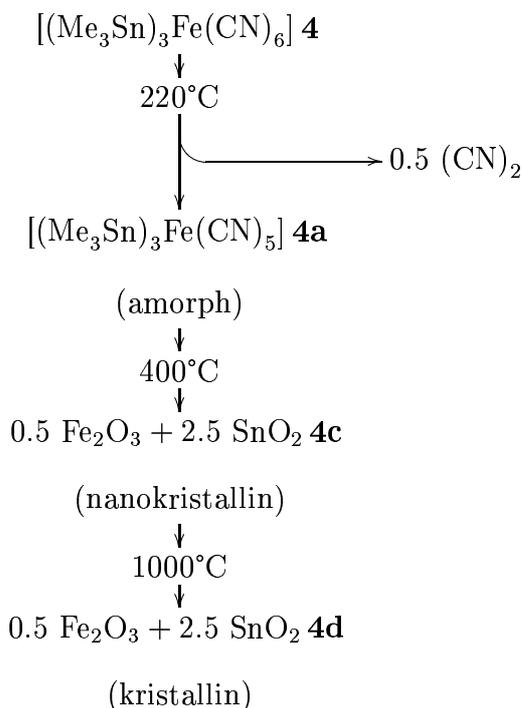


Abb. 4.4: IR-Spektrum von **4** und seinen Zersetzungsprodukten. Durch die Aufnahme des Spektrums in KBr taucht im Spektrum von **4** bei 2078 cm^{-1} eine Bande auf, die von Fe^{II} -gebundenem Cyanid erzeugt wird. Das liegt daran, dass das Fe^{III} durch das KBr teilweise zu Fe^{II} reduziert wird. Aufgrund von fehlenden Reaktionsenthalpien für Tris-(trimethylzinn)-hexacyanoferrats ist es leider nicht möglich diese Behauptung rechnerisch zu belegen. Wird Nujol anstelle von KBr als Aufnahmemedium verwendet, so ist nur die Fe^{III} -Bande sichtbar. In diesem Falle überdecken die Nujol-Banden jedoch sehr stark andere Schwingungen, weshalb diese Spektren nicht aufgeführt sind.

Schale	$\frac{R(\text{krist.})}{\text{Å}}$	4c (400°C)			4d (1000°C)		
		$\frac{R}{\text{Å}}$	N	$\frac{\sigma^2 \cdot 10^3}{\text{Å}^2}$	$\frac{R}{\text{Å}}$	N	$\frac{\sigma^2 \cdot 10^3}{\text{Å}^2}$
Fe-6 O	1.96..2.08	1.99	3.1	12	2.00	6.7	16
Fe-4 Fe	2.88..2.96	2.81	<u>2.1</u>	20	2.97	<u>4.4</u>	7.3
Fe-3 Fe	3.36	3.48	<u>1.6</u>	17	3.39	<u>3.3</u>	6.4
Fe-6 Fe	3.69	3.78	<u>3.1</u>	25	3.70	<u>6.7</u>	10
Fe-6 Fe	5.02	5.01	<u>3.1</u>	22	5.06	<u>6.7</u>	8.7
Fe-6 Fe	5.41	4.86	<u>3.1</u>	17	5.36	<u>6.7</u>	25
Fe-10 Fe	5.80	-	-	-	5.88	<u>11</u>	20

Tab. 4.2: Ergebnisse der EXAFS-Verfeinerung an der Fe K-Kante für die Komponenten **4c** (nanokristallines $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$) und **4d** (kristallines $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$). Die unterstrichenen Werte wurden in feste Relation zu $N(\text{Fe-6 O})$ gesetzt. Zum Vergleich sind die kristallographischen Werte angegeben.⁶¹



Schema 4.1: Übersicht der Zersetzungsstufen von **4** an Luft. Im ersten Schritt wird eine halbe Formeleinheit Dicyan abgegeben. Anschließend findet Oxidation zu $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ und SnO_2 statt. Diese liegen zunächst nanokristallin und schließlich kristallin vor.

4.1.2 Thermolyse unter reduzierender/inertter Atmosphäre

Die Verbindung **4** zersetzt sich unter reduktiven/inerten Bedingungen in zwei Stufen (Abb. 4.5). Anfangs liegen Fe_3SnC und elementares Zinn vor (**4e**), am Ende elementares Zinn, FeSn_2 und Fe_3C (**4f**). Aufgrund der Massenverluste und der elementaranalytischen Daten kann eine Zusammensetzung von $0.33 \text{ Fe}_3\text{SnC} + 1.3 \text{ Sn} + 2.1 \text{ C}$ für **4e** postuliert werden. Das Endprodukt **4f** könnte eine stöchiometrische Zusammensetzung von $0.3 \text{ Fe}_3\text{C} + 0.1 \text{ FeSn}_2 + 1.3 \text{ Sn} + 1.7 \text{ C}$ besitzen. Das Auftreten der Verbindung Fe_3C ist überraschend. Diese Verbindung entsteht bei langsamer Abkühlung von flüssigem Eisen, das Kohlenstoff enthält.⁸⁴ Bei der Anwesenheit von Zinn erfordert die Entstehung des Fe_3C die Ausbildung einer Zinn-reichen und einer Zinn-armen Schicht.⁸⁵ Dies ist deshalb besonders überraschend, da diese Phase bei der Thermolyse von $[(\text{Me}_3\text{Sn})_4\text{Fe}(\text{CN})_6]$ unter reduzierender/inertter Atmosphäre nicht auftritt. In Abbildung 4.6 sind die Röntgenpulverdiffraktogramme der Thermolyseprodukte von **4** unter reduktiven/inerten Bedingungen zum Vergleich dargestellt. In Schema 4.2 ist der Verlauf der Thermolyse von **4** unter reduktiven/inerten Bedingungen schematisch dargestellt.

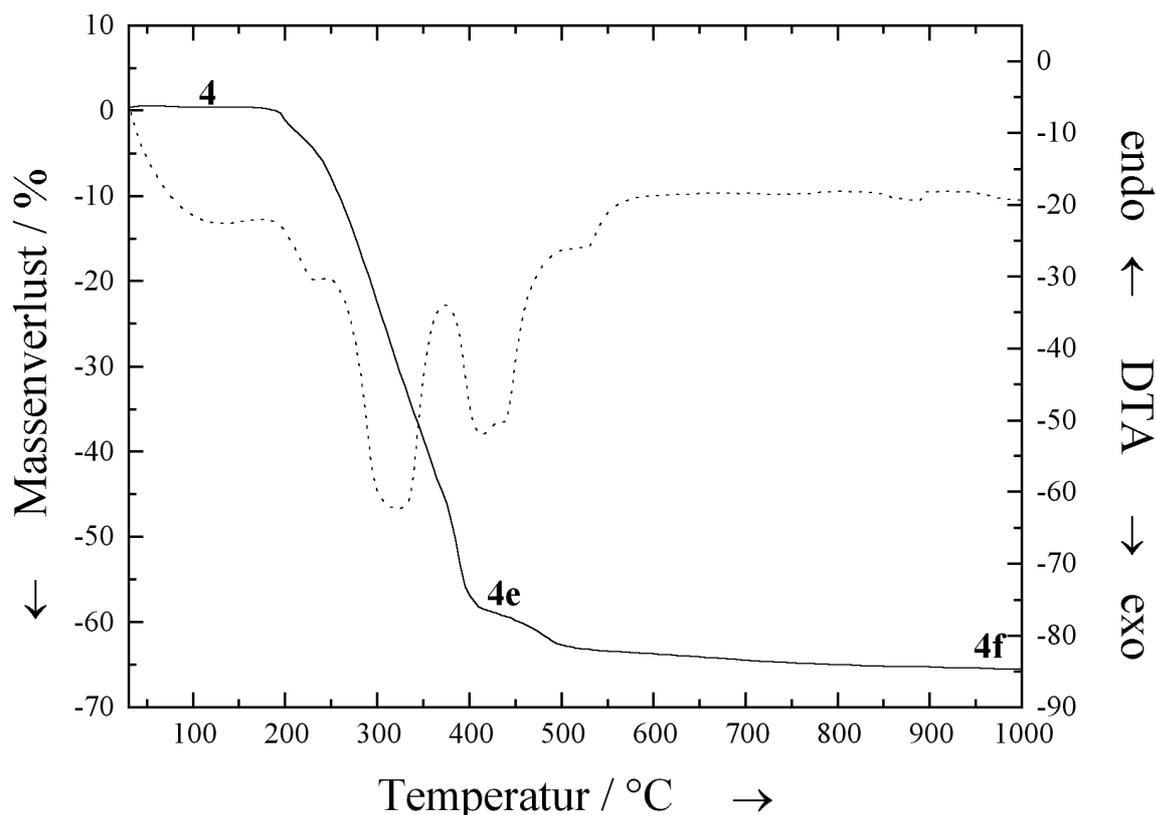


Abb. 4.5: TG-DTA-Kurve von **4** unter reduktiven/inerten Bedingungen. Die Zersetzung erfolgt in zwei Schritten. Nach dem ersten Thermolyseschritt von 200-400°C liegen elementares Zinn, Fe_3SnC und elementarer Kohlenstoff vor. Bei 1000°C liegen dann elementares Zinn, FeSn_2 und Fe_3C neben elementarem Kohlenstoff vor.

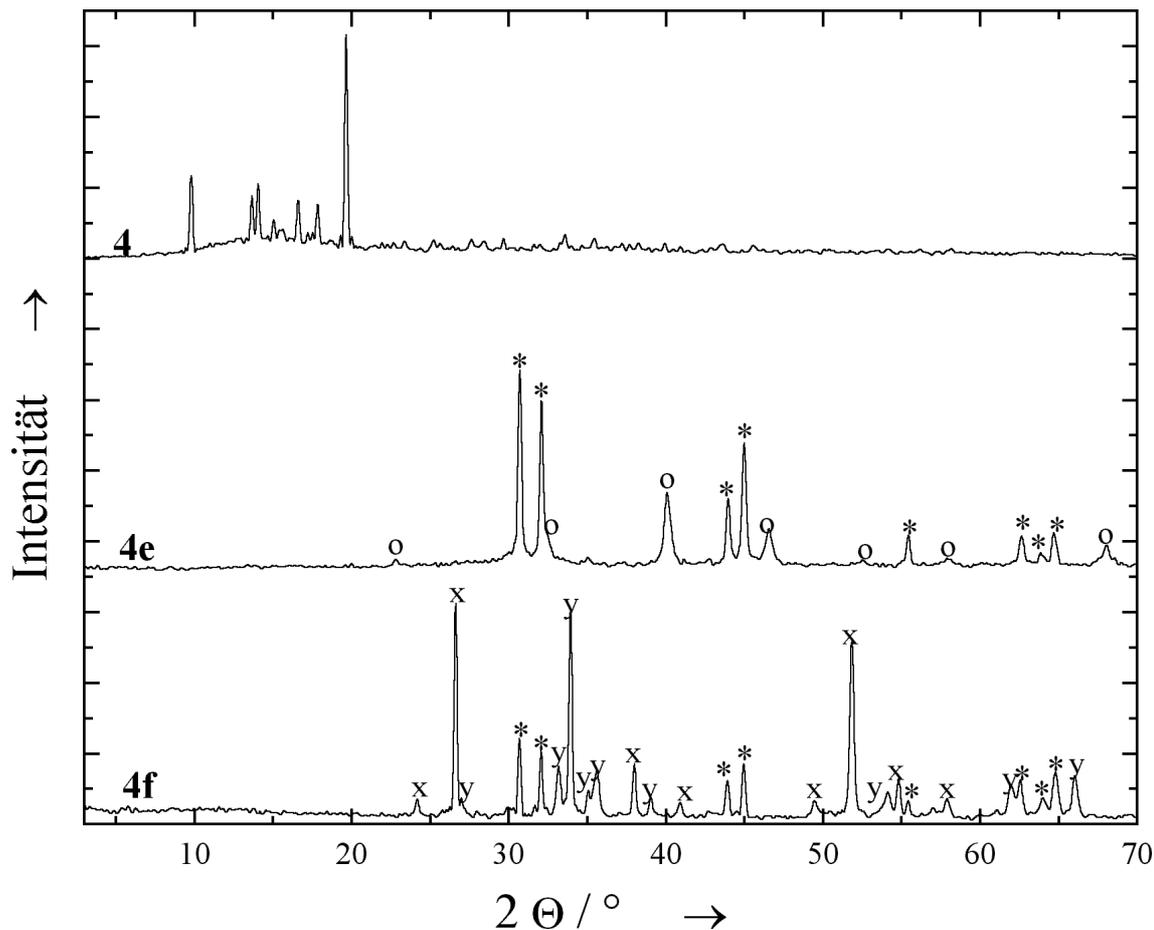
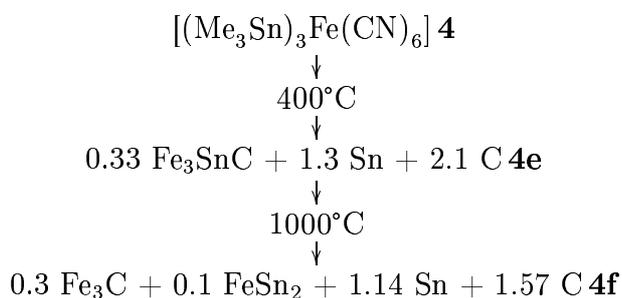


Abb. 4.6: Röntgenpulverdiffraktogramm von **4** und seinen Zersetzungsprodukten unter reduktiven/inerten Bedingungen. Gekennzeichnet sind die Reflexe für Fe_3SnC (o), Zinn (*), Fe_3C (x) und FeSn_2 (y).

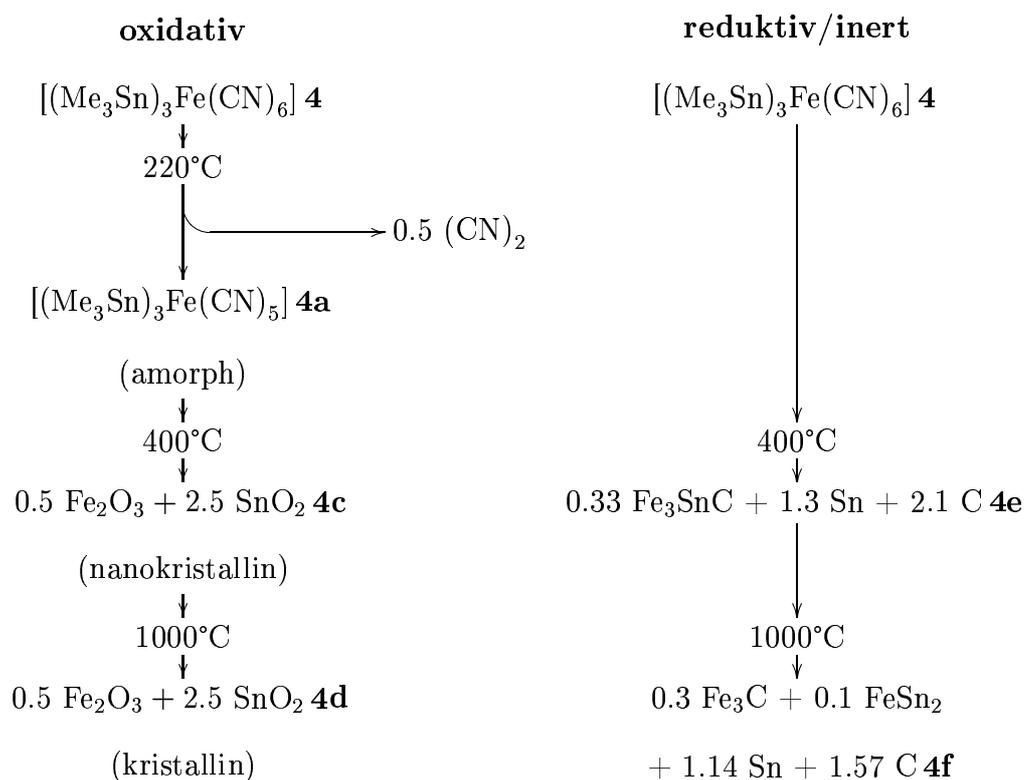


Schema 4.2: Übersicht der Zersetzungsstufen von **4** unter reduktiven/inerten Bedingungen. Die stöchiometrischen Verhältnisse der Phase **4f** werden anhand des Massenverlustes von $\Delta m = -3\%$ und der veränderten chemischen Zusammensetzung der Phase gegenüber der Phase **4e** postuliert.

4.1.3 Zusammenfassung und Vergleich der Thermolyse an Luft und unter reduzierender/inertter Atmosphäre

Sowohl unter oxidativer als auch unter reduzierender/inertter Atmosphäre findet die Thermolyse von **4** erst oberhalb von 190°C statt. Unter oxidativer Atmosphäre werden analog der Thermolyse von **1** $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ und SnO_2 gefunden. Unter reduzierender/inertter Atmosphäre entstehen zunächst Fe_3SnC und elementares Zinn, im weiteren Verlauf der Thermolyse findet jedoch eine Umsetzung des Fe_3SnC zu Fe_3C und FeSn_2 statt. Auf eine Thermolyse der Reaktionsprodukte unter inversen Bedingungen wurde verzichtet, da bei der Thermolyse von **4** die gleichen Produkte wie bei der Thermolyse von **1** gefunden wurden. Hier werden auch für die Thermolyse unter inversen Bedingungen die gleichen Ergebnisse wie schon bei **1** erwartet.

In Schema 4.3 sind die Reaktionsstufen von **4** unter oxidativer und reduzierender/inertter Atmosphäre nebeneinander gestellt. Die entsprechenden erwarteten und gefundenen Massenverluste sind in Schema 4.4 angeführt.



Schema 4.3: Vergleich der Zersetzungsstufen von **4** unter oxidativen und reduktiven/inerten Bedingungen. Die Produkte liegen in beiden Fällen zunächst amorph und schließlich kristallin vor. Die Stöchiometrischen Verhältnisse der Phase **4f** werden anhand des Massenverlustes von $\Delta m = -3\%$ und der veränderten chemischen Zusammensetzung der Phase gegenüber der Phase **4e** postuliert.

4	$\xrightarrow{ox.}$	0.5 Fe ₂ O ₃ + 2.5 SnO ₂
gef.	-37.5%	
ber.	-35.05%	
4	\xrightarrow{inert}	0.3 Fe ₃ C + 0.1 FeSn ₂ + 1.3 Sn + 1.7 C
gef.	-63.2%	
ber.	-64.1%	

Schema 4.4: Ergebnisse der Thermolyse von **5** an Luft und anschl. Thermolyse unter H₂/N₂. Angegeben sind die für den jeweiligen Schritt berechneten und gefundenen Massenverluste.

	C	H	N	Fe	Sn
4					
gefunden	25.6	3.9	11.7	7.7	50.2
ber. für [(Me ₃ Sn) ₃ Fe(CN) ₆ · 2 H ₂ O]	25.6	3.9	11.9	7.9	50.6
220°C 4a (oxidativ)					
gefunden	22.9	3.5	9.8	8.0	50.5
ber. für [(Me ₃ Sn) ₃ Fe(CN) ₅]	24.8	4.0	10.3	8.2	52.6
400°C 4c (oxidativ)					
gefunden	0	0	0	-	-
ber. für Fe ₂ O ₃ +2.8 SnO ₂	0	0	0	11.1	66.2
400°C 4e (reduktiv/inert)					
gefunden	10.4	1.3	1.4	-	-
ber. für 0.33 Fe ₃ SnC + 1.3 Sn + 2.1 C	10.4	0	0	19.9	67.9
1000°C 4d (oxidativ)					
gefunden	0	0	0	12.4	63.2
ber. für 0.5 Fe ₂ O ₃ +2.8 SnO ₂	0	0	0	11.1	66.2
1000°C 4f (reduktiv/inert)					
gefunden	8.8	0.1	0.3	20.8	65.2
ber. für 0.3 Fe ₃ C + 0.1 FeSn ₂ + 1.3 Sn + 1.7 C	8.3	0	0	21.6	68.8

Tab. 4.3: Elementaranalyse von **4** und seinen Zwischenstufen während der Zersetzung zu Fe₂O₃/SnO₂ (Thermolyse unter oxidativer Atmosphäre) bzw. Fe₃C/FeSn₂/Sn/C (Thermolyse unter inerter/reduzierender Atmosphäre).

Startverbindung (Farbe)	Atmosphäre	Erste Zwischenstufe	Zweite Zwischenstufe
$[(\text{Me}_3\text{Sn})_3\text{Fe}(\text{CN})_6]$ 4 (orange)	oxidativ	$[(\text{Me}_3\text{Sn})_3\text{Fe}(\text{CN})_5]$ 4a (220°C; $\Delta m = -4.8\%$) (schwarz)	$0.5 \text{ Fe}_2\text{O}_3 + 2.5 \text{ SnO}_2$ (nanokristallin) 4c (400°C; $\Delta m = -37.5\%$) (schwarz)
$[(\text{Me}_3\text{Sn})_3\text{Fe}(\text{CN})_6]$ 4 (orange)	reduktiv/inert		$0.33 \text{ Fe}_3\text{SnC} + 1.3 \text{ Sn} + 2.1 \text{ C}$ 4e (400°C; $\Delta m = -60.2\%$) (schwarz)
Startverbindung (Farbe)	Atmosphäre	Dritte Zwischenstufe	
$[(\text{Me}_3\text{Sn})_3\text{Fe}(\text{CN})_6]$ 4 (orange)	oxidativ	$0.5 \text{ Fe}_2\text{O}_3 + 2.8 \text{ SnO}_2$ (kristallin) 4d (1000°C; $\Delta m = -37.5\%$) (rotbraun)	
$[(\text{Me}_3\text{Sn})_3\text{Fe}(\text{CN})_6]$ 4 (orange)	reduktiv/inert	$0.1 \text{ FeSn}_2^* + 0.3 \text{ Fe}_3\text{C}, 1.14 \text{ Sn}, 1.57 \text{ C}$ 4f (1000°C; $\Delta m = -63.2\%$) (schwarz)	

Tab. 4.4: Zusammenstellung der Endprodukte der Thermolyse-Experimente von **4** bis **4f**. Geringe Mengen an Reaktionsprodukten sind mit einem Stern * gekennzeichnet. Die angegebenen Daten für den Massenverlust (Δm) geben den jeweiligen Verlust bezüglich der anfänglichen Probemasse bei $t = 0$ an ($m = 100\% / \Delta m = 0\%$). Alle Experimente wurden mit einer Heizrate von 10 K min^{-1} durchgeführt.

4.2 Tris-(trimethylzinn)-hexacyanocobaltat(III) $[(\text{Me}_3\text{Sn})_3\text{Co}(\text{CN})_6]$

Das Tris-(trimethylzinn)-hexacyanocobaltat(III) (**5**) wurde erstmals von K.Yünlü⁴⁷ hergestellt. Der erste Einkristall wurde von A.K.Brimah⁸⁶ dargestellt und gelöst. E.Siebel⁴⁹ hat die Struktur schließlich korrigiert. Das Koordinationspolymer **4** (s.o.) ist analog **5** gebaut; Dies ist gut beim visuellen Vergleich der Röntgenpulverdiffraktogramme zu erkennen (Abb. 4.7). Die Verbindung **5** ist weiß und im Gegensatz zu **4** nicht lichtempfindlich, da die Co^{III} -Verbindung stabiler ist, was mit der 18-Elektronen-Regel erklärt werden kann.

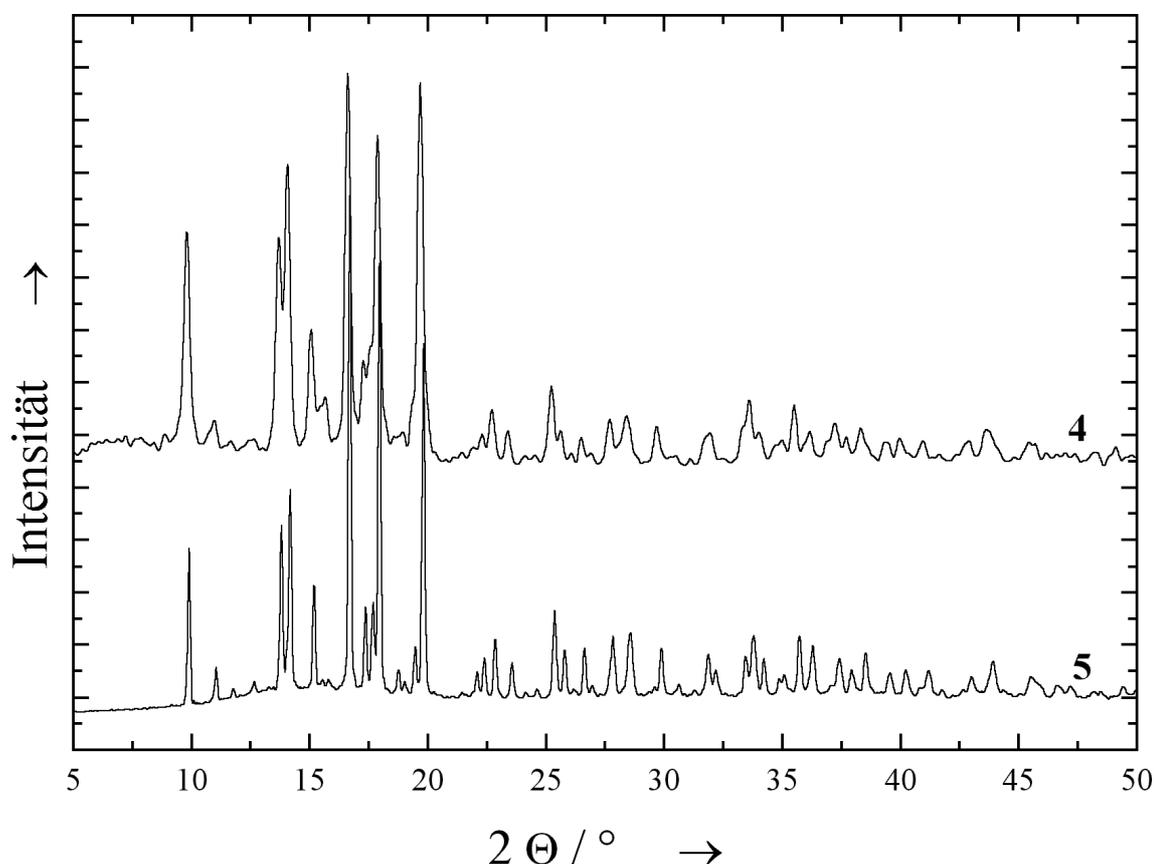


Abb. 4.7: Vergleich der Röntgenpulverdiffraktogramme von **4** und **5**. Es ist deutlich zu erkennen, dass sich die Diffraktogramme visuell kaum unterscheiden.

Für EXAFS-Untersuchungen an der Cobalt K-Kante wurden auch hier die Koordinationszahlen des Cobalts auf $N(\text{CN})=6$ und $N(\text{Sn})=6$ festgesetzt. Als Startwerte wurden die für die Eisen-Verbindung gefundenen Werte eingesetzt. Die so gefundenen Abstände stehen in guter Übereinstimmung mit den gemittelten kristallographischen Daten (Tab. 4.5).

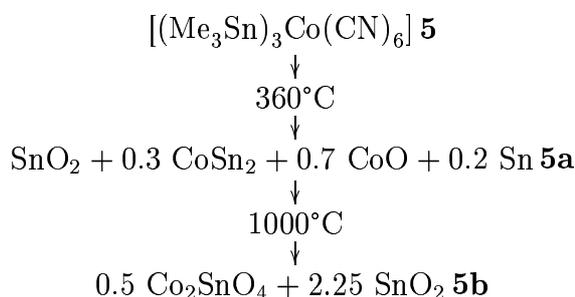
Schale	$\frac{R(\text{krist.})}{\text{\AA}}$	5		
		$\frac{R}{\text{\AA}}$	N	$\frac{\sigma^2 \cdot 10^3}{\text{\AA}^2}$
Co-6 C	1.88	1.88	<u>6</u>	2.1
Co-6 N	3.03	3.03	<u>6</u>	4.9
Co-6 Sn	5.26	5.20	<u>6</u>	52

Tab. 4.5: Ergebnisse der EXAFS-Verfeinerung an der Co K-Kante für **5**. Die unterstrichenen Werte wurden konstant gehalten. Zum Vergleich sind die kristallographischen Werte angegeben.⁴⁹

4.2.1 Thermolyse an Luft

Die Thermolyse von **5** erfolgt an Luft in zwei Schritten (Abb. 4.8). Das bemerkenswert stabile **5** zeigt keinen Massenverlust bis 300°C. Es erfolgt auch keine Reduktion des Co^{III} zu Co^{II} wie in der analogen Fe^{III}-Verbindung **4**, was verständlich ist, wenn man die Stabilität der klassischen Fe^{II}/Fe^{III}-Verbindungen gegenüber Co^{II}/Co^{III}-Verbindungen betrachtet. Bei 360°C erhält man als Zwischenprodukte mit 49% Massenverlust SnO₂, CoSn₂, CoO und elementares Zinn (**5a**). Interessanterweise führt ein weiteres Erhitzen zu einem Massenzuwachs von 5%, der auf eine Oxidation der unterschiedlichen Phasen zurückzuführen ist: Es bildet sich eine Mischung aus dem Cobalt-Zinn-Spinell Co₂SnO₄ und überschüssigem SnO₂ (Abb. 4.9). Aus dem Gesamtmassenverlust lässt sich auf eine Zusammensetzung von 0.5 Co₂SnO₄ + 2.25 SnO₂ schließen (**5b**). Eine Übersicht ist in Schema 4.5 angegeben.

CoO ist oberhalb von 890°C das einzige stabile Oxid des Cobalt.⁸⁷ Die Bildung des Co₂SnO₄ aus SnO₂ und CoO beginnt üblicherweise erst oberhalb von 1000°C.⁸⁸ Die Darstellung über das Koordinationspolymer **5** erfolgt also unter milderer Bedingungen.



Schema 4.5: Übersicht der Zersetzungsstufen von **5** an Luft (die stöchiometrischen Faktoren für **5a** wurden anhand der folgenden Massenzunahme von $\Delta m = +5\%$ postuliert).

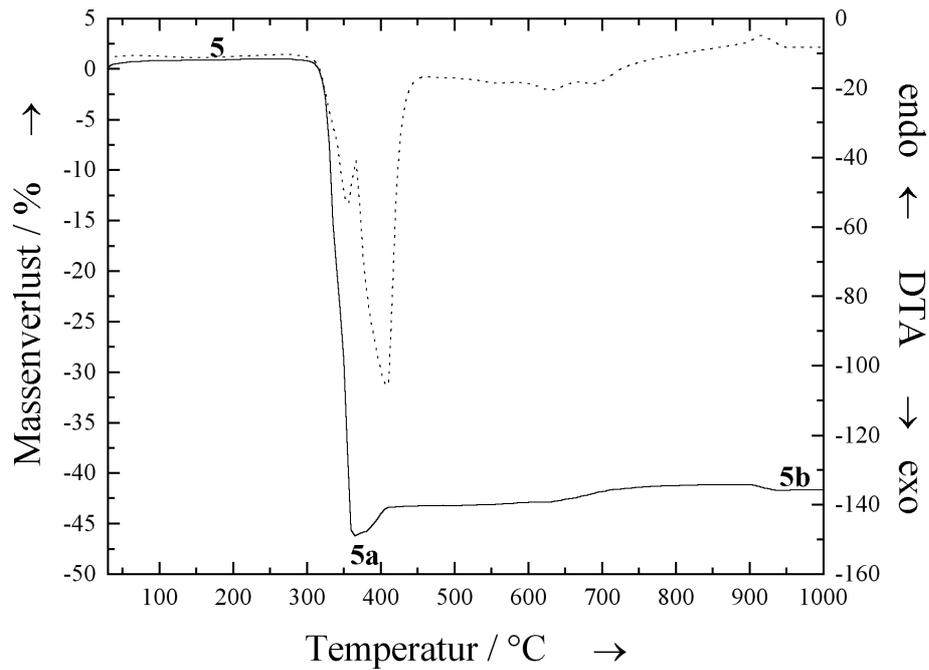


Abb. 4.8: TG-DTA-Kurve von **5** an Luft. Im ersten Schritt werden von 300 bis 360°C 47% der Masse abgegeben und es bilden sich CoO , SnO_2 , CoSn_2 und elementares Zinn. Von 360 bis 420°C findet eine Sauerstoffaufnahme und Oxidation statt, und es bildet sich eine Mischung aus dem Cobalt-Zinn-Spinell Co_2SnO_4 und überschüssigem SnO_2 .

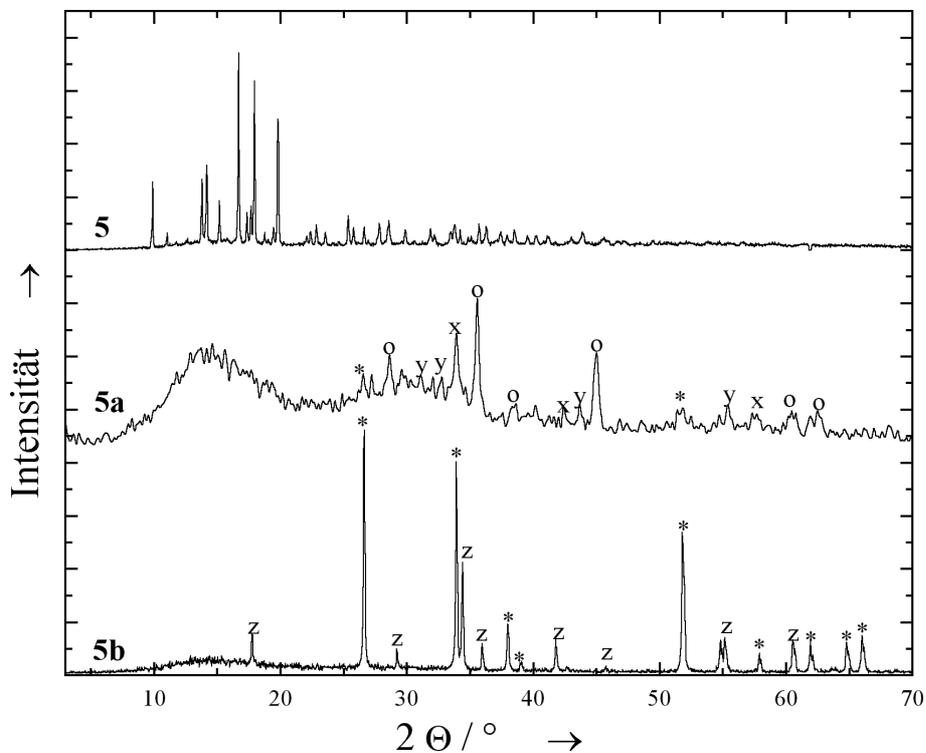


Abb. 4.9: Röntgenpulverdiffraktogramme von **5** und seinen Zersetzungsstufen an Luft. Gekennzeichnet sind die Reflexe von SnO_2 (*), CoSn_2 (o), CoO (x), elementarem Zinn (y) und Co_2SnO_4 (z).

4.2.2 Thermolyse unter reduzierender/inerter Atmosphäre

Analog **4** setzt sich das Koordinationspolymer **5** unter reduktiven/inerten Bedingungen in nur einem Schritt um. Das Polymer **5** ist hierbei bis 340°C stabil (Abb. 4.10). Als Endprodukte erhält man CoSn_2 , CoSn und elementares Zinn (**5d**). Das bei 400°C erhaltenen Zwischenprodukt ist röntgenamorph (Abb. 4.11). Eine Übersicht der Zersetzungsstufen ist in Schema 4.6 gegeben.

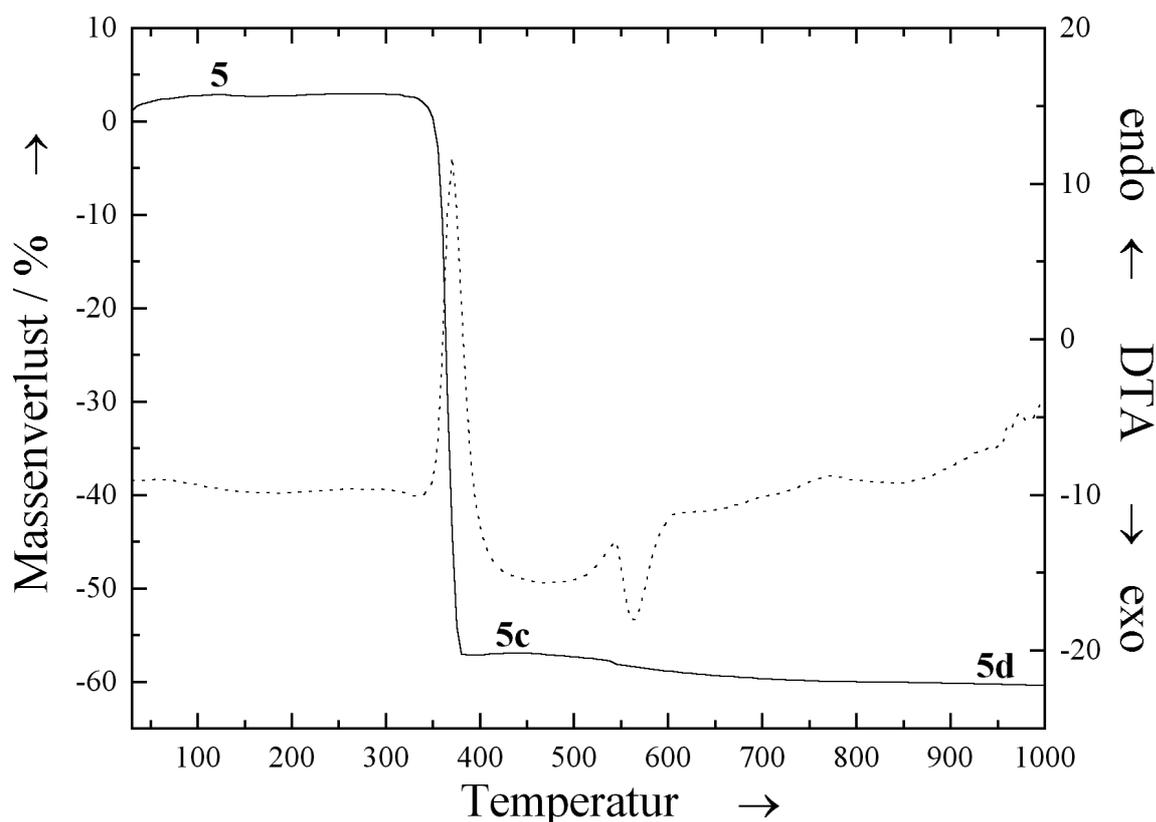


Abb. 4.10: Thermoanalyse von **5** unter reduktiven/inerten Bedingungen. Erst bei 340°C beginnt die Thermolyse. Bei 400°C liegt CoSn_2 vor (**5c**), bei 1000°C liegen schließlich kristallines CoSn_2 , CoSn und elementares Zinn vor (**5d**).

4.2.3 Thermolyse der Reaktionsprodukte unter inversen Bedingungen

Bei der Durchführung des Temperaturprogrammes analog Kapitel 3.1.3, Abbildung 3.20 erhält man bei der Reduktion des $\text{Co}_2\text{SnO}_4/\text{SnO}_2$ als Produkt auch hier CoSn_2 und CoSn (Abb. 4.13(a)). Die gefundenen Massenverluste von 43,8% unter oxidativer und 21,4% unter reduzierender Atmosphäre stehen in guter Übereinstimmung mit den berechneten Massenverlusten von 43,8% in oxidativer und 21,3% in reduzierender Atmosphäre. Die klassische Darstellung von CoSn_2 und CoSn erfolgt

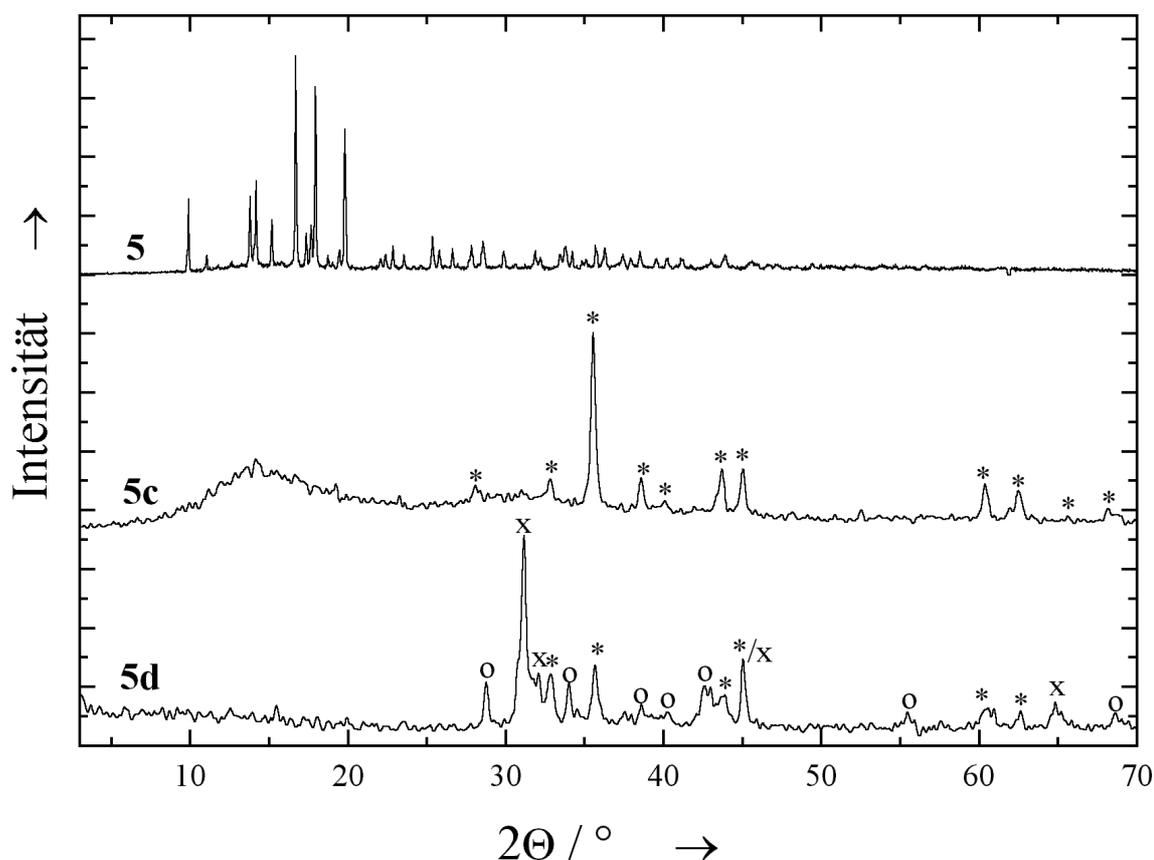
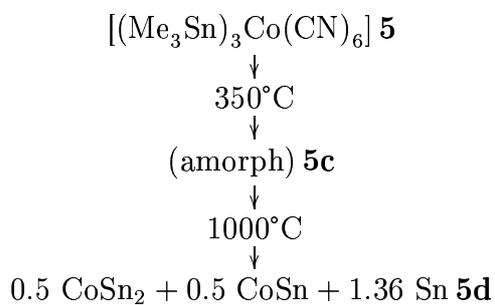


Abb. 4.11: Röntgenpulverdiffraktogramme von **5** und seinen Thermolyseprodukten unter reduktiven/inerten Bedingungen. Gekennzeichnet sind die Reflexe von CoSn_2 (*), CoSn (o) und elementarem Zinn (x).



Schema 4.6: Übersicht der Zersetzungsstufen von **5** unter reduzierender/inertter Atmosphäre.

durch Zusammenschmelzen der beiden Metalle.^{89,90} CoSn kann auch durch chemischen Transport mit Hilfe von GaI₃ dargestellt werden. Hierbei findet der Transport von 900°C heißen Zonen zu 700°C heißen Zonen statt. Bei diesem Verfahren kann kein CoSn₂ erhalten werden, da dieses unter den gegebenen Bedingungen nicht stabil ist.⁹¹ Anhand des Phasendiagrammes (Abb. 4.12) ist die Entstehung dieser Phasen zu erwarten. Gemäß des Massenverlustes und der Annahme, dass das Cobalt quantitativ erhalten bleibt, ergibt sich ein Gehalt von 64.5 At.-% Zinn. Beim Abkühlen kristallisiert also bei ~850°C CoSn und bei ~520°C CoSn₂. Das überschüssige Zinn kristallisiert schließlich bei ~230°C. Eine Übersicht ist in Schema 4.7 gegeben.

5	$\xrightarrow{ox.}$	0.5 Co ₂ SnO ₄ + 1.3 SnO ₂	$\xrightarrow{red.}$	0.8 CoSn ₂ + 0.2 CoSn
gef.		-43.8%		-21.4%
ber.		-43.8%		-21.3%

Schema 4.7: Massenverluste der Thermolyse von **5** unter oxidativer Atmosphäre gefolgt von reduzierender Atmosphäre. Angegeben sind jeweils die berechneten und gefundenen Massenverluste für die jeweiligen Thermolyse Schritte. Die Prozentangabe bezieht sich bei der Thermolyse unter reduktiven Bedingungen auf die Masse der eingesetzten Oxide.

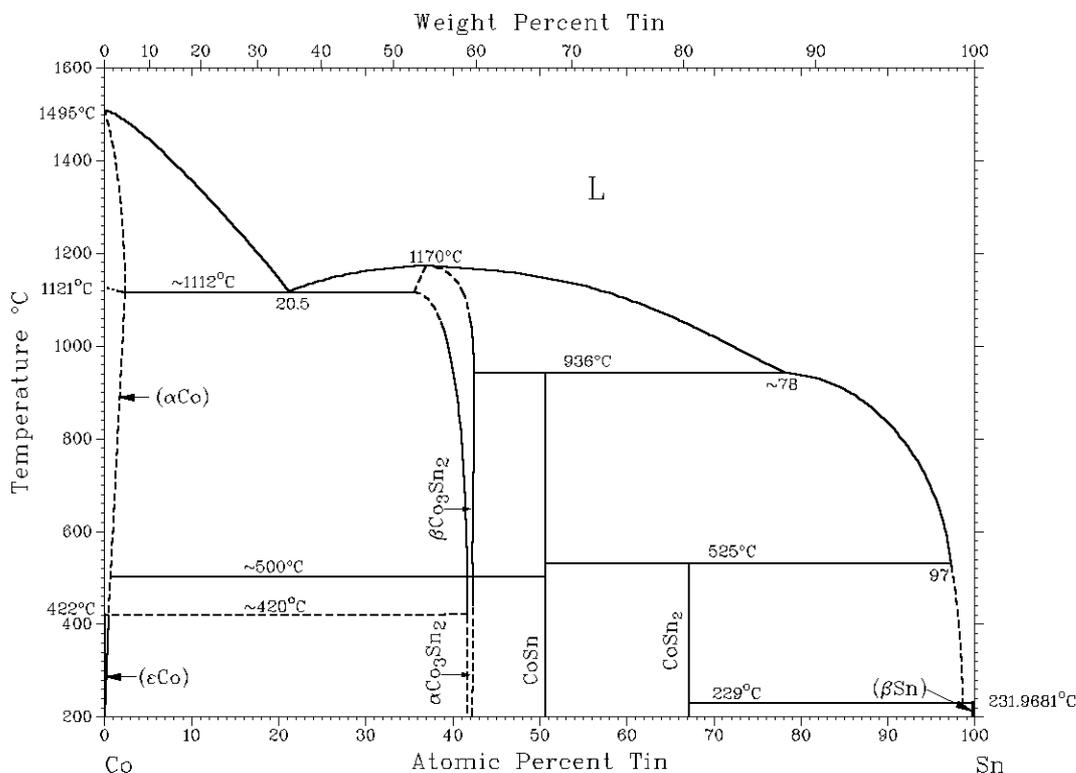
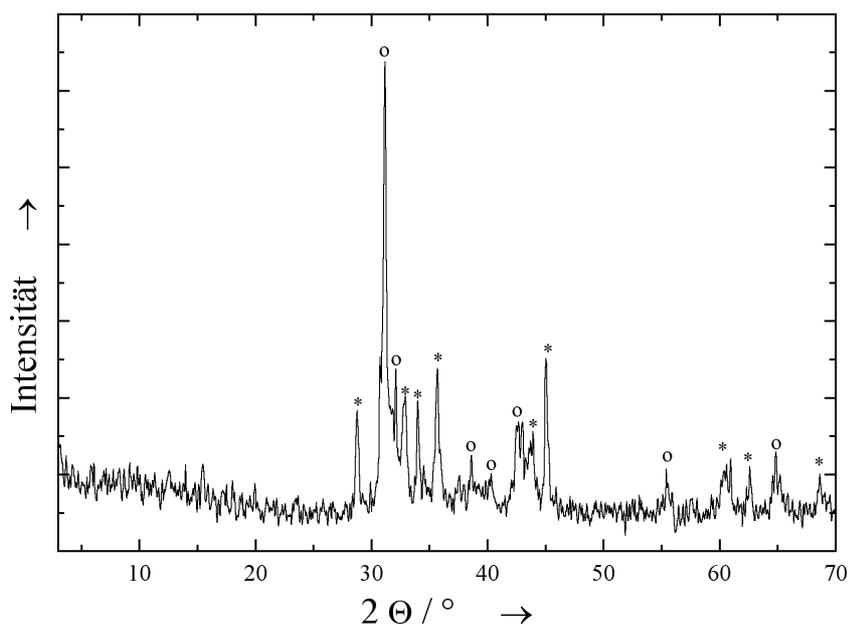


Abb. 4.12: Phasendiagramm von Cobalt und Zinn.²⁸

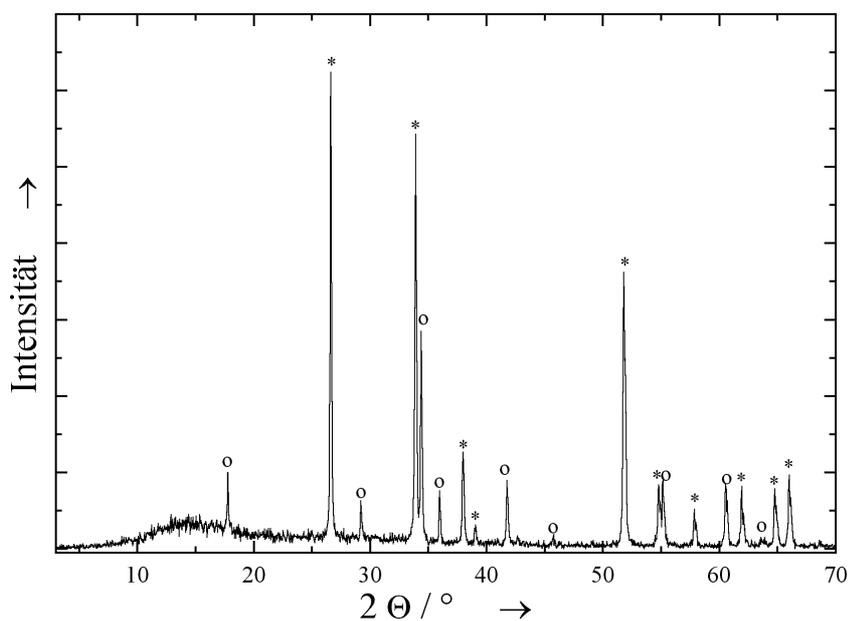
Bei der Thermolyse unter reduktiven/inerten Bedingungen und nachfolgender oxidativer Thermolyse werden Co₂SnO₄ und SnO₂ gefunden (Abb. 4.13(b)). Der Gesamtmassenverlust beträgt hier 50.8%, was mit den erwarteten Gesamtmassenverlust von 53.9% gut in Einklang zu bringen ist (Schema 4.8).

5	$\xrightarrow{\text{inert}}$	0.5 CoSn ₂ + 0.5 CoSn	$\xrightarrow{\text{ox.}}$	0.5 Co ₂ SnO ₄
gef.	-61.0%	+ 1.36 Sn	+26.2%	+ 1.86 SnO ₂
ber.	-61.0%		+18.2%	

Schema 4.8: Ergebnisse der Thermolyse von **5** unter Argon und anschließender Thermolyse an Luft. Angegeben sind die für den jeweiligen Schritt berechneten und gefundenen Massenverluste. Die Prozentangabe bei der Thermolyse unter oxidativen Bedingungen bezieht sich auf die Masse von eingesetztem **5**.



(a) Thermolyse zunächst unter oxidativen Bedingungen und anschließend unter reduktiven Bedingungen. Gekennzeichnet sind die Reflexe von CoSn_2 (*) und CoSn (o).



(b) Thermolyse zunächst unter reduktiven und anschließend unter oxidativen Bedingungen. Gekennzeichnet sind die Reflexe von SnO_2 (*) und Co_2SnO_4 (o).

Abb. 4.13: Thermolyseprodukte des Koordinationspolymers **5** nach Durchführung der Thermolyse analog Kapitel 3.1.3, Abbildung 3.20. (a) Thermolyse zunächst unter oxidativen Bedingungen und anschließend unter reduktiven Bedingungen. (b) Thermolyse zunächst unter reduktiven und anschließend unter oxidativen Bedingungen.

Die Reaktionsenthalpie der Reaktion $\text{CoO(s)} + \text{H}_2\text{(g)} \rightarrow \text{Co(s)} + \text{H}_2\text{O(g)}$ berechnet sich wie folgt:

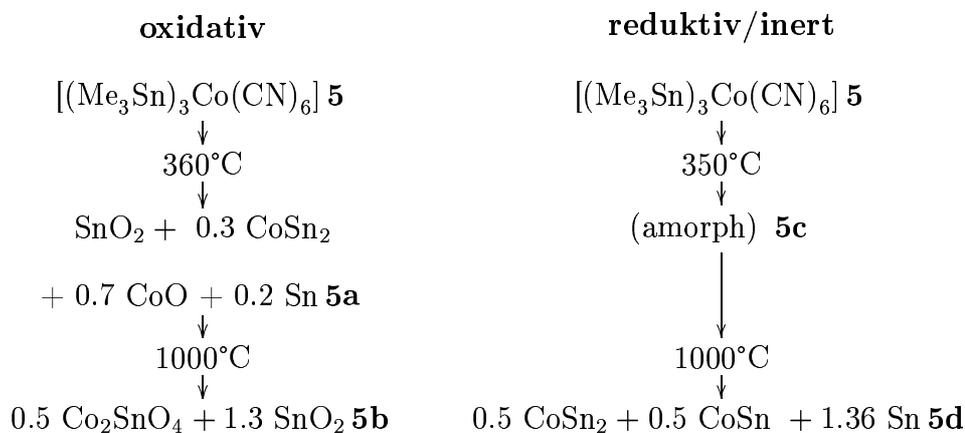
$$\begin{aligned}\Delta_f G_{298}^0(\text{Reaktion}) &= \Delta_f G_{298}^0(\text{Co, s}) + \Delta_f G_{298}^0(\text{H}_2\text{O, g}) \\ &\quad - \left(\Delta_f G_{298}^0(\text{CoO, s}) + \Delta_f G_{298}^0(\text{H}_2, \text{g}) \right) \\ &= 0 \text{ kJ mol}^{-1} + (-228.60 \text{ kJ mol}^{-1}) \\ &\quad - (-214.2 \text{ kJ mol}^{-1} + 0 \text{ kJ mol}^{-1}) \\ &= -14.4 \text{ kJ mol}^{-1}\end{aligned}$$

Bei der Oxidation des Cobalt ($2 \text{ Co} + \text{O}_2 \rightarrow 2 \text{ CoO}$) wird folgende Energie frei:

$$\begin{aligned}\Delta G_{\text{Reaktion}}^{298} &= 2 \cdot \Delta G_{\text{CoO(s)}}^{298} - \left(2 \cdot \Delta G_{\text{Co(s)}}^{298} + \Delta G_{\text{O}_2\text{(g)}}^{298} \right) \\ &= 2 \cdot (-214.22 \text{ kJ mol}^{-1}) - (2 \cdot 0 + 0) \\ &= -428.44 \text{ kJ mol}^{-1}\end{aligned}$$

4.2.4 Zusammenfassung und Vergleich der Thermolyse an Luft und unter reduzierender/inerter Atmosphäre

Das Koordinationspolymer **5** ist deutlich stabiler als **4**, wie an dem späteren Einsetzen der Thermolyse zu erkennen ist (300°C bzw. 340°C für **5** gegenüber 190°C bzw. 200°C für **4**). Zum Vergleich sind die Reaktionsstufen der Thermolyse von **5** unter reduzierender/inerter Atmosphäre und oxidativer Atmosphäre in Schema 4.9 nebeneinander gestellt. Die entsprechenden erwarteten und gefundenen Massenverluste sind in Schema 4.10 aufgelistet. Die Ergebnisse der elementaranalytischen Daten sind schließlich in Tabelle 4.6 aufgeführt.



Schema 4.9: Vergleich der Zersetzungsstufen von **5** unter oxidativen und reduktiven/inerten Bedingungen.

5	$\xrightarrow{ox.}$	0.5 Co_2SnO_4 + 1.3 SnO_2	$\xrightarrow{red.}$	0.8 CoSn_2 + 0.2 CoSn
gef.	-43.8%		-21.4%	
ber.	-43.8%		-21.3%	
5	\xrightarrow{inert}	0.5 CoSn_2 + 0.5 CoSn + 1.36 Sn	$\xrightarrow{ox.}$	0.5 Co_2SnO_4 + 1.86 SnO_2
gef.	-61.0%		+26.2%	
ber.	-61.0%		+18.2%	

Schema 4.10: Ergebnisse der Thermolyse von **5** an Luft und anschließender Thermolyse unter H_2/N_2 bzw. unter Argon und anschließender Thermolyse an Luft. Angegeben sind die für den jeweiligen Schritt berechneten und gefundenen Massenverluste. Die prozentualen Massenänderungen der zweiten Thermolyse beziehen sich auf die Massen der Produkte der ersten Thermolyse.

	C	H	N	Co	Sn
5					
gefunden	25.5	4.0	11.8	10.6	48.8
ber. für $[(\text{Me}_3\text{Sn})_3\text{Co}(\text{CN})_6]$	25.5	3.9	11.9	8.3	50.4
350°C 5c (reduktiv/inert)					
gefunden	3.2	0.8	3.7	-	-
ber. für $\text{CoSn}_2 + 0.36 \text{ Sn}$	0	0	0	17.3	82.7
360°C 5a (oxidativ)					
gefunden	0.2	0.2	0	-	-
ber. für $\text{SnO}_2 + 0.3 \text{ CoSn}_2 + 0.7 \text{ CoO} + 0.2 \text{ Sn}$	0	0	0	18.6	67.7
1000°C 5b (oxidativ)					
gefunden	0.1	0.1	0.1	13.2	52.8
ber. für $0.5 \text{ Co}_2\text{SnO}_4 + 1.3 \text{ SnO}_2$	0	0	0	15.4	56.0
1000°C 5d (reduktiv/inert)					
gefunden	0.1	0.2	0.1	20.9	77.7
ber. für $0.5 \text{ CoSn}_2 + 0.5 \text{ CoSn} + 1.36 \text{ Sn}$	0	0	0	17.3	82.7

Tab. 4.6: Elementaranalyse von **5** und seinen Zwischenstufen während der Zersetzung zu $\text{Co}_2\text{SnO}_4/\text{SnO}_2$ (Thermolyse unter oxidativer Atmosphäre) bzw. CoSn_2/Sn (Thermolyse unter inerte/reduzierender Atmosphäre).

Startverbindung (Farbe)	Atmosphäre	Erste Zwischenstufe
$[(\text{Me}_3\text{Sn})_3\text{Co}(\text{CN})_6]$ 5 (weiß)	oxidativ	$\text{SnO}_2 + 0.3 \text{ CoSn}_2 + 0.7 \text{ CoO} + 0.2 \text{ Sn}$ 5a (360°C; $\Delta m = -48.8\%$) (schwarz)
$[(\text{Me}_3\text{Sn})_3\text{Co}(\text{CN})_6]$ 5 (weiß)	reduktiv/inert	$0.5 \text{ CoSn}_2 + 0.5 \text{ CoSn} + 1.36 \text{ Sn}$ 5c (350°C; $\Delta m = -56.0\%$) (schwarz)
Startverbindung (Farbe)	Atmosphäre	Zweite Zwischenstufe
$[(\text{Me}_3\text{Sn})_3\text{Co}(\text{CN})_6]$ 5 (weiß)	oxidativ	$0.5 \text{ Co}_2\text{SnO}_4 + 1.3 \text{ SnO}_2$ 5b (1000°C; $\Delta m = -43.8\%$) (schwarz)
$[(\text{Me}_3\text{Sn})_3\text{Co}(\text{CN})_6]$ 5 (weiß)	reduktiv/inert	$0.5 \text{ CoSn}_2 + 0.5 \text{ CoSn} + 1.36 \text{ Sn}$ 5d (1000°C; $\Delta m = -61.0\%$) (schwarz)

Tab. 4.7: Zusammenstellung der Endprodukte der Thermolyse-Experimente von **5** bis **5d**. Die angegebenen Daten für den Massenverlust (Δm) geben den jeweiligen Verlust bezüglich der anfänglichen Probemasse bei $t = 0$ an ($m = 100\%$ / $\Delta m = 0\%$). Alle Experimente wurden mit einer Heizrate von 10 K min^{-1} durchgeführt.

4.3 Tris-(trimethylzinn)-hexacyanorhodat(III) $[(\text{Me}_3\text{Sn})_3\text{Rh}(\text{CN})_6]$

Auch das erstmals von S.Eller⁸² dargestellte Tris-(trimethylzinn)-hexacyanorhodat(III) (**6**) ist isostrukturell zu **4**. Dies ist im Vergleich der Röntgenpulverdiffraktogramme zu erkennen (Abb. 4.14). Die von E.Siebel in seiner Diplomarbeit⁹² an einem anderen Gerät gemessenen Pulverdiffraktogramme sehen anders aus und führten zu einer anderen Aussage. Die hier verwendeten Pulverdiffraktogramme konnten mehrfach reproduziert werden.

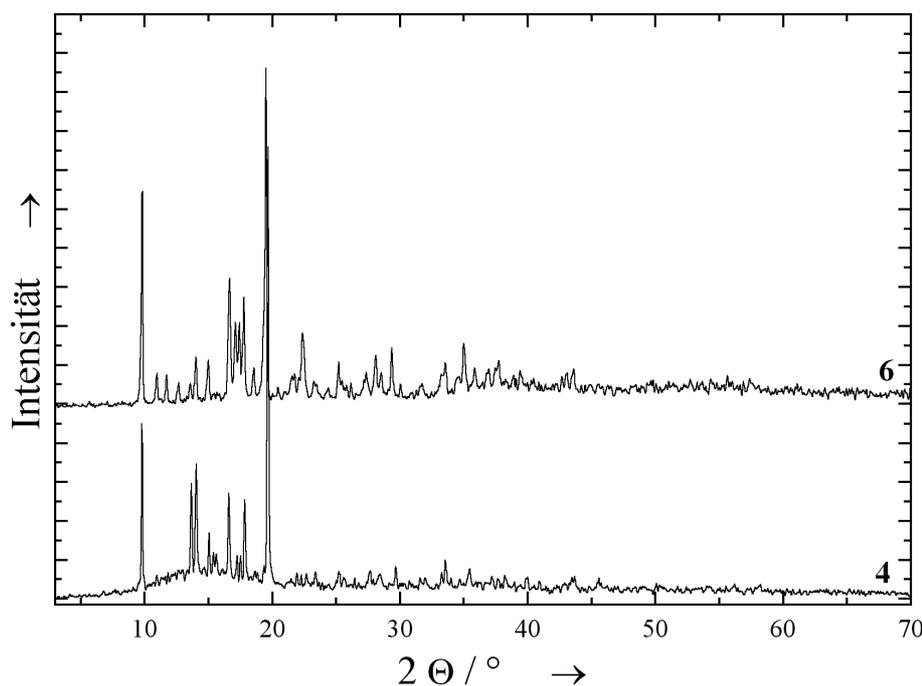


Abb. 4.14: Vergleich der Röntgenpulverdiffraktogramme von **4** und **6**. Es ist deutlich zu erkennen, dass die Diffraktogramme visuell ähnlich sind.

Für EXAFS-Untersuchungen an der Rhodium K-Kante wurde die Koordinationszahl des Rhodiums auf $N(\text{CN})=6$ und $N(\text{Sn})=6$ festgelegt. Die so gefundenen Abstände stehen in guter Übereinstimmung mit den kristallographischen Daten von $\text{K}_3\text{Rh}(\text{CN})_6$ (Tab. 4.8).

4.3.1 Thermolyse an Luft

Die Thermolyse von **6** erfolgt an Luft in zwei Schritten (Abb. 4.15). Der Massenverlust beginnt bei der Verbindung **6** schon deutlich unterhalb von 200°C . Von 200 bis 380°C erfolgt ein Massenverlust von 33.5% (**6a**), woraufhin auch hier eine Sauerstoffaufnahme/Oxidation stattfindet, wodurch ein Massenzuwachs von 3.6% zu verzeichnen ist. Als Endprodukte liegen Rh_2O_3 und SnO_2 vor. Auch elementares

Schale	$\frac{R(\text{krist.})}{\text{Å}}$	5		
		$\frac{R}{\text{Å}}$	N	$\frac{\sigma^2 \cdot 10^3}{\text{Å}^2}$
Rh-6 C	1.91	2.01	<u>6</u>	1.8
Rh-6 N	3.05	3.15	<u>6</u>	5.1
Rh-6 Sn	5.10	4.82	<u>6</u>	28

Tab. 4.8: Ergebnisse der EXAFS-Verfeinerung an der Rh K-Kante für **5**. Die unterstrichenen Werte wurden konstant gehalten. Zum Vergleich sind die kristallographischen Werte von K₃Rh(CN)₆ angegeben.⁹³

Rhodium ist im Röntgenpulverdiffraktogramm zu erkennen, aber es liegt nur in geringen Mengen vor (Abb. 4.16). Das Entstehen von RhO als erste Zwischenstufe ist überraschend, da RhO nicht direkt aus Rhodium und Sauerstoff dargestellt werden kann, weil sich in Folge einer Sinterung des metallischen Rhodiums das Gleichgewicht nur sehr langsam einstellt.⁹⁴

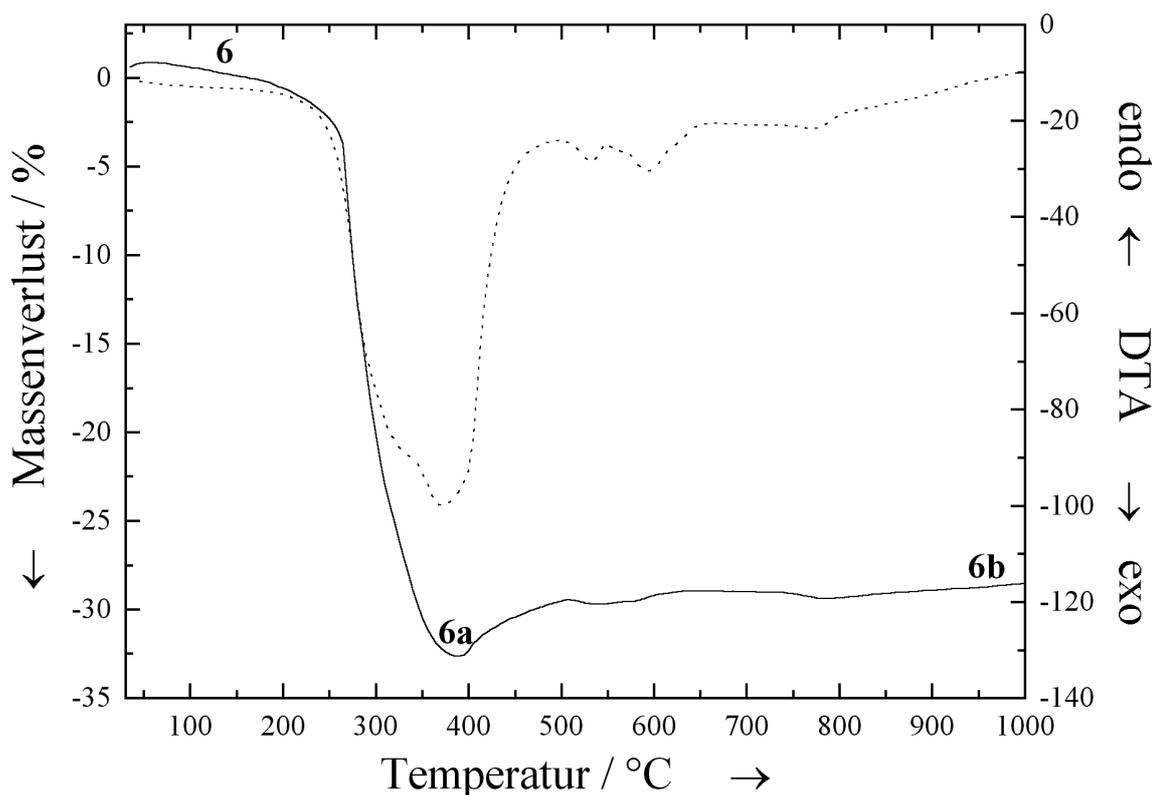


Abb. 4.15: TG-DTA-Kurve von **6** an Luft. Im ersten Thermolyseschritt werden von 200 bis 390°C 33,5% der Masse abgegeben (**6a**), wobei direkt anschließend von 380 bis 450°C eine Sauerstoffaufnahme zu einem Massenzuwachs von 3,6% führt. Als Endprodukte liegen Rh₂O₃ und SnO₂ vor (**6b**).

Unter der Annahme, dass das gesamte Rhodium während der Thermolyse im Reaktionstiegel verbleibt, ergibt sich aus dem Massenverlust eine Zusammensetzung von

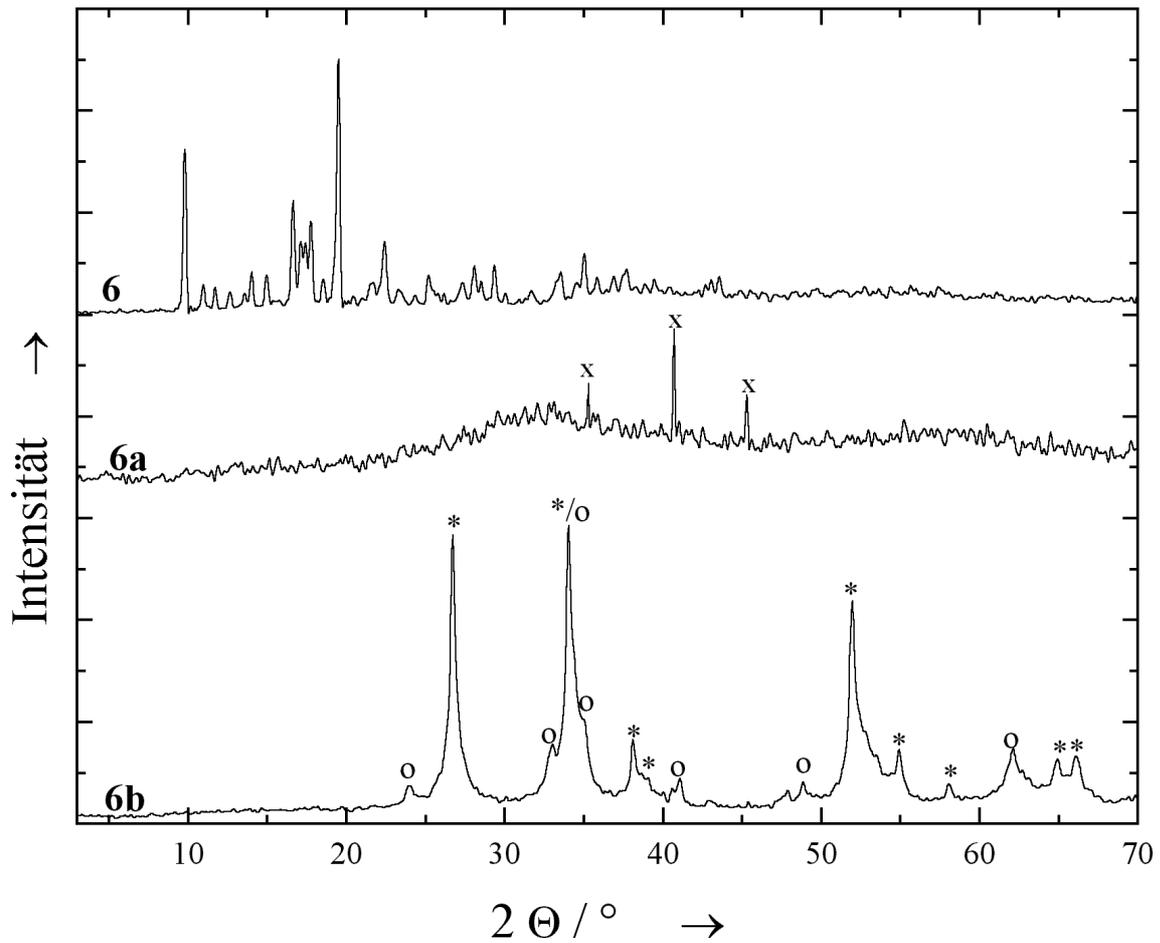


Abb. 4.16: Übersicht über die Röntgenpulverdiffraktogramme von **6** und seinen Zersetzungsprodukten unter oxidativer Atmosphäre. Die markierten Peaks entsprechen RhO (x), SnO₂ (*) und Rh₂O₃ (o).

0.5 Rh_2O_3 und 2.4 SnO_2 (**6b**). Im Elektronenmikroskop sind fadenartige Strukturen zu erkennen. Sie besitzen laut EDX jedoch keine andere Zusammensetzung als die anderen Bereiche der Probe (Abb. 4.17).

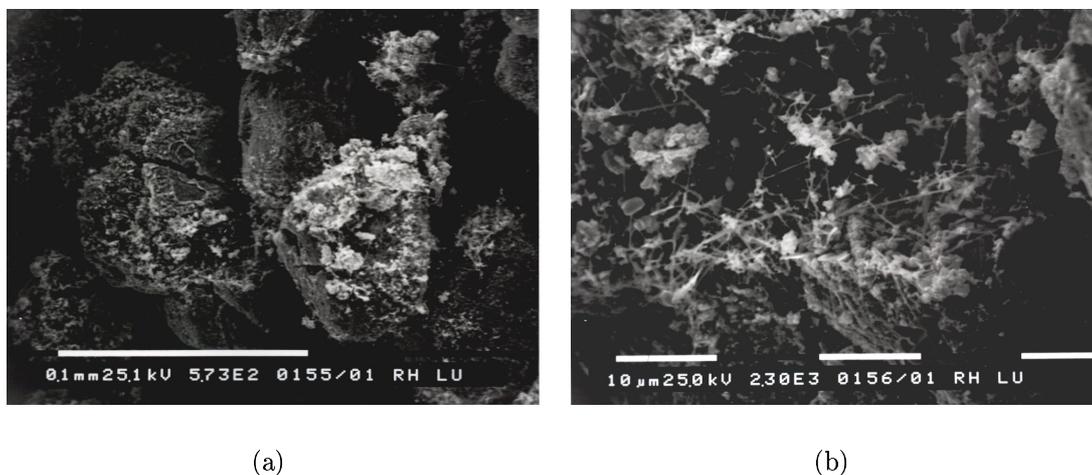
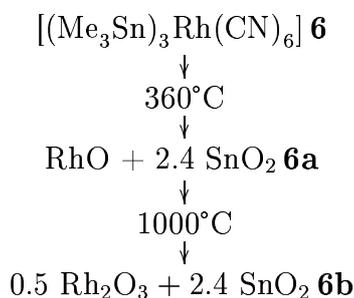


Abb. 4.17: Elektronenmikroskopische Aufnahme des Reaktionsproduktes der Thermolyse von **6** an Luft. (a) Gesamtübersicht; (b) Vergrößerter Ausschnitt eines Bereiches mit fadenartiger Struktur.



Schema 4.11: Übersicht der Zersetzungsstufen von **6** an Luft. Im ersten Schritt findet eine Oxidation zu SnO_2 und RhO statt. Anschließend führt eine Sauerstoffaufnahme des metastabilen RhO zu Rh_2O_3 .

4.3.2 Thermolyse unter reduzierender/inertter Atmosphäre

Unter reduzierender Atmosphäre zersetzt sich **6** in zwei Schritten (Abb. 4.18). Zunächst tritt von 140 bis 220°C ein Massenverlust von 6.5% ein, wobei das hier entstehende Produkt nicht abgefangen werden kann. Es folgt im Bereich von 280 bis 450°C ein Massenverlust von 42.7% (**6c**). Hier liegt RhSn_2 neben einer noch unbekannt Phase vor (Abb. 4.19). Eine Übersicht ist in Schema 4.12 angegeben. Aufgrund des

Massenverlustes von 52.6% und der Annahme, dass kein Rhodium den Reaktionstiegel verlassen hat, ergibt sich eine Zusammensetzung Rh:Sn des Reaktionsproduktes von 1:2.1 und somit ein Gehalt von 68.1 At.-% Zinn. Somit ist die Entstehung von RhSn_2 anhand des Phasendiagrammes (Abb. 4.20) gut zu erklären. Im Phasendiagramm ist auch zu erkennen, dass bei der gefundenen Zusammensetzung RhSn_2 , elementares Zinn und möglicherweise RhSn_4 zu erwarten sind. Die Struktur von RhSn_4 ist nicht bekannt. Die klassische Darstellung von RhSn_2 erfolgt durch Zusammenschmelzen der Metalle in evakuierten Quarzglasampullen bei 550°C für zwei Tage und anschließendes Sintern für fünf Tage bei 300°C .^{73, 95, 96}

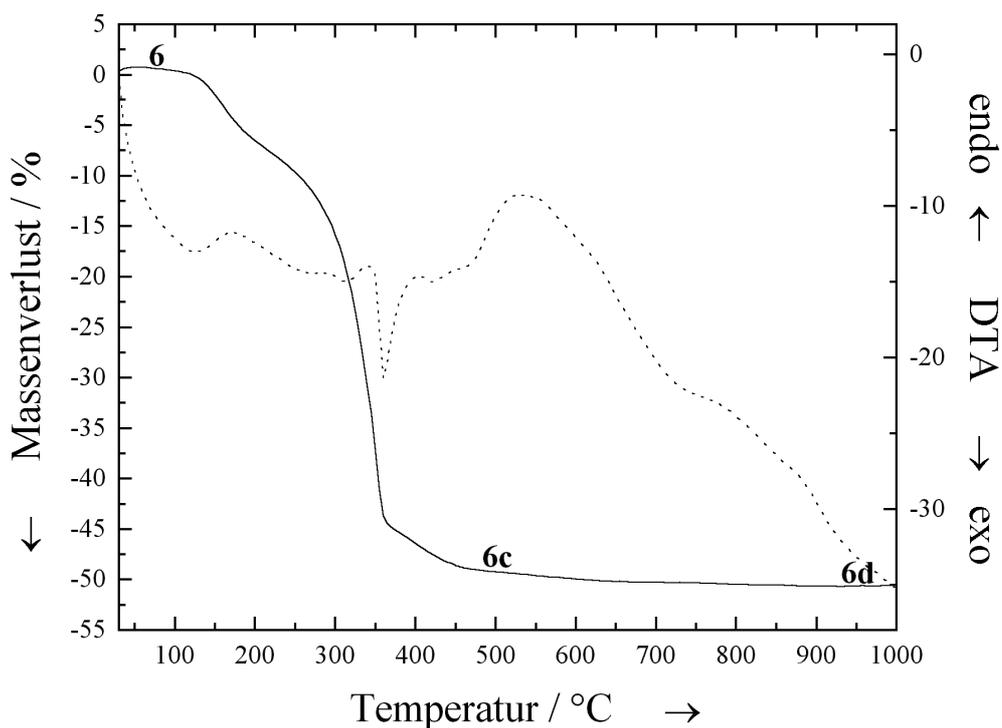


Abb. 4.18: TG-DTA-Kurve von **6** unter Formiergas. Die erste Zwischenstufe **6c** lässt sich nicht isolieren. Am Ende liegt RhSn_2 neben einer noch unidentifizierten Phase vor.

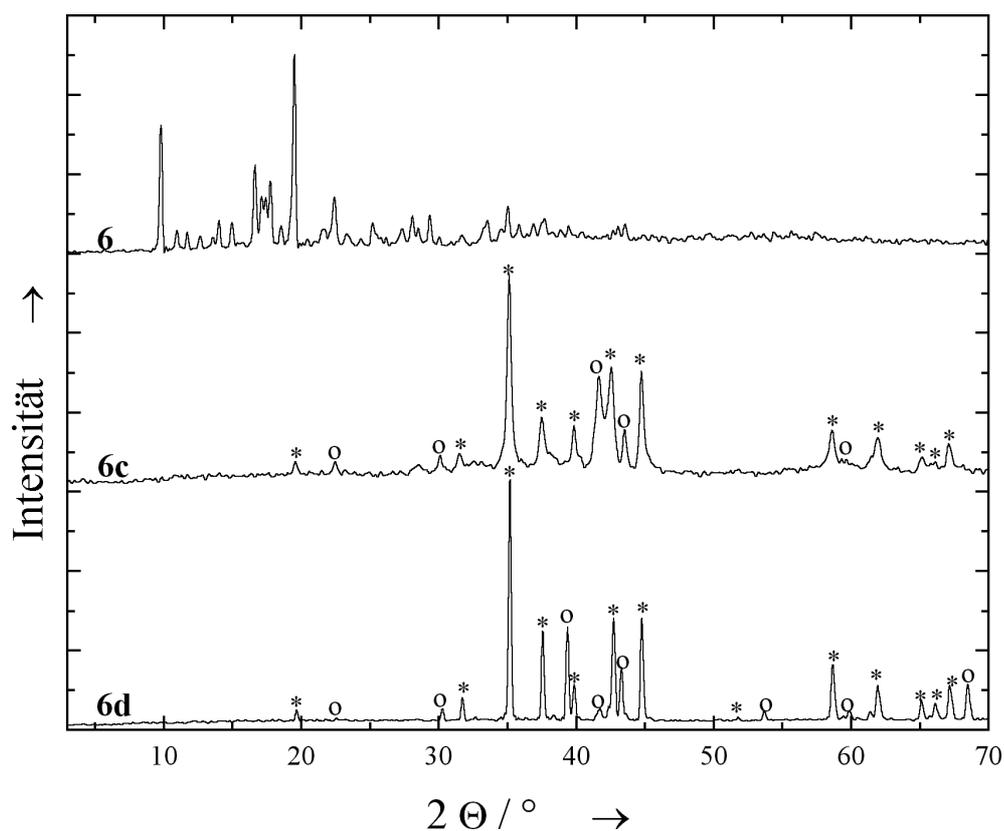
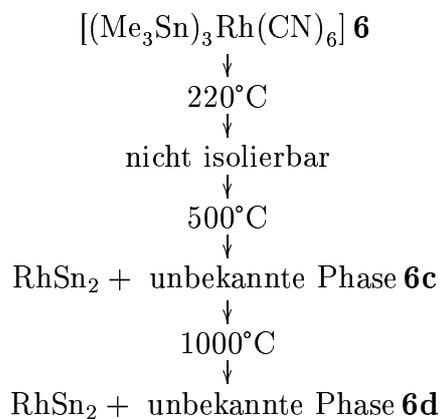


Abb. 4.19: Röntgenpulverdiffraktogramme von **6** und seinen Thermolyseprodukten unter inerter/reduzierender Atmosphäre. Gekennzeichnet sind die Reflexe von RhSn_2 (*) und der unbekannt Phase (o).



Schema 4.12: Übersicht der Zersetzungsstufen von **6** unter Formiergas.

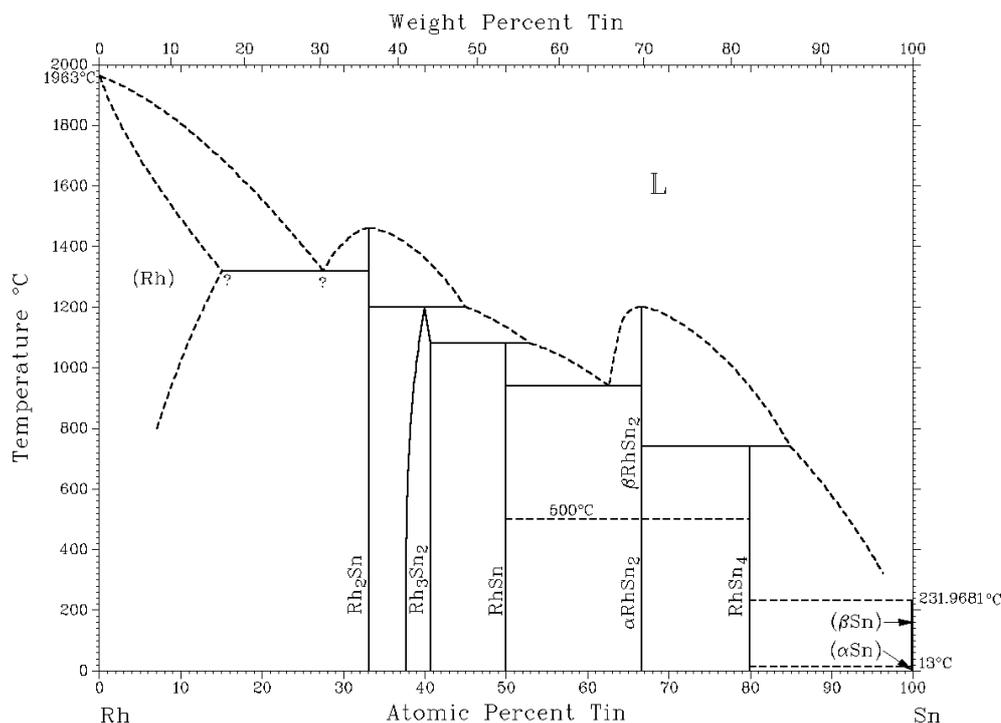


Abb. 4.20: Phasendiagramm von Rhodium/Zinn.²⁸

4.3.3 Thermolyse der Reaktionsprodukte unter inversen Bedingungen

Wird das unter oxidativen Bedingungen erhaltene Thermolyseprodukt von **6** nochmals unter reduzierender Atmosphäre auf 1000°C aufgeheizt (Temperaturprogramm wie in Kapitel 3.1.3, Abb. 3.20 gezeigt), so erhält man den in Abbildung 4.21 dargestellten Kurvenverlauf. Das unter oxidativen Bedingungen erhaltene Gemisch aus Rh₂O₃ und SnO₂ wird zu RhSn₂ und SnO (**6e**) reduziert (Abb. 4.22). Die thermodynamische Rechnung für die Reduktion von SnO₂ zu SnO ist in Anhang A.1.3 durchgeführt.

Auf den REM-Aufnahmen (Abb. 4.24) ist zu erkennen, dass zwei verschiedene Morphologien auftreten. Es gibt eine schuppenartige Struktur (Abb. 4.24(b)) und Strukturbereiche, in denen Kugeln auftreten (Abb. 4.24(c)). Beide Bereiche haben aber die gleiche Zusammensetzung, wie mit Hilfe von EDX-Messungen gezeigt werden konnte (Abb. 4.24(d) und Abb. 4.24(e)). Die quantitativen Verhältnisse der Produkte zueinander wurden unter der Annahme berechnet, dass kein Rhodium den Reaktionstigel verlassen hat. Die so berechneten Massenverluste stimmen gut mit den gefundenen überein (Schema 4.13).

Wird das bei der Thermolyse unter reduktiven/inerten Bedingungen erhaltene Produkt in oxidativer Atmosphäre nochmals auf 1000°C erhitzt, so erhält man Rh₂O₃ und SnO₂ (**6f**) mit einem Gesamtmassenverlust von 39.7%, was mit dem berechneten Massenverlust von 42.9% recht gut übereinstimmt. Hier tritt offensichtlich kein

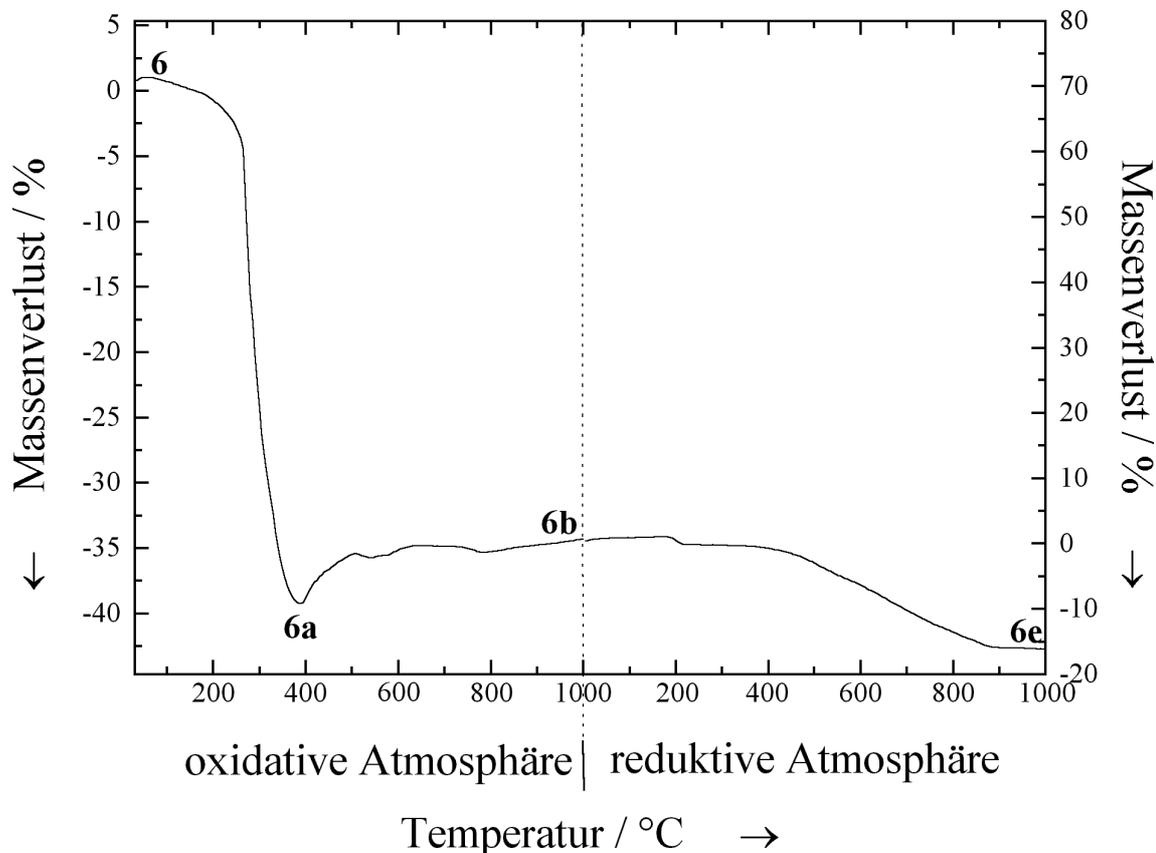


Abb. 4.21: Thermoanalyse von **6** zunächst an Luft und anschließend unter Formiergas. Das entstehende Rh_2O_3 und SnO_2 (**6b**) wird zu RhSn_2 und SnO reduziert (**6e**).

6	$\xrightarrow{\text{ox.}}$	$0.5 \text{ Rh}_2\text{O}_3 + 2.6 \text{ SnO}_2$	$\xrightarrow{\text{red.}}$	$\text{RhSn}_2 + 0.6 \text{ SnO}$
gef.				-20.2%
ber.				-20.4%

Schema 4.13: Vermutete Ergebnisse der Thermolyse von **6** an Luft und anschl. Thermolyse unter H_2/N_2 . Angegeben sind die für den jeweiligen Schritt berechneten und gefundenen Massenverluste. Die prozentualen Massenänderungen der zweiten Thermolyse beziehen sich auf die Massen der Produkte der ersten Thermolyse.

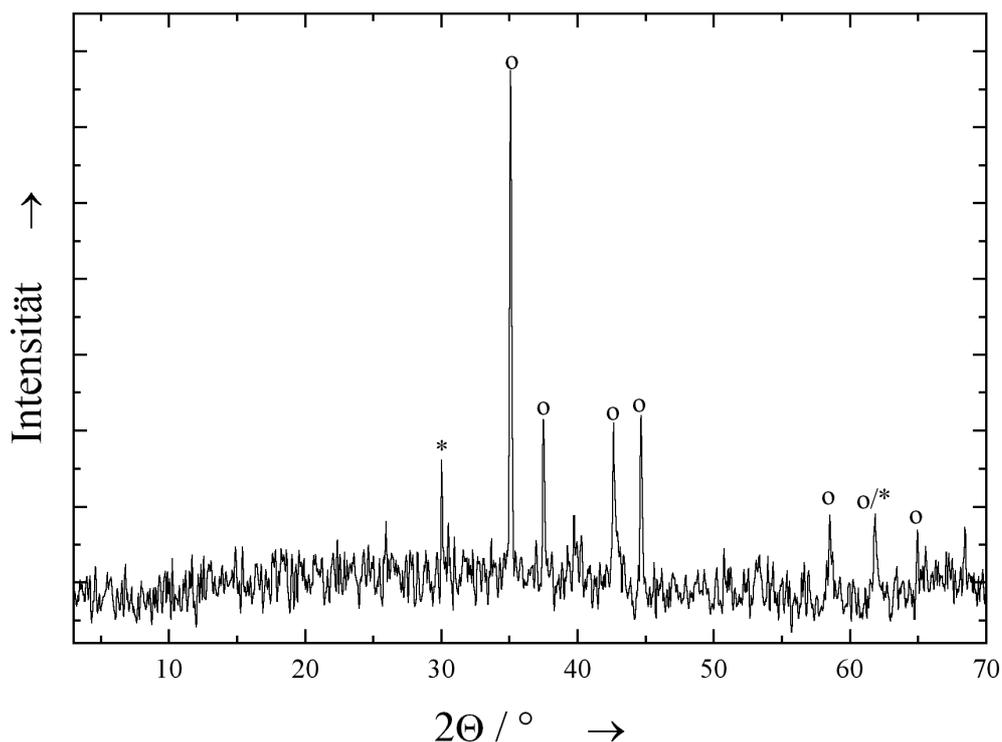


Abb. 4.22: Röntgenpulverdiffraktogramm von **6e**. Gekennzeichnet sind die Reflexe von SnO (*) und RhSn_2 (o).

RhO auf (Abb. 4.23).

Die Reaktionsenthalpien der Reaktionen des Rhodiums können aus Ermangelung der Thermodynamischen Daten nicht berechnet werden.

4.3.4 Zusammenfassung und Vergleich der Thermolyse an Luft und unter reduzierender/inerter Atmosphäre

Die Thermolyse des Polymers **6** setzt bereits deutlich unterhalb von 200°C ein. Auch bei diesem Koordinationspolymer ist der Verlust an Zinn unter reduzierender/inerter Atmosphäre größer als unter oxidativer Atmosphäre. Eine Übersicht über die Reaktionsstufen unter reduzierender/inerter Atmosphäre und oxidativer Atmosphäre wird in Schema 4.14 gegeben. Die entsprechenden gefundenen und erwarteten Massenverluste sind in Schema 4.15 aufgeführt. Die Ergebnisse der elementaranalytischen Daten sind schließlich in Tabelle 4.9 aufgeführt.

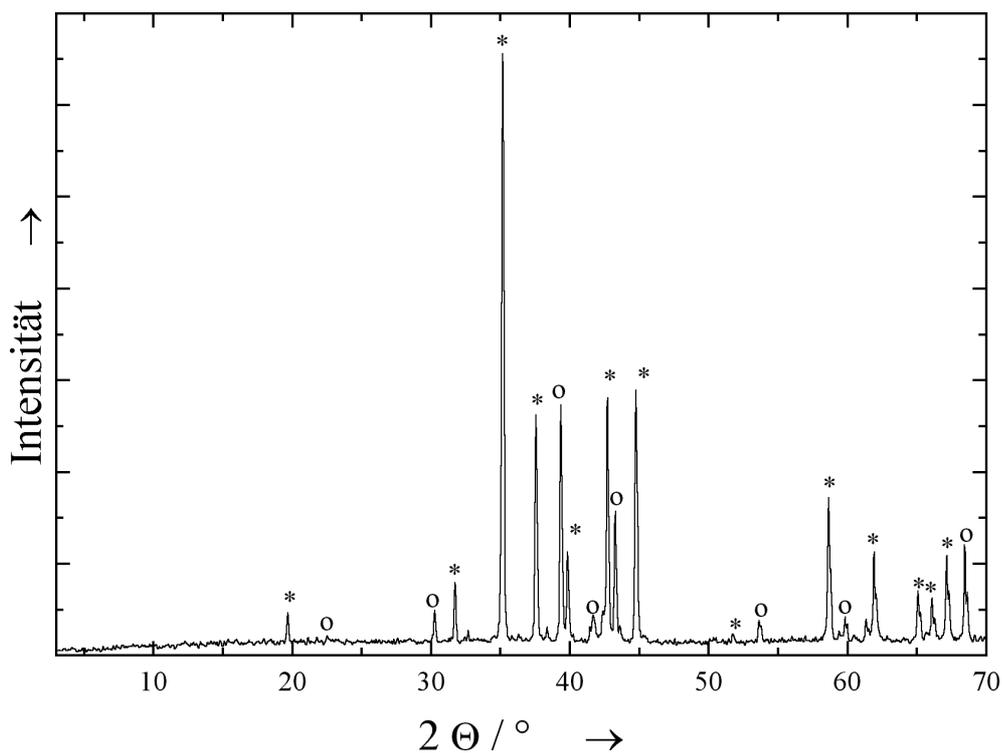
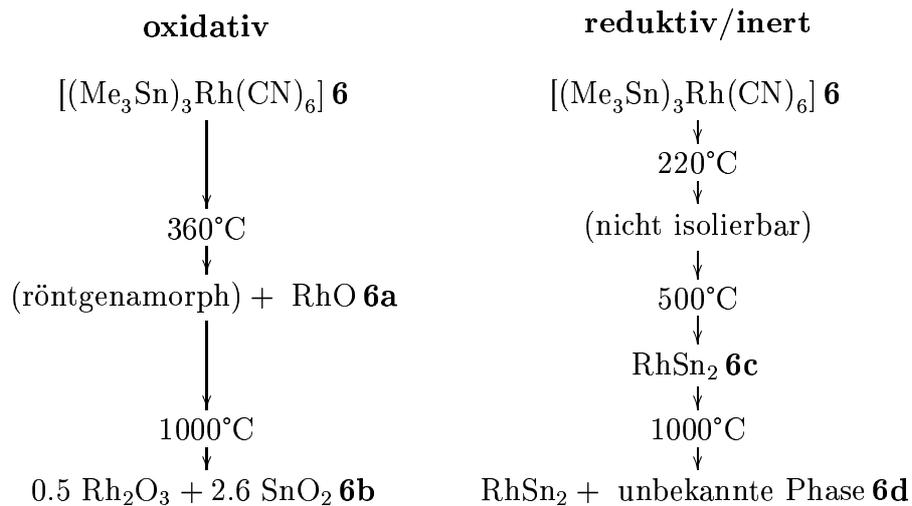


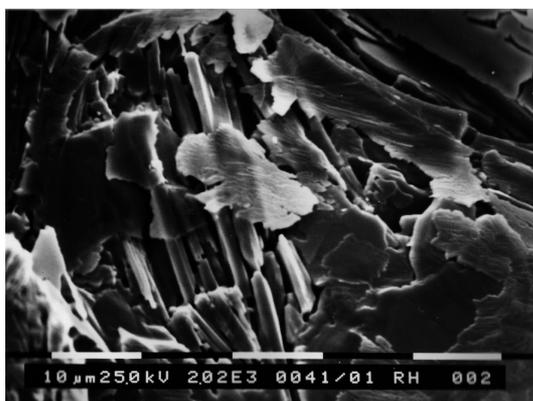
Abb. 4.23: Röntgenpulverdiffraktogramm von **6f**. Gekennzeichnet sind die Reflexe von SnO_2 (*) und Rh_2O_3 (o).



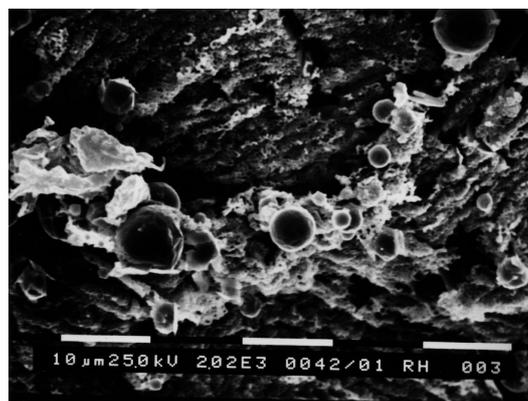
Schema 4.14: Vergleich der Zersetzungsstufen von **6** unter oxidativen und reduktiven/inerten Bedingungen.



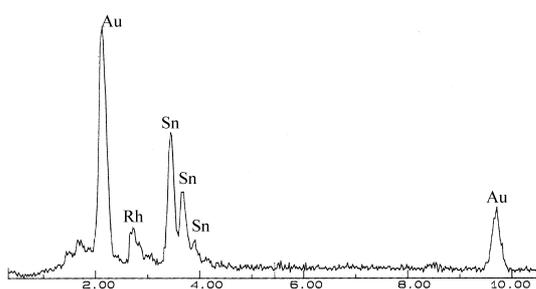
(a)



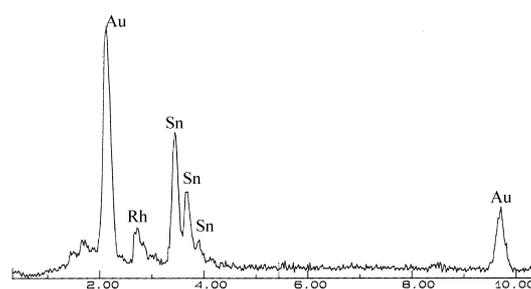
(b)



(c)



(d)



(e)

Abb. 4.24: Elektronenmikroskopische Aufnahme des Reaktionsproduktes der Thermolyse von **6** zunächst an Luft und nachfolgend unter H_2/N_2 . (a) Gesamtübersicht; (b) Vergrößerter Ausschnitt eines Bereiches mit schuppenartiger Struktur mit (d) EDX-Spektrum; (c) Vergrößerter Ausschnitt eines Bereiches mit Kugeln und (e) zugehörigem EDX-Spektrum.

6	$\xrightarrow{ox.}$	0.5 Rh ₂ O ₃ + 2.6 SnO ₂	$\xrightarrow{red.}$	RhSn ₂ + 0.6 SnO
gef.	-29.9%		-20.2%	
ber.	-30.9%		-20.4%	
6	\xrightarrow{inert}	RhSn ₂ + (unbekannte Phase)	$\xrightarrow{ox.}$	0.5 Rh ₂ O ₃ + 2 SnO ₂
gef.	-52.6%		+27.2%	
ber.	-54.6%		+25.8%	

Schema 4.15: Massenverluste der Thermolyse von **6** unter verschiedenen Atmosphären. Angegeben sind die für den jeweiligen Schritt berechneten und gefundenen Massenverluste. Die prozentualen Massenänderungen der zweiten Thermolyse beziehen sich auf die Massen der Produkte der ersten Thermolyse.

	C	H	N	Rh	Sn
6					
gefunden	23.6	3.5	12.0	13.7	47.0
ber. für [(Me ₃ Sn) ₃ Rh(CN) ₆]	24.0	3.6	12.0	13.7	47.5
360°C 6a (oxidativ)					
gefunden	0.2	0.2	0.1	-	-
ber. für 2.6 SnO ₂ + RhO	0	0	0	19.8	59.5
500°C 6c (reduktiv/inert)					
gefunden	0.3	0	0	-	-
ber. für RhSn ₂	0	0	0	30.2	69.8
1000°C 6b (oxidativ)					
gefunden	0	0	0	19.7	58.7
ber. für 0.5 Rh ₂ O ₃ + 2.6 SnO ₂	0	0	0	19.8	59.5
1000°C 6d (reduktiv/inert)					
gefunden	0.3	0	0	30.8	65.4
ber. für RhSn ₂	0	0	0	30.2	69.8

Tab. 4.9: Elementaranalyse von **6** und seinen Zwischenstufen während der Zersetzung zu Rh₂O₃/SnO₂ (Thermolyse unter oxidativer Atmosphäre) bzw. RhSn₂ (Thermolyse unter inerte/reduzierender Atmosphäre).

Startverbindung (Farbe)	Atmosphäre	Erste Zwischenstufe
[(Me ₃ Sn) ₃ Rh(CN) ₆] 6 (weiss)	oxidativ	SnO ₂ + RhO 6a (360°C; $\Delta m = -33.5\%$) (schwarz)
[(Me ₃ Sn) ₃ Rh(CN) ₆] 6 (weiß)	reduktiv/inert	RhSn ₂ + unbekannte Phase* 6c (500°C; $\Delta m = -49.2\%$) (schwarz)

Startverbindung (Farbe)	Atmosphäre	Zweite Zwischenstufe
[(Me ₃ Sn) ₃ Rh(CN) ₆] 6 (weiß)	oxidativ	0.5 Rh ₂ O ₃ + 2.6 SnO ₂ 6b (1000°C; $\Delta m = -29.9\%$) (schwarz)
[(Me ₃ Sn) ₃ Rh(CN) ₆] 6 (weiß)	reduktiv/inert	RhSn ₂ + unbekannte Phase* 6d (1000°C; $\Delta m = -52.6\%$) (schwarz)

Tab. 4.10: Zusammenstellung der Endprodukte der Thermolyse-Experimente von **6** bis **6d**. Geringe Mengen an Reaktionsprodukten sind mit einem Stern * gekennzeichnet. Die angegebenen Daten für den Massenverlust (Δm) geben den jeweiligen Verlust bezüglich der anfänglichen Probe-masse bei $t = 0$ an ($m = 100\%$ / $\Delta m = 0\%$). Alle Experimente wurden mit einer Heizrate von 10 K min^{-1} durchgeführt.

4.4 Tris-(trimethylzinn)-hexacyanoiridat(III) [(Me₃Sn)₃Ir(CN)₆]

Das von E.Siebel⁹² erstmals dargestellte Tris-(trimethylzinn)-hexacyanoiridat (**7**) entspricht in seiner Struktur ebenfalls dem Polymer **4**. Auch hier sind die Röntgenpulverdiffraktogramme einander visuell ähnlich (Abb. 4.25). Das Röntgenpulverdiffraktogramm von **7** besitzt deutlichere Reflexe, deren Lage aber mit denen von **4** übereinstimmt. Auch dies steht im Widerspruch zu den von E.Siebel gefundenen Ergebnissen,⁹² konnte aber mehrfach reproduziert werden.

4.4.1 Thermolyse an Luft

Das Polymer **7** ist relativ stabil, erst ab 300°C setzt der eigentliche Massenverlust ein (vergl. Abb 4.26). Bis 425°C findet ein rapider Massenverlust von etwa 18% statt, wobei die Reaktionsprodukte hier nicht isolierbar sind, da - durch die exotherme Reaktion angetrieben - ein weiterer Massenverlust von 4.9% stattfindet. Diese Reaktion ist bei 575°C abgeschlossen (**7a**). Bei 1000°C liegen schließlich IrO₂ und SnO₂ vor (Abb. 4.27). Iridiumdioxid ist das übliche Oxidationsprodukt des Iridiums;⁹⁷ es kann auch durch Hydrolyse und anschließendes Calcinieren aus IrCl₃ gewonnen werden.⁹⁸ Bemerkenswerterweise entsteht kein Mischkristall aus IrO₂ und SnO₂, obwohl beide im tetragonalen Rutil-Typ kristallisieren. Ein solcher Mischkristall kann durch Solgel-Synthese und anschließendes Calcinieren bei 450°C dargestellt werden.⁹⁹ Eine

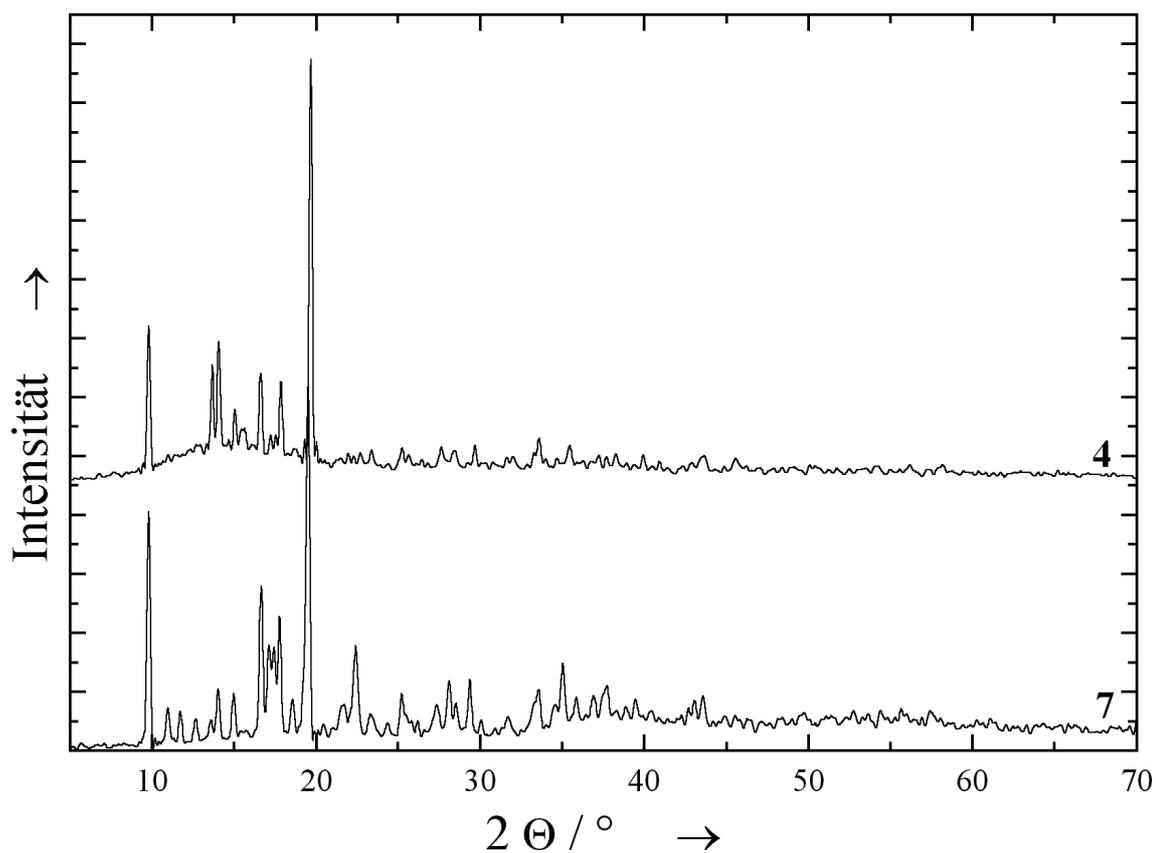


Abb. 4.25: Vergleich der Röntgenpulverdiffraktogramme von **4** und **7**. Es ist deutlich zu erkennen, dass sich die Diffraktogramme visuell nur wenig unterscheiden.

Übersicht über den Reaktionsverlauf ist in Schema 4.16 dargestellt.

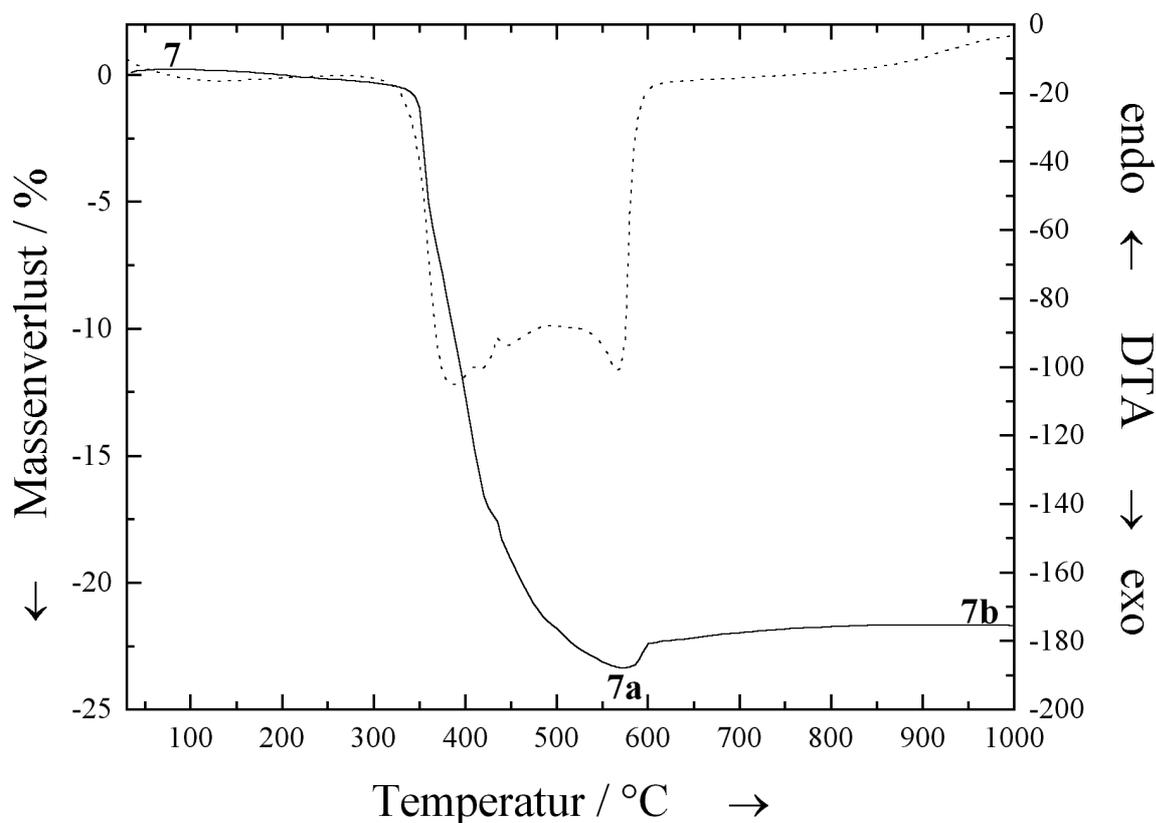
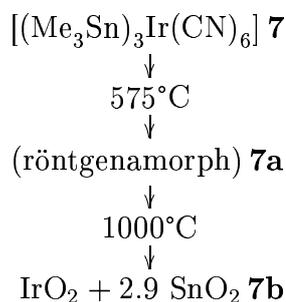


Abb. 4.26: TG-DTA-Kurve von **7** an Luft. Von 300 bis 575°C gehen 23% der Masse verloren. Das Zwischenprodukt ist röntgenamorph (**7a**). Es folgt eine Massenzunahme von 1.7% und es liegen schließlich IrO_2 und SnO_2 vor (**7b**).



Schema 4.16: Übersicht der Zersetzungsstufen von **7** an Luft. Zunächst findet ein Massenverlust von 23% statt, wobei das Zwischenprodukt röntgenamorph ist (**7a**). Eine Massenzunahme von 1.7% führt zu IrO_2 und SnO_2 (**7b**).

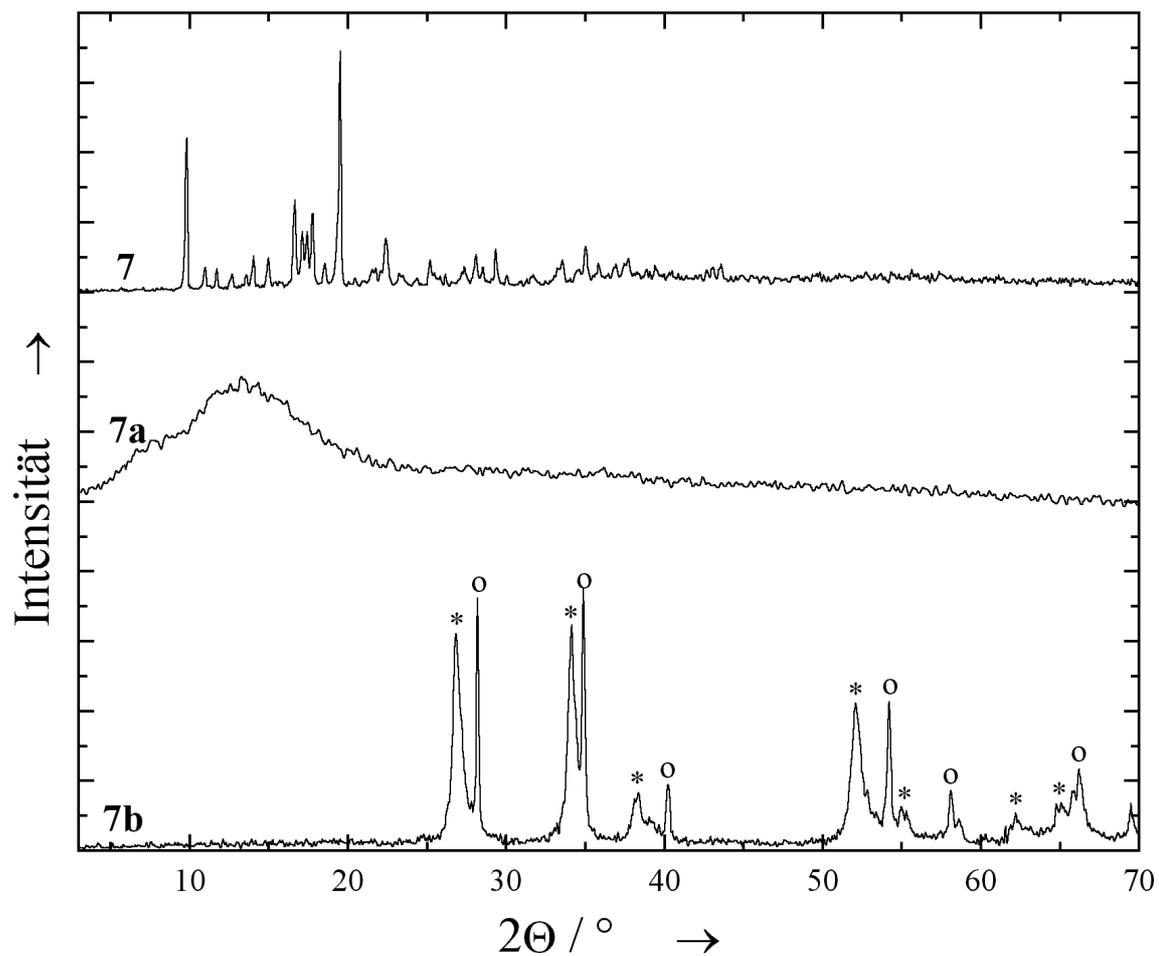


Abb. 4.27: Übersicht über die Röntgenpulverdiffraktogramme von **7** und seinen Zersetzungsprodukten. Gekennzeichnet sind die Reflexe von SnO_2 (*) und IrO_2 (o).

4.4.2 Thermolyse unter reduzierender/inertter Atmosphäre

Unter reduktiven/inerten Bedingungen ist **7** ebenfalls sehr stabil (Abb. 4.28). Auch hier setzt ab 350°C ein rapider Massenverlust von 42.3% ein, der bei 450°C endet (**7c**). Bis 650°C findet ein weiterer Massenverlust von 14.2% statt (**7d**). Bei 1000°C liegen schließlich nach einem weiteren Massenverlust von 1.2% Ir₅Sn₇ und eine weitere unbekannte Phase vor (**7e**). Die unbekannte Phase konnte von B.Hasse¹⁰⁰ mittels Rietveld-Analyse indiziert und als IrSn₂ identifiziert werden. Die Phase ist erstmals von O.Nial²⁹ beschrieben worden. Anhand des mit Hilfe von Synchrotron-Strahlung aufgenommenen Pulverdiffraktogrammes, welches zur Rietveld-Analyse verwendet wurde, konnte auf ein Verhältnis von 35.5% Ir₅Sn₇ und 64.5% IrSn₂ geschlossen werden. Das Phasendiagramm von Ir/Sn ist nicht bekannt.²⁸ Eine Übersicht der Röntgenpulverdiffraktogramme findet sich in Abbildung 4.29, eine Übersicht über den Reaktionsverlauf in Schema 4.17. Die klassische Darstellung von Ir₅Sn₇ erfolgt über Zusammenschmelzen der Metalle bei 980°C.⁷³

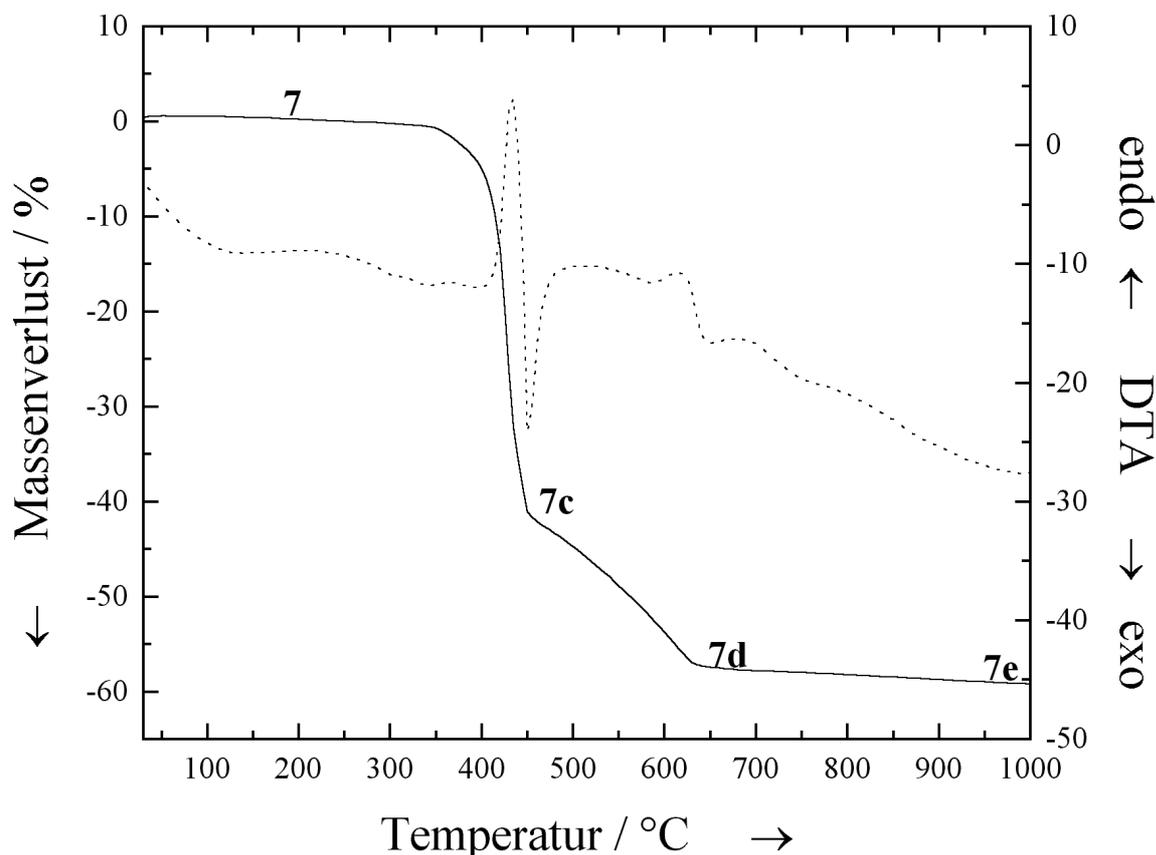


Abb. 4.28: TG-DTA-Kurve von **7** unter Formiergas. Der Massenverlust setzt erst bei 350°C ein und macht 42.3% der Gesamtmasse aus (**7c**). Interessant ist, dass der Massenverlust endotherm beginnt und dann in eine exotherme Reaktion übergeht. Bis 650°C findet anschließend ein weiterer Massenverlust von 14.2% statt (**7d**). Am Ende liegen Ir₅Sn₇ und IrSn₂ vor (**7e**).

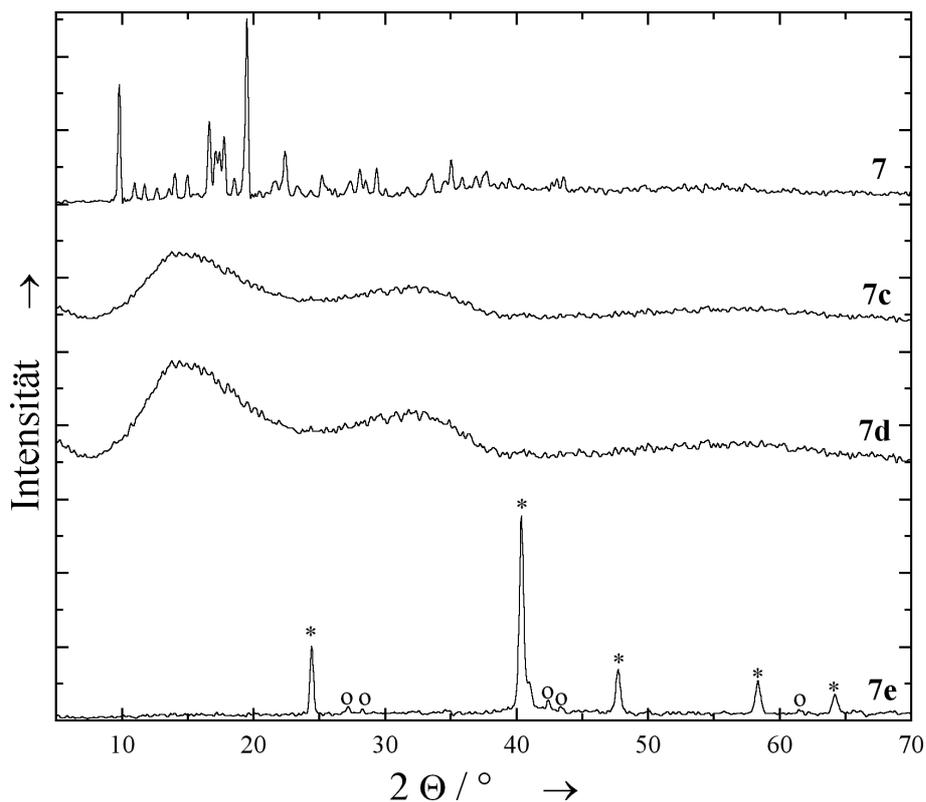
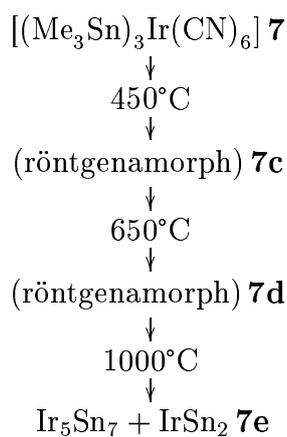


Abb. 4.29: Übersicht über die Röntgenpulverdiffraktogramme von **7** und seinen Zersetzungsprodukten unter reduzierender/inertter Atmosphäre. Kennzeichnet sind die Reflexe von IrSn_2 (*) und Ir_5Sn_7 (o).



Schema 4.17: Übersicht der Zersetzungsstufen von **7** an Luft. Im ersten Schritt entsteht **7c**, dann erfolgt ein weiterer Massenverlust zu **7d**. Als Endprodukte liegen dann Ir_5Sn_7 und IrSn_2 vor.

4.4.3 Thermolyse der Reaktionsprodukte unter inversen Bedingungen

Analog zu den Polymeren **1**, **2**, **5** und **6** wurde auch das Polymer **7** zunächst unter oxidativer und anschließend unter reduzierender Atmosphäre auf 1000°C geheizt (Abb. 4.30). Das unter oxidativer Atmosphäre erhaltene IrO₂/SnO₂ wird hierbei zu IrSn₄ und elementarem Iridium bzw. Zinn reduziert (Abb. 4.31).

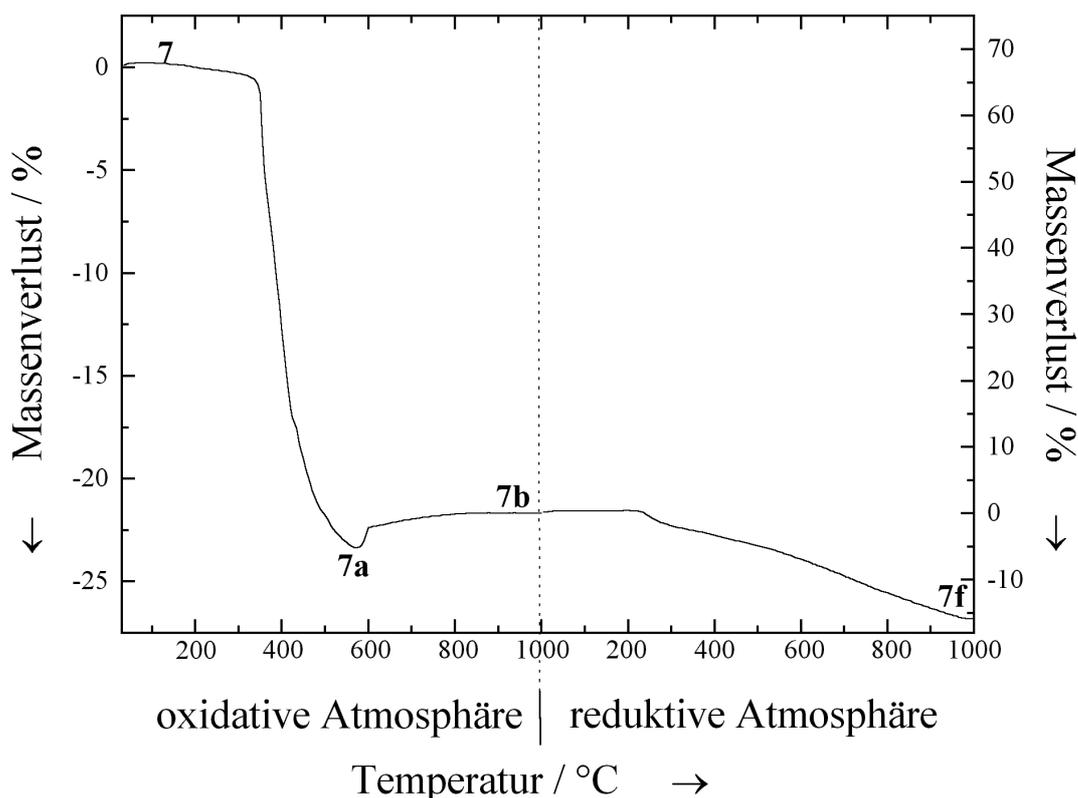


Abb. 4.30: Thermoanalyse von **7** zunächst an Luft und anschließend unter Formiergas. Das entstehende IrO₂ (**7b**) wird zu IrSn₄, elementarem Iridium und elementarem Zinn reduziert (**7f**).

Die „klassische“ Darstellung von IrSn₄ erfolgt durch mehrtägiges Erhitzen der Metalle bei 1040°C.⁹⁵ Im Rasterelektronenmikroskop sind bei **7f** (analog **6e**) zwei unterschiedliche Morphologien zu beobachten, die jedoch die gleiche Zusammensetzung aufweisen (Abb. 4.32(b) und 4.32(d) bzw. Abb. 4.32(c) und 4.32(e)). Die unter der Annahme, dass das Iridium bei der Reaktion nicht flüchtig ist, berechneten Massenverluste von 18.7% stehen in guter Übereinstimmung mit den experimentell gefundenen Daten 18.6% (Schema 4.18).

Bei der Thermolyse unter reduzierender/inertter Atmosphäre gefolgt von der Thermolyse in oxidativer Atmosphäre erhält man elementares Iridium auf Zinndioxid (Abb. 4.33). Der hierbei berechnete Massenverlust von insgesamt 52.0% deckt sich mit dem gefundenen Massenverlust von 52.2%.

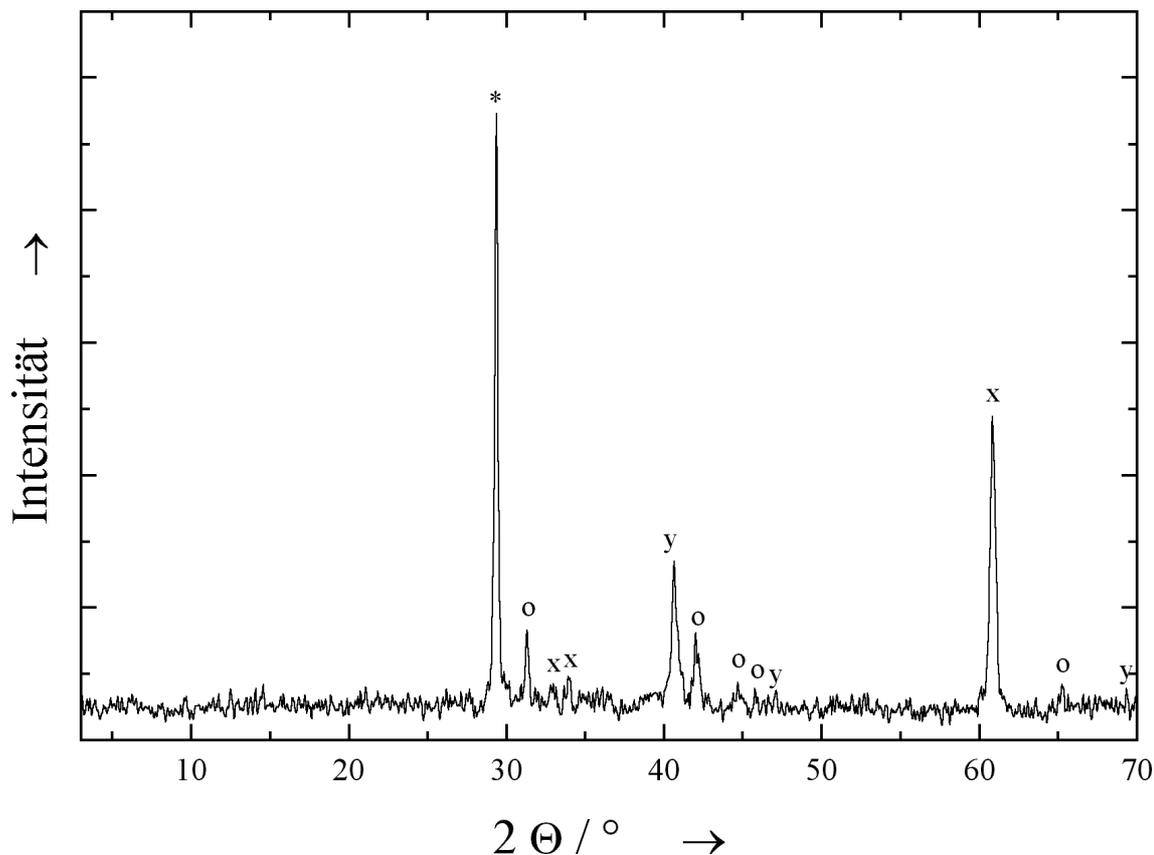
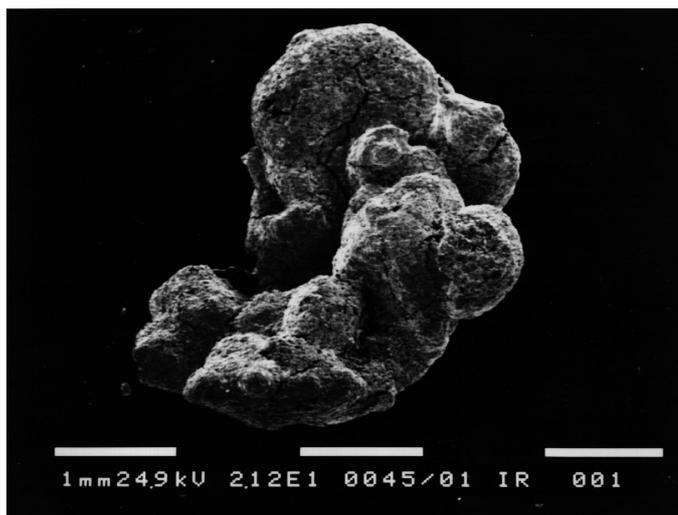


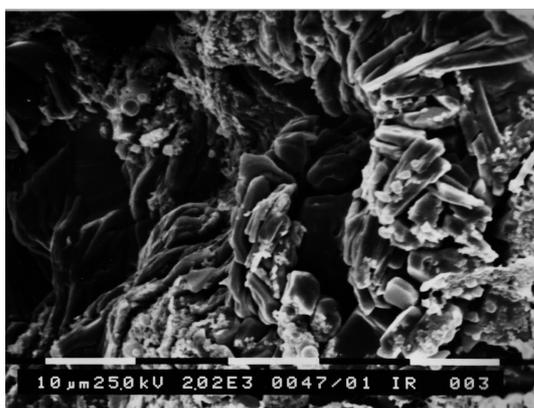
Abb. 4.31: Röntgenpulverdiffraktogramm des Zersetzungsproduktes von **7** zunächst an Luft und anschließend unter Formiergas (**7f**). Markiert sind die Reflexe für SnO (*), IrSn_4 (o), elementares Zinn (x) und elementares Iridium (y).

7	$\xrightarrow{\text{ox.}}$	$\text{IrO}_2 + 2.85 \text{ SnO}_2$	$\xrightarrow{\text{red.}}$	$0.5 \text{ IrSn}_4 + 0.5 \text{ Ir} + 0.75 \text{ Sn}$
gef.		-22.1%		-18.7% +0.1 SnO
ber.		-22.2%		-18.6%

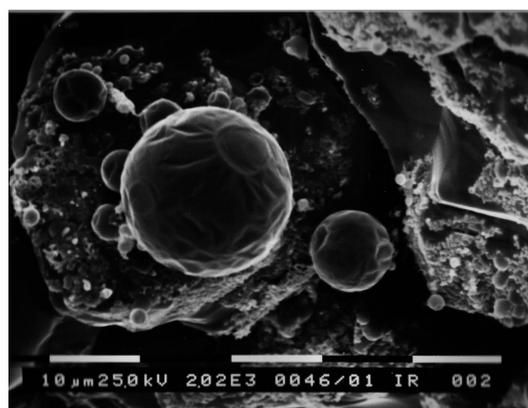
Schema 4.18: Vermutete Ergebnisse der Thermolyse von **7** an Luft und der anschließenden Thermolyse unter H_2/N_2 . Angegeben sind die für den jeweiligen Schritt berechneten und gefundenen Massenverluste. Die prozentualen Massenänderungen der zweiten Thermolyse beziehen sich auf die Massen der Produkte der ersten Thermolyse.



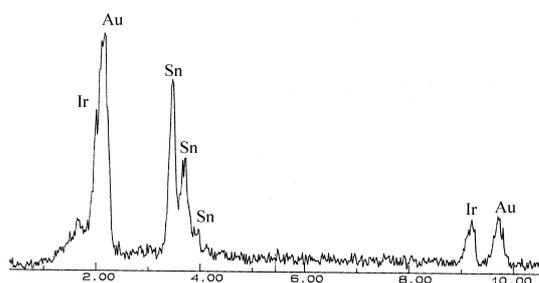
(a)



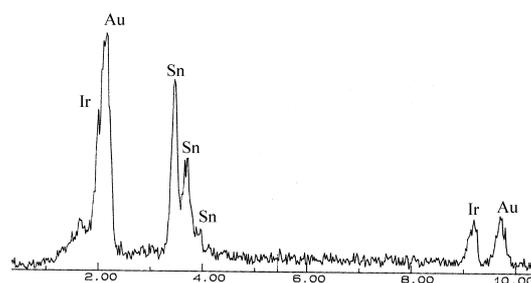
(b)



(c)



(d)



(e)

Abb. 4.32: Elektronenmikroskopische Aufnahme des Reaktionsproduktes der Thermolyse von **7** zunächst an Luft und anschließend unter H_2/N_2 . (a) Gesamtübersicht; (b) Vergrößerter Ausschnitt eines Bereiches mit schuppenartiger Struktur mit (d) EDX-Spektrum; (c) Vergrößerter Ausschnitt eines Bereiches mit Kugeln und (e) zugehörigem EDX-Spektrum.

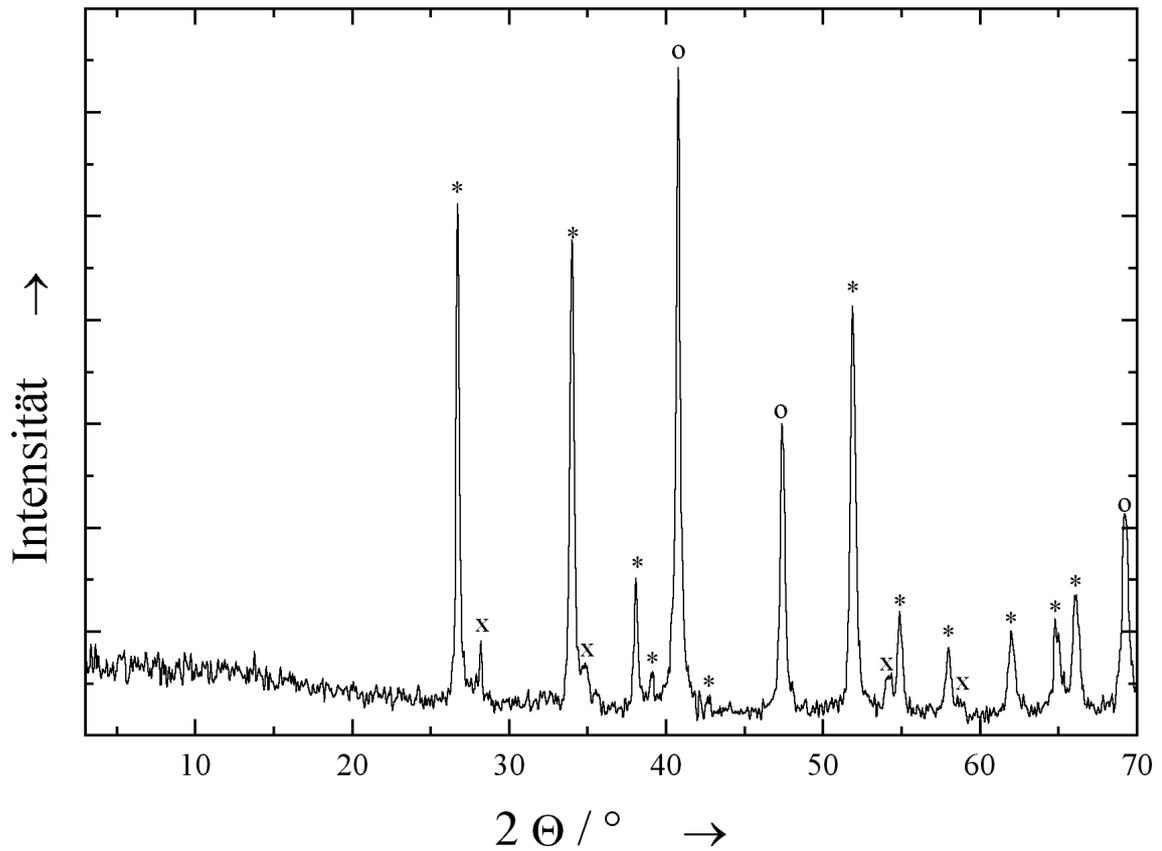


Abb. 4.33: Röntgenpulverdiffraktogramm des Zersetzungsproduktes unter reduzierender/inertter Atmosphäre gefolgt von oxidativer Atmosphäre. Gekennzeichnet sind die Reflexe von SnO_2 (*), elementarem Iridium (o) und IrO_2 (x).

Hier sind im REM zwei unterschiedliche Bereiche erkennbar: In einigen Bereichen treten nadelartige Objekte auf (Abb. 4.34(b)), die laut EDX mehr Zinn enthalten als die Bereiche, in denen keine Nadeln auftreten.

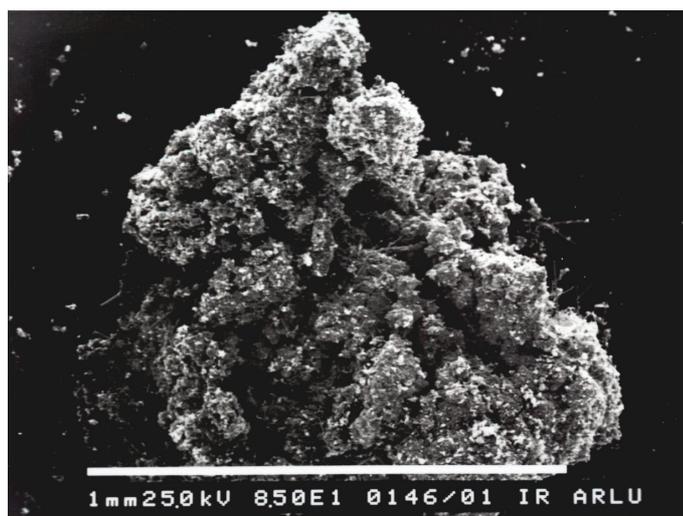
Die Reaktionsenthalpien der Reaktionen des Iridiums können in Ermangelung der thermodynamischen Daten nicht berechnet werden.

4.4.4 Zusammenfassung und Vergleich der Thermolyse an Luft und unter reduzierender/inerter Atmosphäre

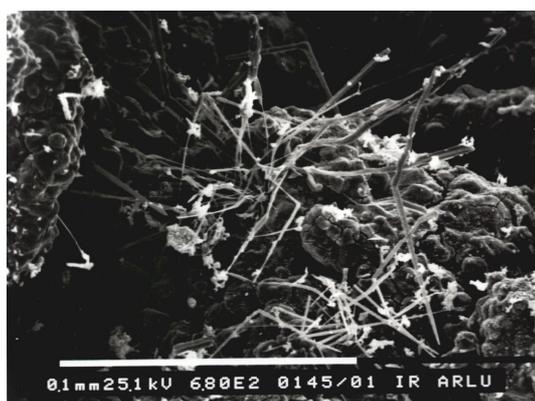
Das Koordinationspolymer **7** ist sowohl an Luft als auch unter reduzierender/inerter Atmosphäre bis 350°C stabil. Wie schon bei den meisten anderen Polymeren beobachtet, ist auch hier der Verlust an Zinn unter reduzierender/inerter Atmosphäre größer als in oxidativer Atmosphäre. Dies ist möglicherweise der Grund für die unterschiedlichen Produkte bei der Reduktion des Polymers **7** unter reduzierender Atmosphäre und der Reduktion der Produkte der oxidativen Thermolyse von **7**: Die auf dem zweiten Wege erhaltene Phase ist reicher an Zinn als die auf dem ersten Wege erhaltene.

Überraschend sind auch die unterschiedlichen Produkte bei der Oxidation von **7** gegenüber der Oxidation der unter reduktiven/inerten Bedingungen erhaltenen Produkte. Das in der Phase Ir₅Sn₇ vorhandene Iridium scheint nicht so leicht oxidierbar zu sein, sich also schnell zu größeren Clustern zusammenzufinden, denn das elementare Iridium ist nicht viel stabiler als elementares Rhodium, welches unter diesen Bedingungen quantitativ oxidiert wird.

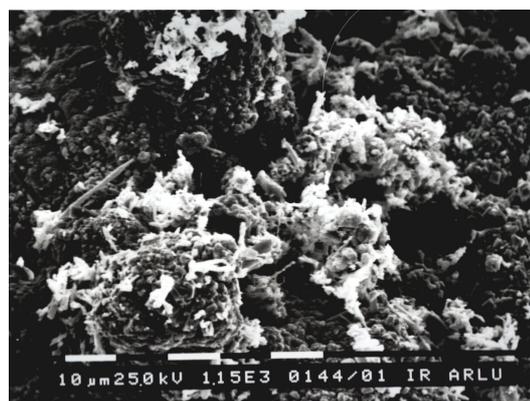
Eine Übersicht über die Reaktionsstufen unter reduzierender/inerter Atmosphäre und oxidativer Atmosphäre wird in Schema 4.19 gegeben. Die entsprechenden gefundenen und erwarteten Massenverluste sind in Schema 4.20 aufgeführt. Die Ergebnisse der elementaranalytischen Daten sind schließlich in Tabelle 4.11 aufgeführt.



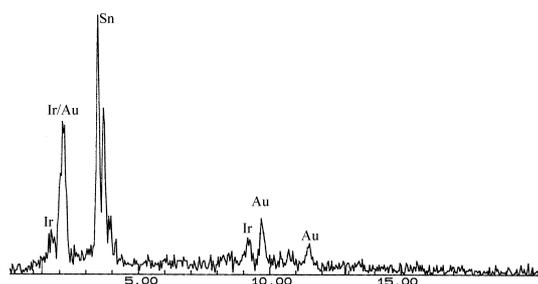
(a)



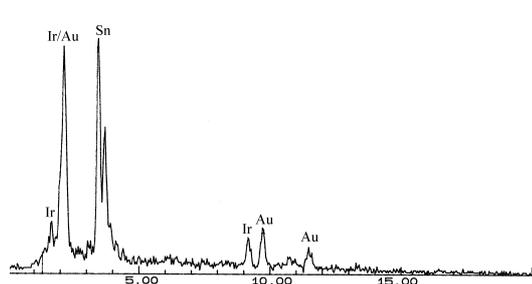
(b)



(c)

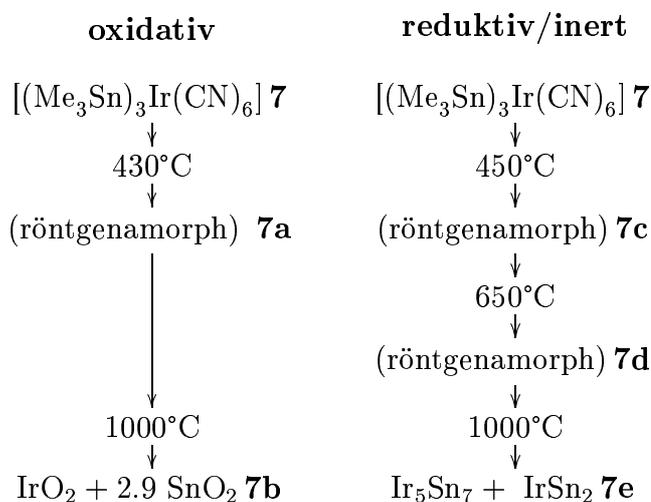


(d)



(e)

Abb. 4.34: Elektronenmikroskopische Aufnahme des Reaktionsproduktes der Thermolyse von **7** zunächst H_2/N_2 und anschl. an Luft. (a) Gesamtübersicht; (b) Vergrößerter Ausschnitt eines Bereiches mit nadelartiger Struktur mit (d) EDX-Spektrum; (c) Vergrößerter Ausschnitt eines Bereiches ohne nadelartige Struktur und (e) zugehörigem EDX-Spektrum.



Schema 4.19: Vergleich der Zersetzungsstufen von **7** unter oxidativen und reduktiven/inerten Bedingungen.

7	$\xrightarrow{ox.}$	IrO ₂ + 2.85 SnO ₂	$\xrightarrow{red.}$	0.5 IrSn ₄ + 0.5 Ir + 0.75 Sn + 0.1 SnO
gef.	-22.2%		-18.6%	
ber.	-22.1%		-18.6%	
7	\xrightarrow{inert}	0.14 Ir ₅ Sn ₇ + 0.3 IrSn ₂	$\xrightarrow{ox.}$	Ir + 1.4 SnO ₂ (+ IrO ₂)
gef.	-59.3%		+17.4%	
ber.	-57.3%		+12.5%	

Schema 4.20: Massenverluste der Thermolyse von **7** unter verschiedenen Atmosphären. Angegeben sind die für den jeweiligen Schritt berechneten und gefundenen Massenverluste. Die prozentualen Massenänderungen der zweiten Thermolyse beziehen sich auf die Massen der Produkte der ersten Thermolyse.

	C	H	N	Ir	Sn
6					
gefunden	21.5	3.3	10.5	21.1	42.4
ber. für [(Me ₃ Sn) ₃ Ir(CN) ₆]	21.5	3.2	10.0	22.9	42.2
430°C 7a (oxidativ)					
gefunden	0.1	0	0	-	-
ber. für IrO ₂ + 2.85 SnO ₂	0	0	0	51.3	31.7
450°C 7c (reduktiv/inert)					
gefunden	0.5	0	0.2	-	-
ber. für Ir ₅ Sn ₇	0	0	0	61.8	38.2
650°C 7d (reduktiv/inert)					
gefunden	0.3	0	0	-	-
ber. für Ir ₅ Sn ₇	0	0	0	61.8	38.2
1000°C 7b (oxidativ)					
gefunden	0.1	0.1	0	52.4	28.4
ber. für IrO ₂ + 2.85 SnO ₂	0	0	0	51.3	31.7
1000°C 7e (reduktiv/inert)					
gefunden	0.2	0	0	60.7	34.0
ber. für 0.14 Ir ₅ Sn ₇ + 0.3 IrSn ₂	0	0	0	50.6	49.4

Tab. 4.11: Elementaranalyse von **7** und seinen Zwischenstufen während der Zersetzung zu IrO₂/SnO₂ (Thermolyse unter oxidativer Atmosphäre) bzw. Ir₅Sn₇/IrSn₂ (Thermolyse unter inerte/reduzierender Atmosphäre).

Startverbindung (Farbe)	Atmosphäre	Erste Zwischenstufe	Zweite Zwischenstufe
$[(\text{Me}_3\text{Sn})_3\text{Ir}(\text{CN})_6]$ 7 (weiß)	oxidativ	(röntgenamorph) 7a (430°C; $\Delta m = -23.0\%$) (schwarz)	
$[(\text{Me}_3\text{Sn})_3\text{Ir}(\text{CN})_6]$ 7 (weiß)	reduktiv/inert	(röntgenamorph) 7c (450°C; $\Delta m = -41.2\%$) (schwarz)	(röntgenamorph) 7d (650°C; $\Delta m = -47.3\%$) (schwarz)
Startverbindung (Farbe)	Atmosphäre	Dritte Zwischenstufe	
$[(\text{Me}_3\text{Sn})_3\text{Ir}(\text{CN})_6]$ 7 (weiß)	oxidativ	$\text{IrO}_2 + 2.85 \text{ SnO}_2$ 7b (1000°C; $\Delta m = -21.3\%$) (schwarz)	
$[(\text{Me}_3\text{Sn})_3\text{Ir}(\text{CN})_6]$ 7 (weiß)	reduktiv/inert	$\text{Ir}_5\text{Sn}_7 + \text{IrSn}_2$ 7e (1000°C; $\Delta m = -59.3\%$) (schwarz)	

Tab. 4.12: Zusammenstellung der Endprodukte der Thermolyse-Experimente von **7** bis **7e**. Die angegebenen Daten für den Massenverlust (Δm) geben den jeweiligen Verlust bezüglich der anfänglichen Probemasse bei $t = 0$ an ($m = 100\%$ / $\Delta m = 0\%$). Alle Experimente wurden mit einer Heizrate von 10 K min^{-1} durchgeführt.

4.5 Polymere mit verschiedenen M^{III}-Zentren

Analog der untersuchten Verbindung $[(\text{Me}_3\text{Sn})_4\text{Fe}_{0.5}\text{Ru}_{0.5}(\text{CN})_6]$ wurden auch die Polymere der Zusammensetzungen $[(\text{Me}_3\text{Sn})_3\text{M}_{0.5}^1\text{M}_{0.5}^2(\text{CN})_6]$ ($\text{M}^1/\text{M}^2 = \text{Fe}/\text{Co}$, Co/Ir , Rh/Ir) und $[(\text{Me}_3\text{Sn})_3\text{Fe}_{0.25}\text{Co}_{0.25}\text{Rh}_{0.25}\text{Ir}_{0.25}(\text{CN})_6]$ untersucht. Die Röntgenpulverdiffraktogramme der Ausgangsverbindungen entsprechen denen der Einzelpolymere (Abb. 4.35). Ob eine alternierende Durchmischung der Metalle im Polymer vorliegt, kann jedoch auch hier nicht festgestellt werden. Sowohl die Thermolyse unter oxidativen Bedingungen als auch die Thermolyse unter reduktiven Bedingungen führte jedoch in keinem Falle zu neuen Mischoxiden oder intermetallischen Phasen: Es wurden die gleichen Oxide bzw. intermetallischen Phasen wie bei der Thermolyse der Einzelpolymere erhalten. Es sind auch keine binären intermetallischen Phasen der Metalle Fe, Co, Rh und Ir untereinander bekannt.²⁸

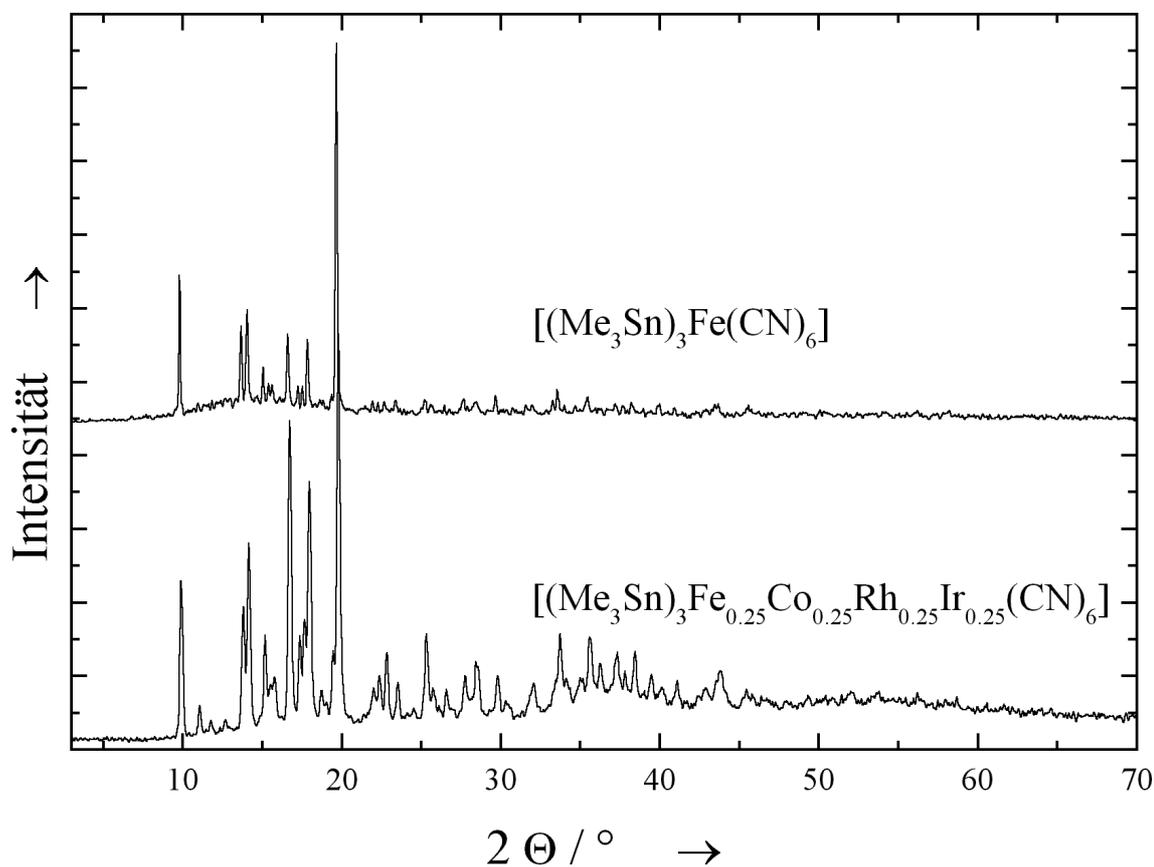


Abb. 4.35: Röntgenpulverdiffraktogramm von $[(\text{Me}_3\text{Sn})_3\text{Fe}(\text{CN})_6]$ im Vergleich mit dem Röntgenpulverdiffraktogramm von $[(\text{Me}_3\text{Sn})_3\text{Fe}_{0.25}\text{Co}_{0.25}\text{Rh}_{0.25}\text{Ir}_{0.25}(\text{CN})_6]$.

5 Die Koordinationspolymere

$[(\text{Me}_3\text{Sn})_2\text{M}^{\text{II}}(\text{CN})_4]$; $\text{M} = \text{Ni}, \text{Pd}, \text{Pt}$

5.1 Bis-(trimethylzinn)-tetracyanonickolat(II)

$[(\text{Me}_3\text{Sn})_2\text{Ni}(\text{CN})_4]$

Das Koordinationspolymer $[(\text{Me}_3\text{Sn})_2\text{Ni}(\text{CN})_4]$ (**8**) wurde erstmals von Uson²⁷ dargestellt. Das Nickel ist quadratisch-planar von vier Trimethylzinn-Einheiten umgeben, die eine Netzebene bilden. Es bildet sich ein Schichtsystem aus (Abb. 5.2(a)), wobei die einzelnen Schichten durch van-der-Waals-Kräfte zwischen den Wasserstoffatomen der Methylgruppen und den Stickstoffatomen der Cyanid-Gruppen zusammengehalten werden.

Das Röntgenpulverdiffraktogramm von **8** ist in Abbildung 5.1 dargestellt.

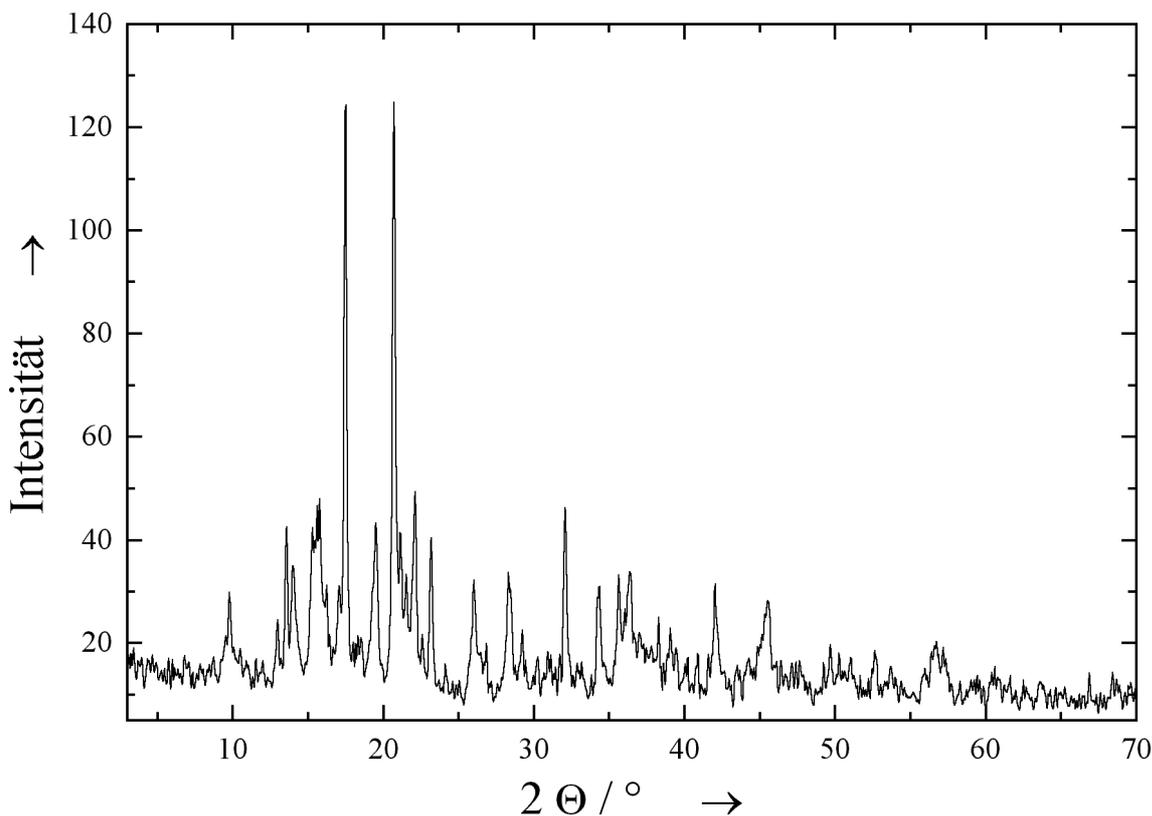


Abb. 5.1: Röntgenpulverdiffraktogramm von **8**.

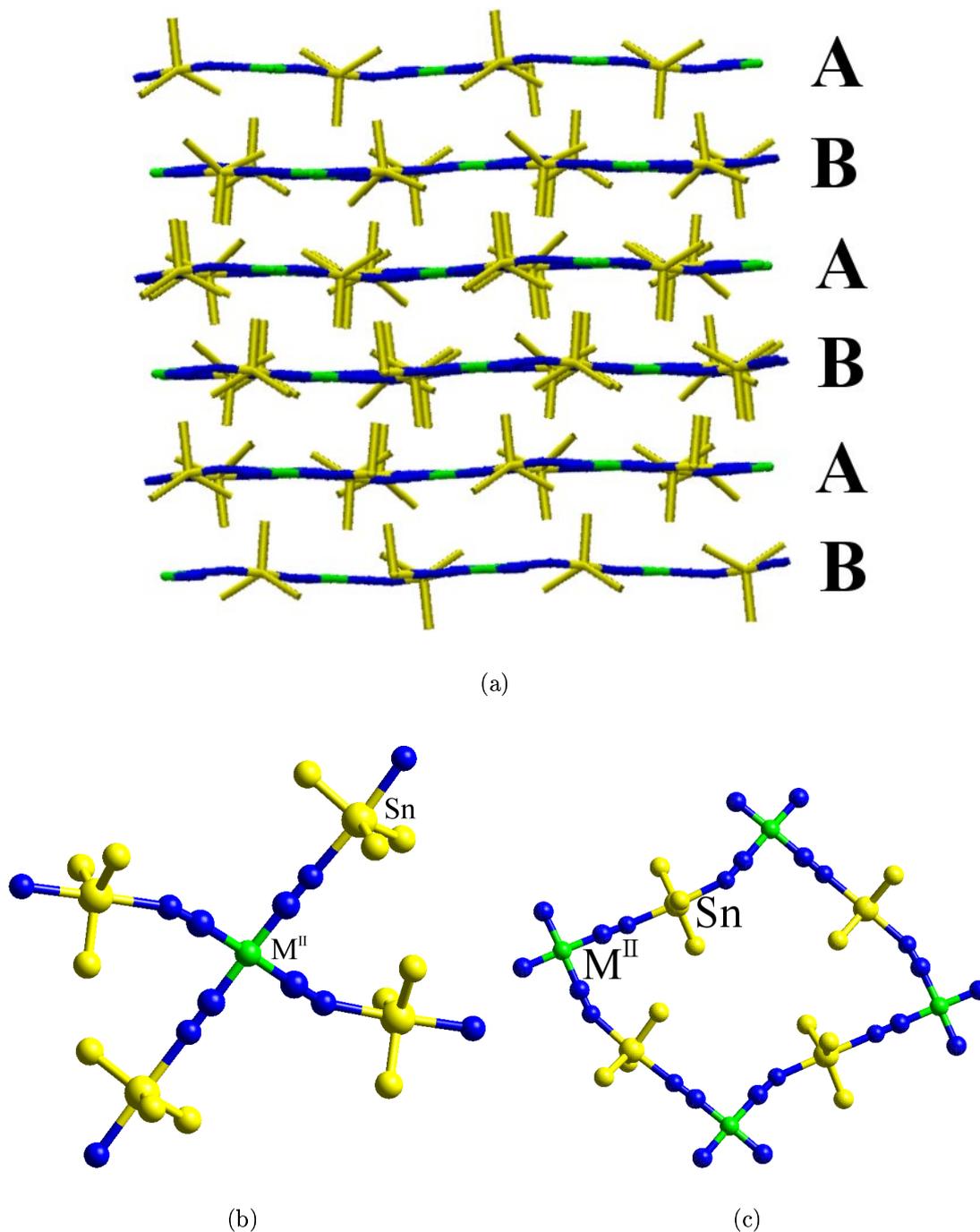


Abb. 5.2: Struktureller Aufbau eines Polymers der Zusammensetzung $[(\text{Me}_3\text{Sn})_2\text{M}^{\text{II}}(\text{CN})_4]$. (a) Ansicht der Schichten. Es gibt zwei verschiedene Schichten, die durch Translation das Gitter aufbauen. (b) Das M^{II} -Metallatom ist quadratisch planar von vier Me_3SnCN -Einheiten umgeben. (c) Das Zinn ist tetragonal mit drei Methylgruppen und zwei Cyanid-Einheiten koordiniert.

5.1.1 Thermolyse an Luft

Die Verbindung **8** zersetzt sich an Luft in zwei Schritten (Abb. 5.3). Die Zwischenstufe bei 330°C mit einem Massenverlust von 54.6% kann jedoch nicht isoliert werden, da sofort eine Massenzunahme von 4% stattfindet. Diese ist vermutlich auf eine Oxidation von Nickel zurückzuführen. Am Ende liegen NiO und SnO₂ vor (Abb. 5.4). NiO kann auch durch Erhitzen von Nickeloxalat an Luft erhalten werden.¹⁰¹

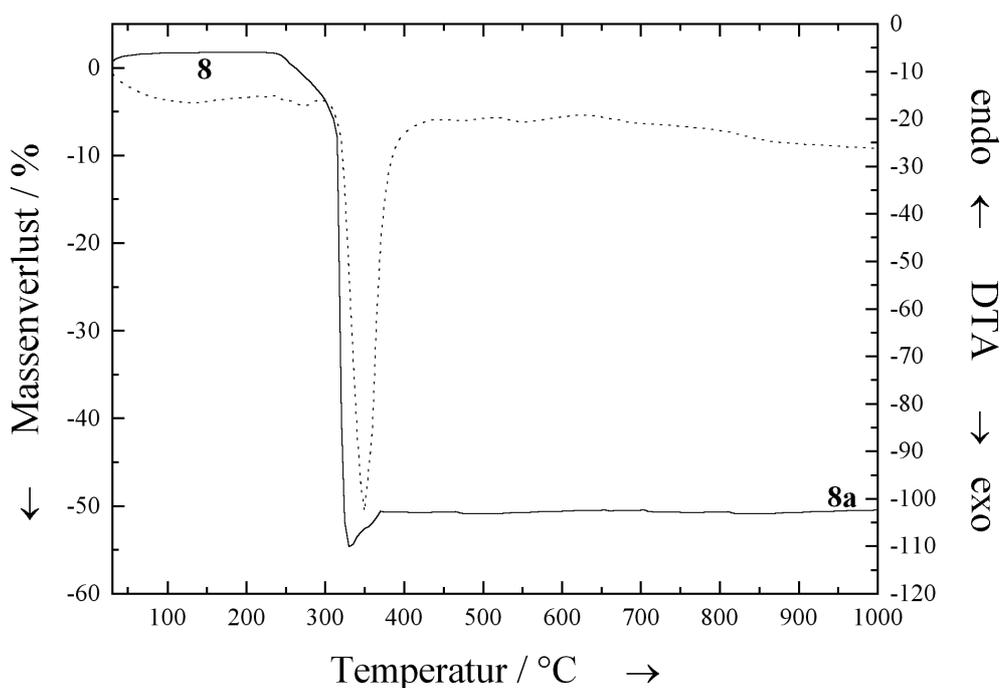
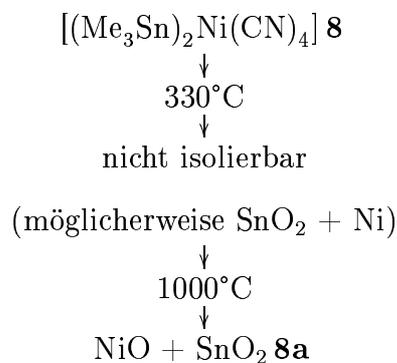


Abb. 5.3: TG-DTA-Kurve von **8**. Die Zwischenstufe bei 330°C kann nicht isoliert werden. Am Ende liegen NiO und SnO₂ vor (**8a**).

Im Schema 5.1 ist der Verlauf der Thermolyse von **8** an Luft in einer Übersicht dargestellt.



Schema 5.1: Übersicht der Zersetzungsstufen von **8** an Luft.

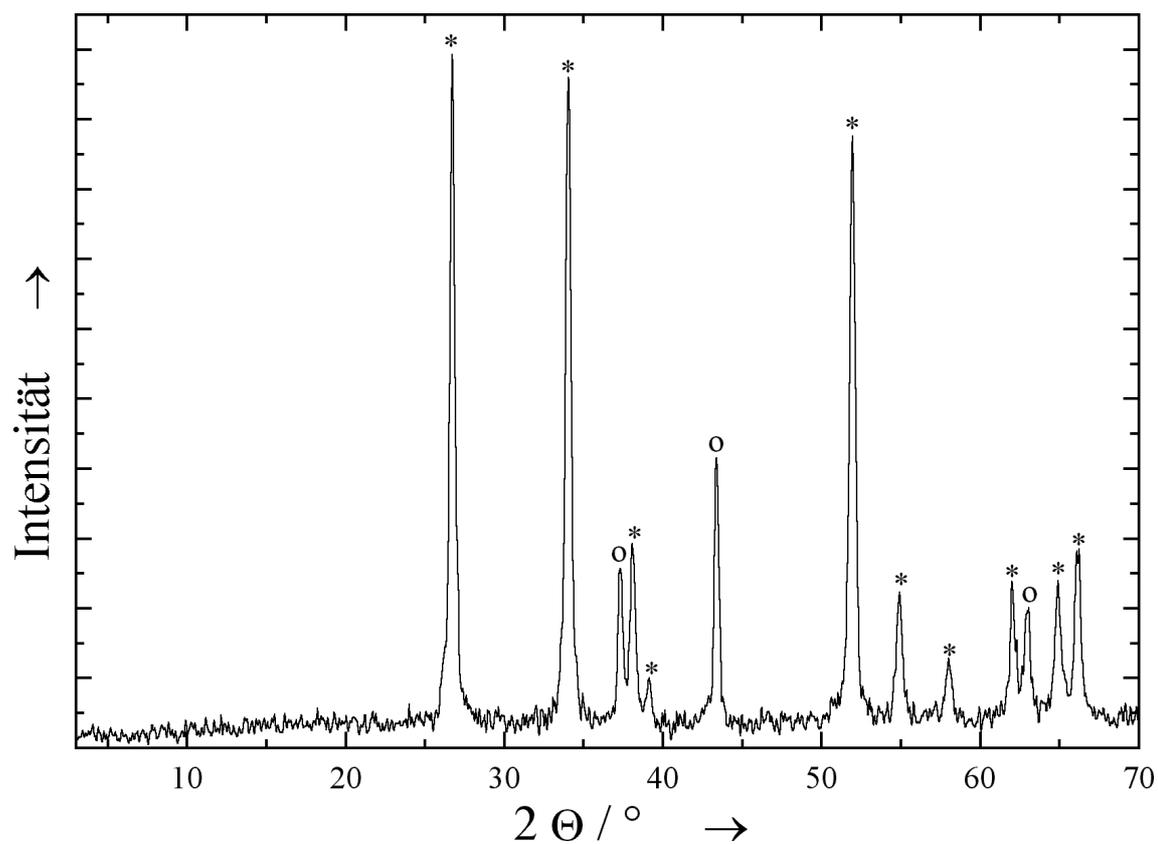


Abb. 5.4: Röntgenpulverdiffraktogramm von **8a**. Die markierten Reflexe sind SnO_2 (*) und NiO (o) zuzuordnen.

5.1.2 Thermolyse unter reduzierender/inertter Atmosphäre

Auch unter reduktiven/inerten Bedingungen zersetzt sich die Verbindung **8** in zwei Schritten (Abb. 5.5), wobei die Zwischenstufe bei 350°C auch hier nicht isolierbar ist. Am Ende liegen Ni_3Sn und elementares Zinn vor (Abb. 5.6).

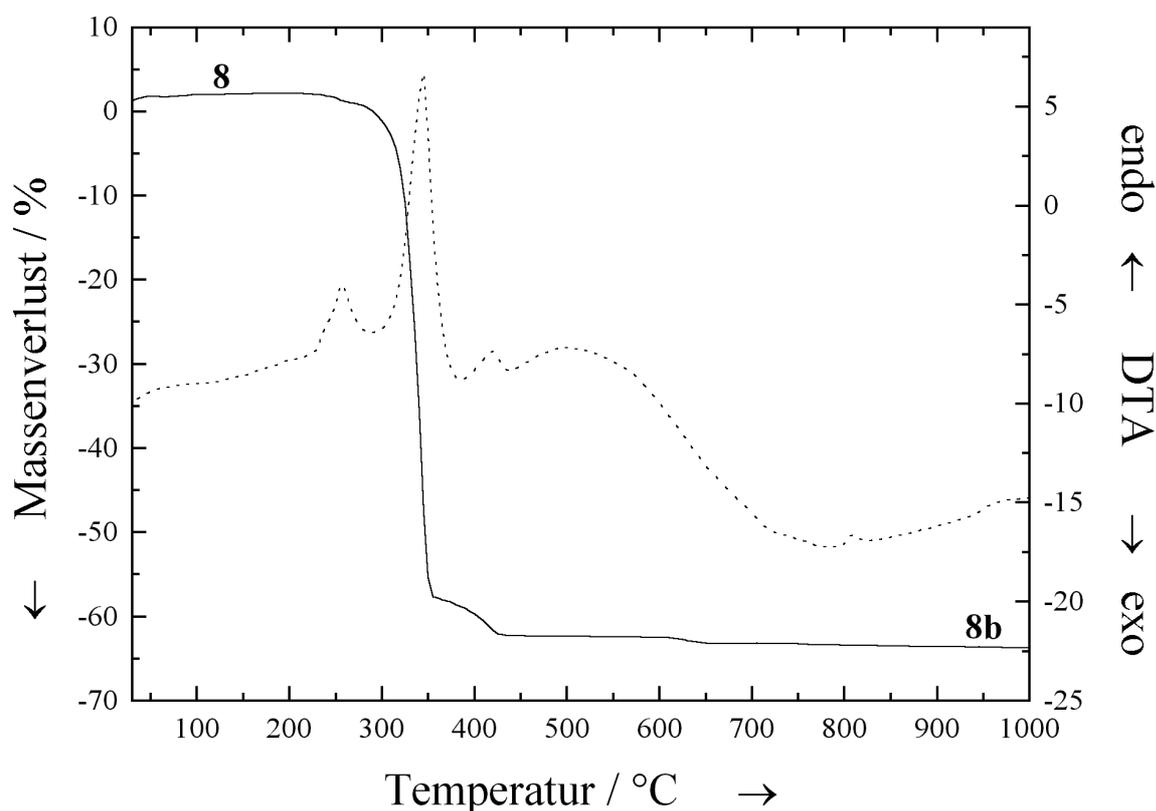


Abb. 5.5: Zersetzungskurve von **8** unter reduktiven/inerten Bedingungen.

Aufgrund des Massenverlustes von 65.7% ergibt sich eine Zusammensetzung von 47.5 At-% Zinn. Daher wäre anhand des Phasendiagrammes (Abb. 5.7) eher eine Phase mit höherem Zinn-Gehalt zu erwarten. Die Entstehung des Ni_3Sn ist vermutlich darauf zurückzuführen, dass keine Schmelze entstehen kann, denn der Schmelzpunkt der bei dieser Zusammensetzung entstehenden Phase liegt bei etwa 1200°C.

Die „klassische“ Darstellung von Ni_3Sn erfolgt durch Zusammenschmelzen der Metalle und anschließendes Homogenisieren im H_2 -Strom bei 1000°C für 120 Stunden¹⁰² oder durch Diffusion der Metalle ineinander bei 775°C für 69 Stunden.⁶⁸ Eine andere Möglichkeit der Darstellung ist das Mischen von Nickel-Amalgam und Zinn-Amalgam. Nach fünf Stunden bei 100°C wird das Quecksilber bei 380°C im H_2 -Strom abdestilliert.¹⁰³

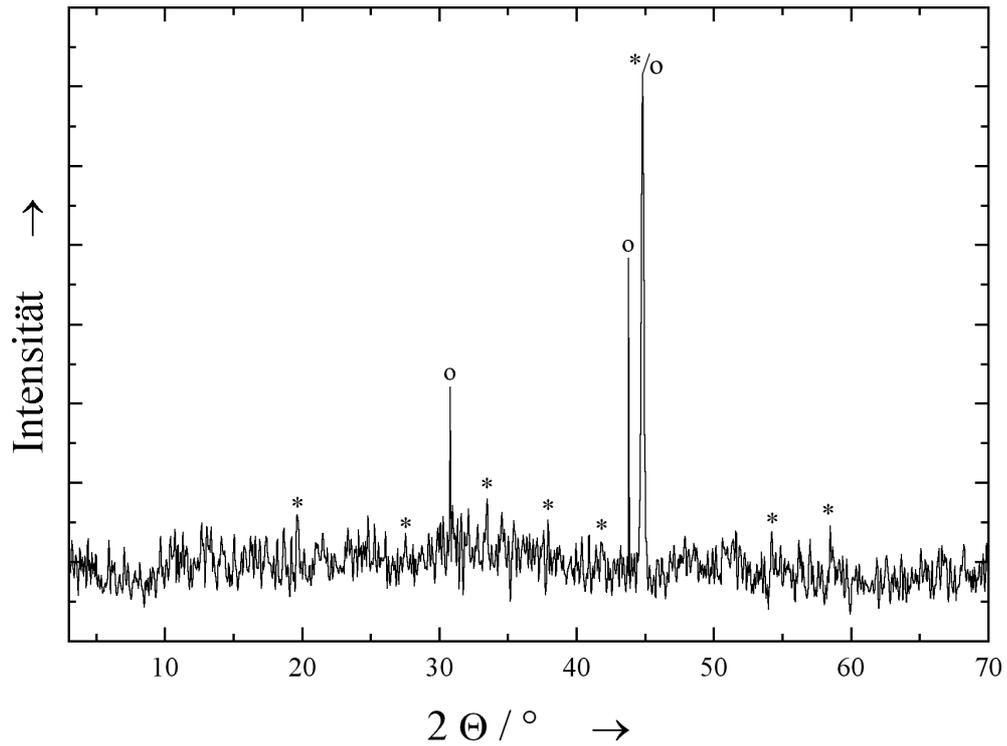


Abb. 5.6: Röntgenpulverdiffraktogramm von **8b**. Gekennzeichnet sind die Reflexe für Ni_3Sn (*) und elementares Zinn (o).

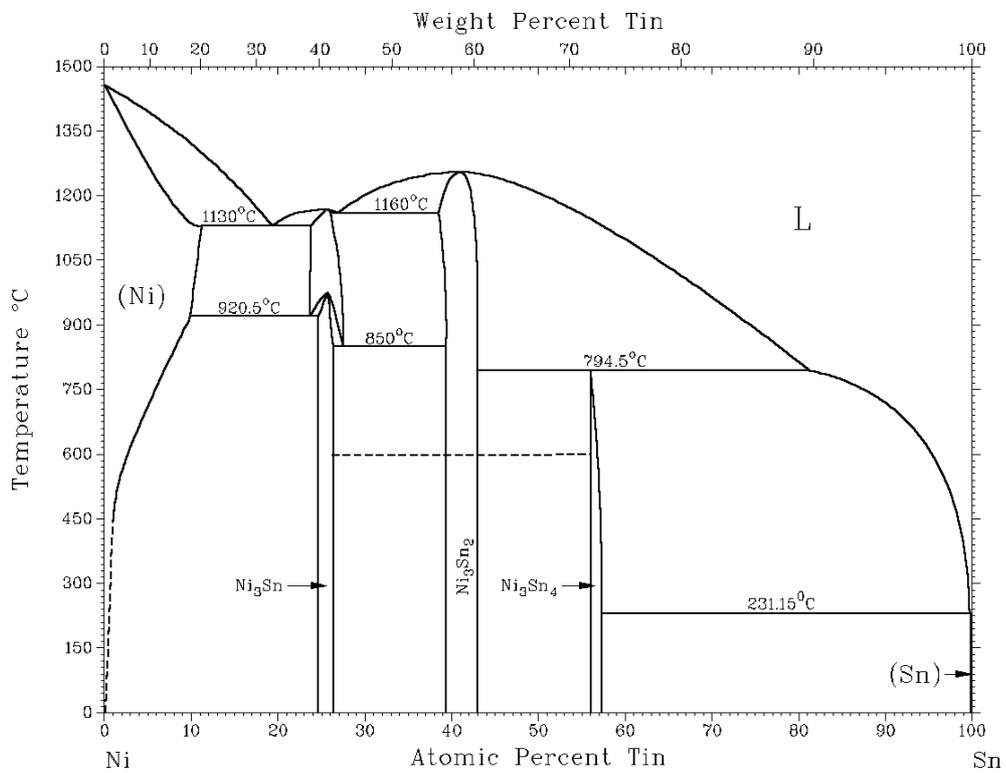


Abb. 5.7: Phasendiagramm von Nickel und Zinn.²⁸

5.1.3 Thermolyse der Reaktionsprodukte unter inversen Bedingungen

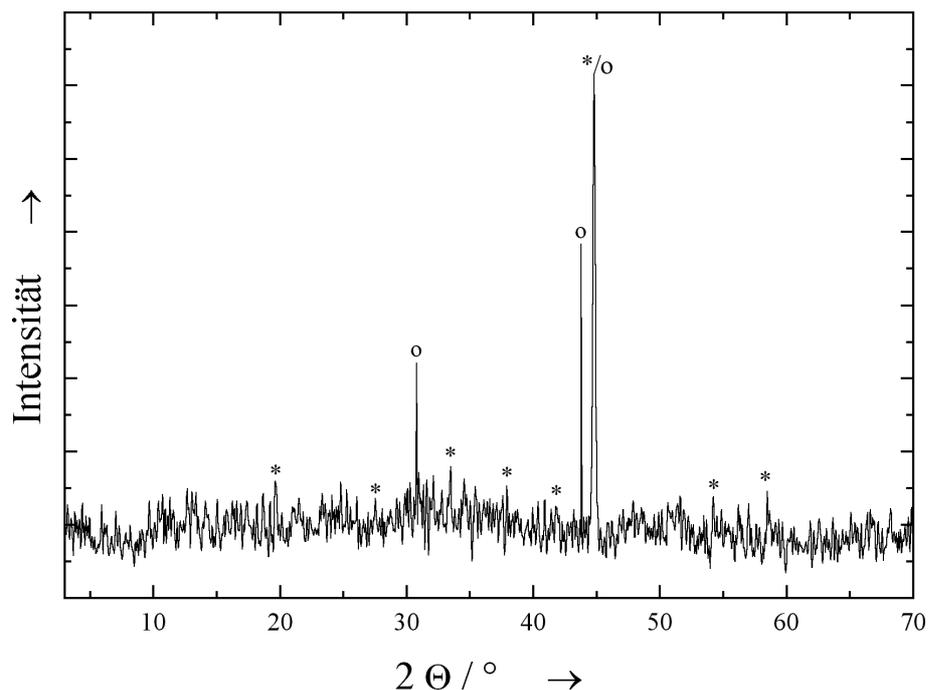
Wird eine Thermolyse von **8a** unter reduzierender Atmosphäre durchgeführt (analog Kapitel 3.1.3, Abb. 3.20), so führt dies zu einem weiteren Massenverlust von 23.8%. Der berechnete Massenverlust für die Bildung von 0.33 Ni₃Sn und 0.75 Sn (**8d**) beträgt 19.0%, was unter Betrachtung der geringen eingesetzten Masse in akzeptablem Maße übereinstimmt (Schema 5.2). Die Reflexe von Ni₃Sn sind im Pulverdiffraktogramm von **8d** sehr schwach ausgebildet (Abb. 5.8(a)). Diese Phase besitzt ihren stärksten Peak bei 45° 2Θ, wo auch ein Nebenpeak des ebenfalls vorhandenen Zinn liegt. Im Pulverdiffraktogramm von **8d** tritt an dieser Stelle ein besonders starker Peak auf, der auf einer Summation des Reflexes von Ni₃Sn und elementarem Nickel beruhen dürfte. Das Auftreten der Phase Ni₃Sn ist in diesem Falle noch weniger zu erklären, da hier eine Legierung mit 69.6 Gew-% Zinn vorliegt. Als Erklärung kann auch hier nur das Nicht-vorhandensein einer flüssigen Phase genannt werden. Für die Thermolyse von **8b** unter oxidativer Atmosphäre wird NiO und 0.92 SnO₂ (**8c**) gebildet. Hier beträgt der gefundene Gesamtmassenverlust **8** → **8c** 63.8%, berechnet wurde 56.5%. Auch dies liegt in einem vertretbaren Rahmen. Die Röntgenpulverdiffraktogramme von **8c** und **8d** sind in Abbildung 5.8 dargestellt.

8	$\xrightarrow{ox.}$	NiO + 1.06 SnO ₂	$\xrightarrow{red.}$	0.33 Ni ₃ Sn + 0.73 Sn
gef.				-19.0%
ber.				-23.8%
				-52.2%
				-52.3%

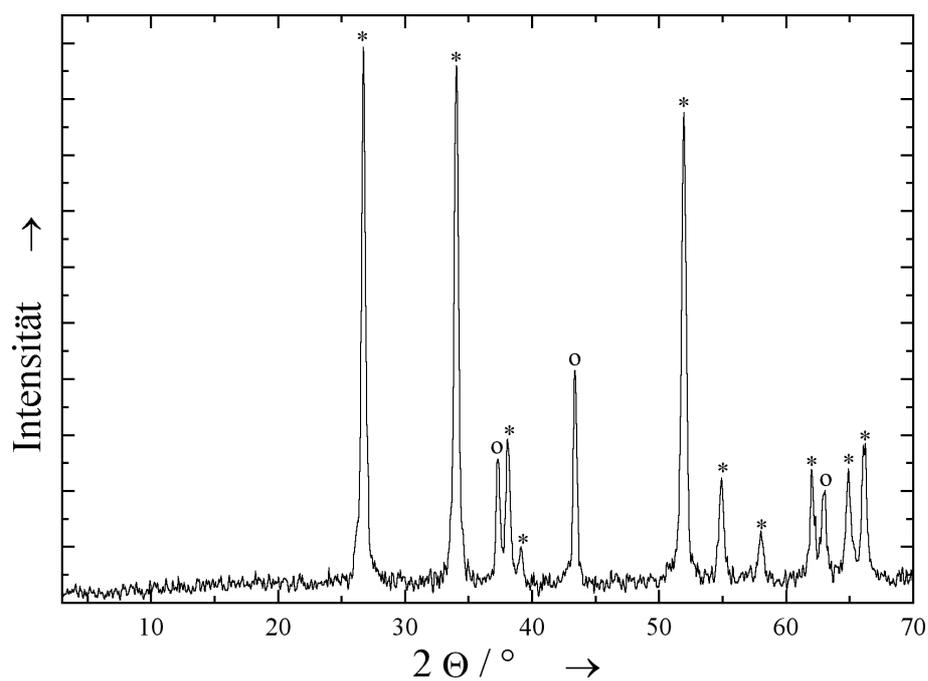
Schema 5.2: Massenverluste der Thermolyse von **8** unter oxidativer Atmosphäre gefolgt von reduzierender Atmosphäre. Angegeben sind jeweils die berechneten und gefundenen Massenverluste für die jeweiligen Thermolyseschritte.

5.1.4 Zusammenfassung und Vergleich der Thermolyse an Luft und unter reduzierender/inertter Atmosphäre

Sowohl unter oxidativer als auch unter reduzierender/inertter Atmosphäre findet die Thermolyse von **8** erst oberhalb von 250°C statt. Der Verlust an Zinn ist auch hier unter reduzierender/inertter Atmosphäre größer als unter oxidativer Atmosphäre. In Schema 5.3 sind die Reaktionsstufen von **8** unter oxidativer und reduzierender/inertter Atmosphäre nebeneinander gestellt. Die entsprechenden erwarteten und gefundenen Massenverluste sind in Schema 5.4 angeführt.

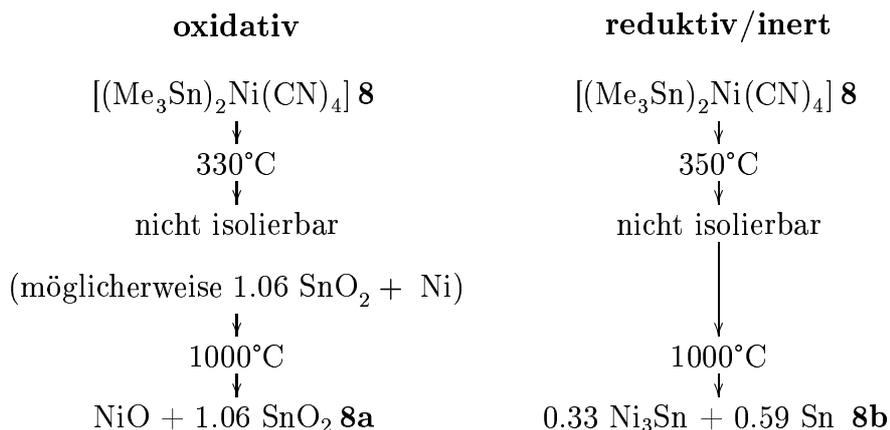


(a)



(b)

Abb. 5.8: Röntgenpulverdiffraktogramme der Thermolyseprodukte des Koordinationspolymers **8** nach Durchführung der Thermolyse gemäß Kapitel 3.1.3, Abbildung 3.20. (a) Thermolyse zunächst unter oxidativen Bedingungen und anschließend unter reduktiven Bedingungen. Gekennzeichnet sind die Reflexe von Ni_3Sn (*) und elementarem Zinn (o). (b) Thermolyse zunächst unter reduktiven und anschließend unter oxidativen Bedingungen. Gekennzeichnet sind die Reflexe von SnO_2 (*) und NiO (o).



Schema 5.3: Vergleich der Zersetzungsstufen von **8** unter oxidativen und reduktiven/inerten Bedingungen.

8	$\xrightarrow{ox.}$	$\text{NiO} + 1.06 \text{ SnO}_2$	$\xrightarrow{red.}$	$0.33 \text{ Ni}_3\text{Sn} + 0.73 \text{ Sn}$
gef.		-52.2%		-19.0%
ber.		-52.3%		-23.8%
8	\xrightarrow{inert}	$0.33 \text{ Ni}_3\text{Sn} + 0.59 \text{ Sn}$	$\xrightarrow{ox.}$	$\text{NiO} + 0.92 \text{ SnO}_2$
gef.		-65.7%		+5.5%
ber.		-65.5%		+26.1%

Schema 5.4: Ergebnisse der Thermolyse von **8** an Luft und anschl. Thermolyse unter H_2/N_2 . Angegeben sind die für den jeweiligen Schritt berechneten und gefundenen Massenverluste. Die prozentualen Massenänderungen der zweiten Thermolyse beziehen sich auf die Massen der Produkte der ersten Thermolyse.

	C	H	N	Ni	Sn
8					
gefunden	24.5	3.6	11.5	11.8	45.2
ber. für $[(\text{Me}_3\text{Sn})_2\text{Ni}(\text{CN})_4]$	24.5	3.7	11.4	12.0	48.4
1000°C 8a (oxidativ)					
gefunden	0	0	0	24.2	58.4
ber. für $\text{NiO} + 1.06 \text{ SnO}_2$	0	0	0	25.0	65.0
1000°C 8b (reduktiv/inert)					
gefunden	0.1	0	0.2	33.0	63.2
ber. für $0.33 \text{ Ni}_3\text{Sn} + 0.59 \text{ Sn}$	0	0	0	35.0	65.0

Tab. 5.1: Elementaranalyse von **8** und seinen Zersetzungsprodukte NiO/SnO_2 (Thermolyse unter oxidativer Atmosphäre) bzw. $\text{Ni}_3\text{Sn}/\text{Sn}$ (Thermolyse unter inerte/reduzierender Atmosphäre).

Startverbindung (Farbe)	Atmosphäre	Erste Zwischenstufe
$[(\text{Me}_3\text{Sn})_2\text{Ni}(\text{CN})_4]$ 8 (weiß)	oxidativ	nicht isolierbar (330°C; $\Delta m = -54.6\%$)
$[(\text{Me}_3\text{Sn})_2\text{Ni}(\text{CN})_4]$ 8 (weiß)	reduktiv/inert	nicht isolierbar (350°C; $\Delta m = -58.2\%$)

Startverbindung (Farbe)	Atmosphäre	Zweite Zwischenstufe
$[(\text{Me}_3\text{Sn})_2\text{Ni}(\text{CN})_4]$ 8 (weiß)	oxidativ	NiO + 0.92 SnO ₂ 8a (1000°C; $\Delta m = -52.5\%$) (schwarz)
$[(\text{Me}_3\text{Sn})_2\text{Ni}(\text{CN})_4]$ 8 (weiß)	reduktiv/inert	0.33 Ni ₃ Sn + 0.73 Sn 8b (1000°C; $\Delta m = -65.7\%$) (schwarz)

Tab. 5.2: Zusammenstellung der Endprodukte der Thermolyse-Experimente von **8** bis **8b**. Die angegebenen Daten für den Massenverlust (Δm) geben den jeweiligen Verlust bezüglich der anfänglichen Probemasse bei $t = 0$ an ($m = 100\%$ / $\Delta m = 0\%$). Alle Experimente wurden mit einer Heizrate von 10 K min^{-1} durchgeführt.

5.2 Bis-(trimethylzinn)-tetracyanopalladat(II) $[(\text{Me}_3\text{Sn})_2\text{Pd}(\text{CN})_4]$

Das Koordinationspolymer $[(\text{Me}_3\text{Sn})_2\text{Pd}(\text{CN})_4]$ (**9**) wurde erstmals von Uson²⁷ dargestellt. Die Verbindung **9** ist wahrscheinlich isostrukturell mit **8** (vergl. Abb. 5.9).

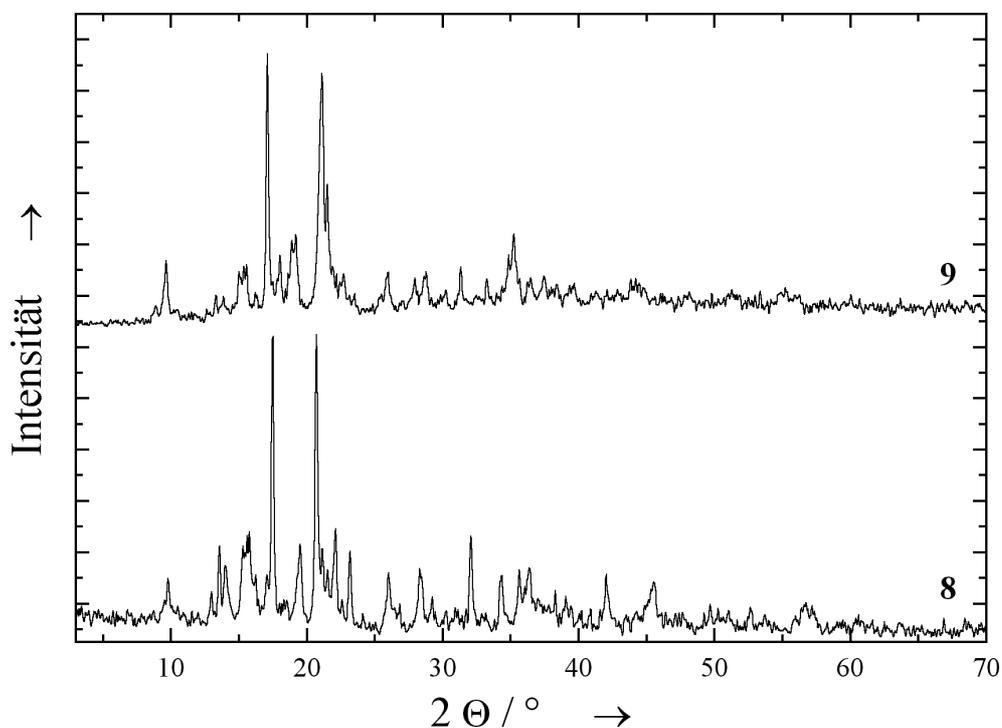


Abb. 5.9: Röntgenpulverdiffraktogramme von **8** und **9** im Vergleich. Es ist zu erkennen, dass die Pulverdiffraktogramme einander visuell ähneln.

5.2.1 Thermolyse an Luft

Die Verbindung **9** zersetzt sich in einem Schritt an Luft (Abb. 5.10). Das Zwischenprodukt bei 380°C und einem Massenverlust von 36.2% ist röntgenamorph (**9a**). Es folgt ein Massenzuwachs von 4.5%. Am Ende liegen SnO_2 , elementares Palladium und Spuren von PdO vor (**9b**).

Die Röntgenpulverdiffraktogramme sind in Abbildung 5.11 dargestellt.

Im Schema 5.5 ist der Verlauf der Thermolyse von **9** an Luft in einer Übersicht dargestellt.

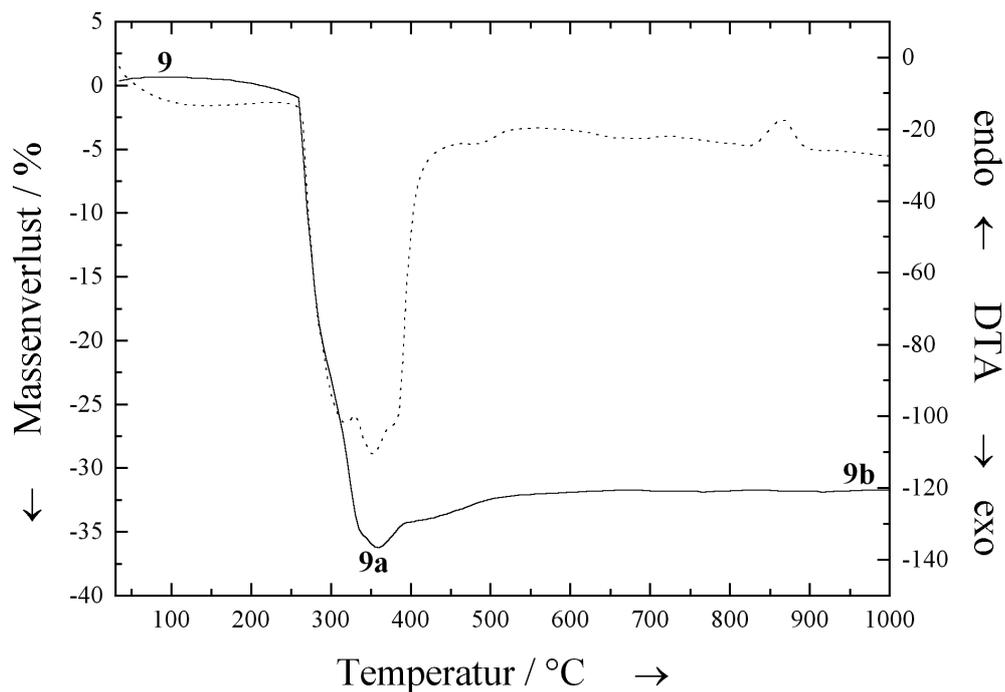
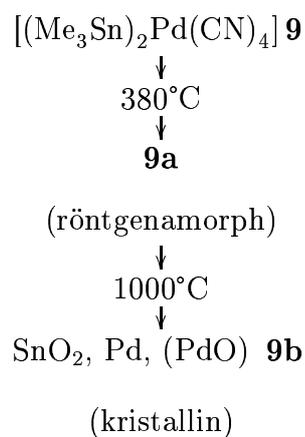


Abb. 5.10: Thermogravimetrie- und DTA-Kurve von **9**. Bis 380°C erfolgt ein Massenverlust von 36.2%, anschließend erfolgt eine Massenzunahme von 4.5%. Am Ende liegen SnO_2 , elementares Palladium und Spuren von kristallinem PdO vor.



Schema 5.5: Übersicht der Zersetzungsstufen von **9** an Luft.

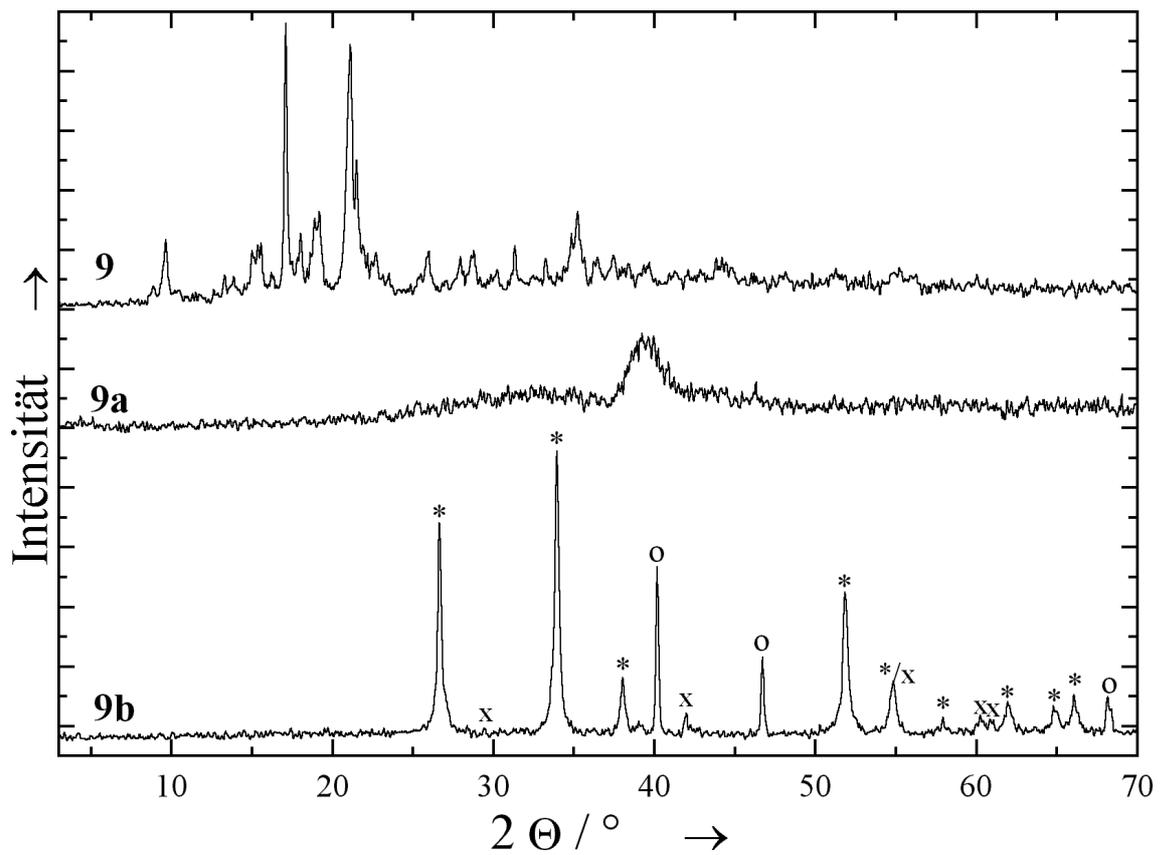


Abb. 5.11: Röntgenpulverdiffraktogramm von **9** und seinen Zersetzungsprodukten an Luft. Die markierten Punkte sind SnO₂ (*), elementarem Palladium (o) und PdO (x) zuzuordnen.

5.2.2 Thermolyse unter reduzierender/inerter Atmosphäre

Die Verbindung **9** zersetzt sich unter reduktiven/inerten Bedingungen in nur einer Stufe (Abb. 5.12). Es entsteht $\text{Pd}_{20}\text{Sn}_{13}$, welches neben elementarem Zinn und elementarem Palladium vorliegt. Die Darstellung von $\text{Pd}_{20}\text{Sn}_{13}$ erfolgt üblicherweise aus den Elementen oberhalb von 1000°C und anschließendes Abschrecken.¹⁰⁴ Unter der Annahme, dass nur Metalle vorliegen, ergibt sich aus dem Massenverlust ein Zinn-Gehalt von 45.7 At-%. Im Phasendiagramm (Abb. 5.13) ist für diese Zusammensetzung eine nicht näher benannte Phase eingezeichnet, die sich oberhalb von 900°C peritektisch zersetzt. In Abbildung 5.14 ist das Röntgenpulverdiffraktogramm von **9c** dargestellt.

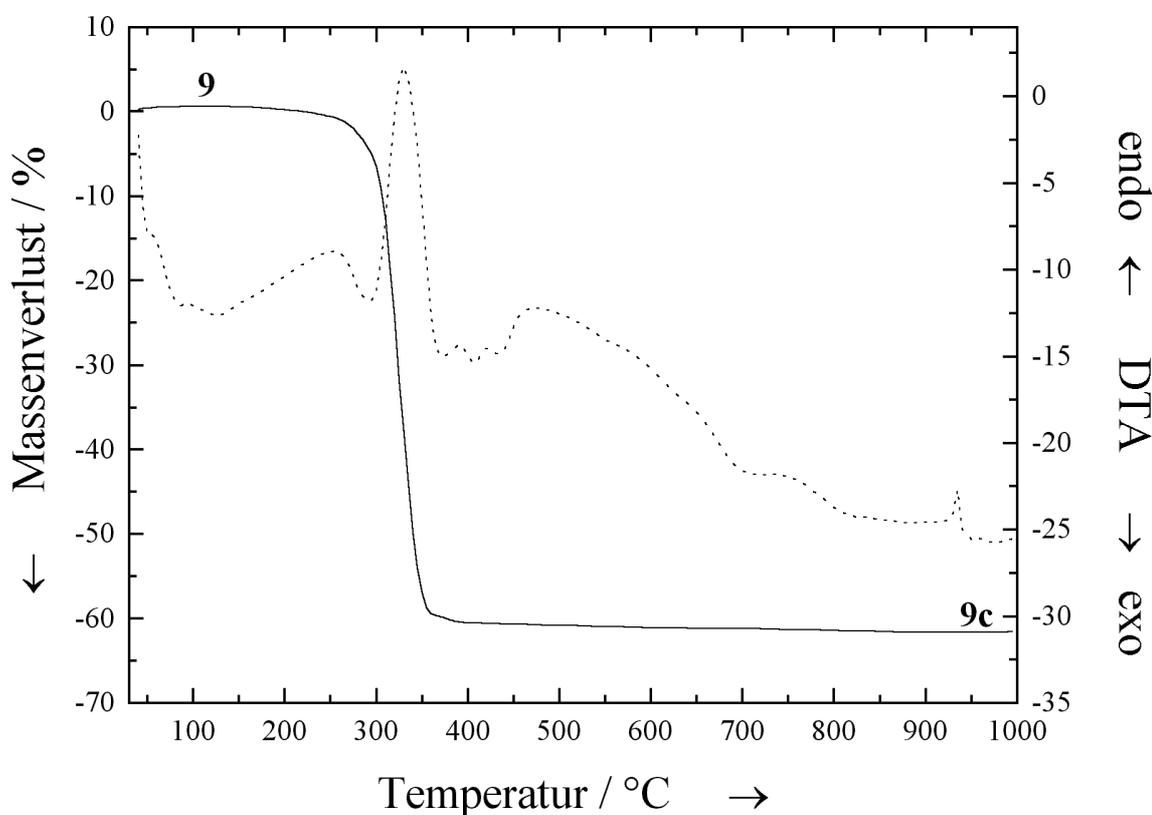


Abb. 5.12: Zersetzungskurve von **9** unter reduktiven/inerten Bedingungen.

5.2.3 Thermolyse der Reaktionsprodukte unter inversen Reaktionsbedingungen

Bei der Durchführung eines Temperaturprogrammes gemäß Kapitel 3.1.3, Abbildung 3.20 erhält man für die Thermolyse von **9b** unter reduzierender Atmosphäre PdSn_2 und elementares Zinn neben einer unbekannt Phase (**9d**). Unter der Annahme, dass die unbekannt Phase keinen Sauerstoff enthält, ergibt sich ein Massenverlust von 16.2%. Dieser stimmt mit dem gefundenen Massenverlust von 16.3%

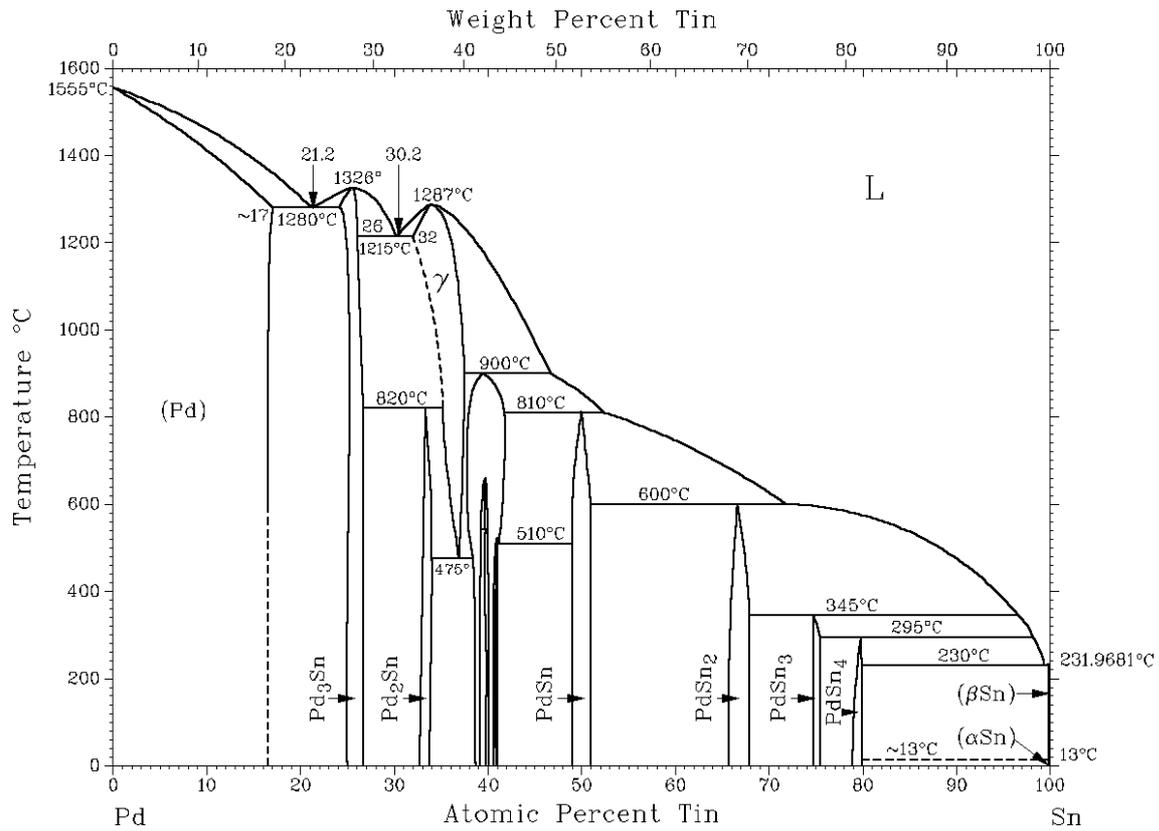


Abb. 5.13: Phasendiagramm von Palladium und Zinn.²⁸

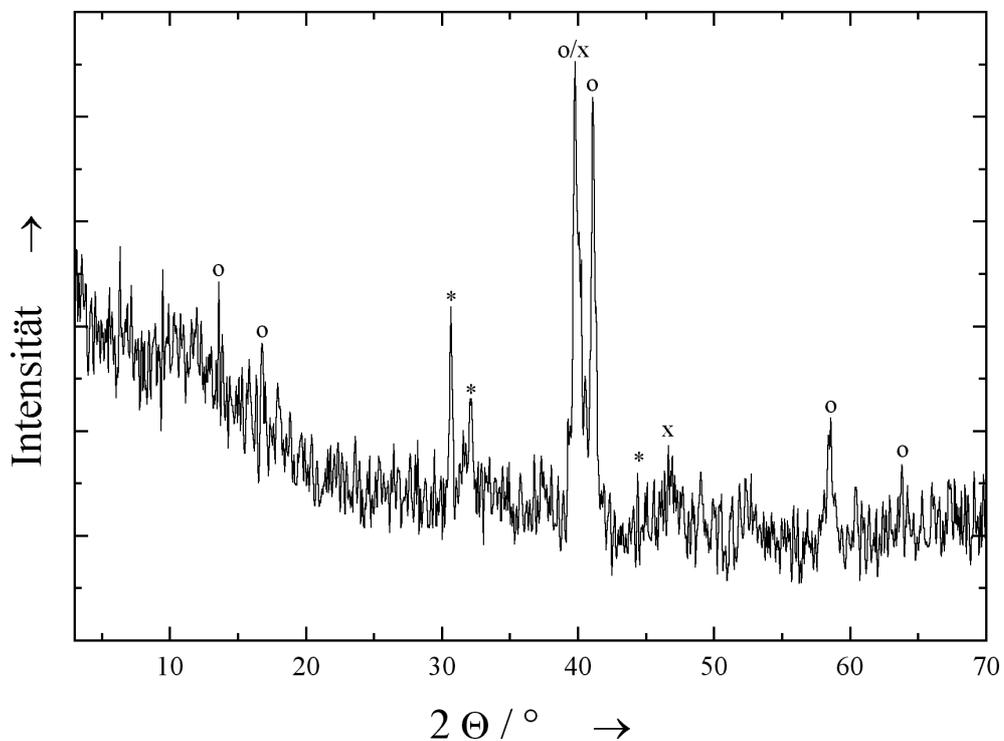


Abb. 5.14: Röntgenpulverdiffraktogramm von **9c**. Gekennzeichnet sind die Reflexe für elementares Zinn (*), $\text{Pd}_{20}\text{Sn}_{13}$ (o) und elementares Palladium (x).

gut überein.

Für die Thermolyse von **9c** unter oxidativer Atmosphäre wird SnO₂ und Pd₃Sn₂ neben Spuren von Sn₃O₄ gefunden (**9e**). Der gefundene Gesamtmassenverlust beträgt 60.5%. Dies stimmt mit dem berechneten Gesamtmassenverlust von 60.2% gut überein.

PdSn₂ und Pd₃Sn₂ können auch durch Zusammenschmelzen der Metalle unter Schutzgas bei 800°C-1200°C dargestellt werden.⁹⁶

Die Röntgenpulverdiffraktogramme von **9d** und **9e** sind in Abbildung 5.15 dargestellt.

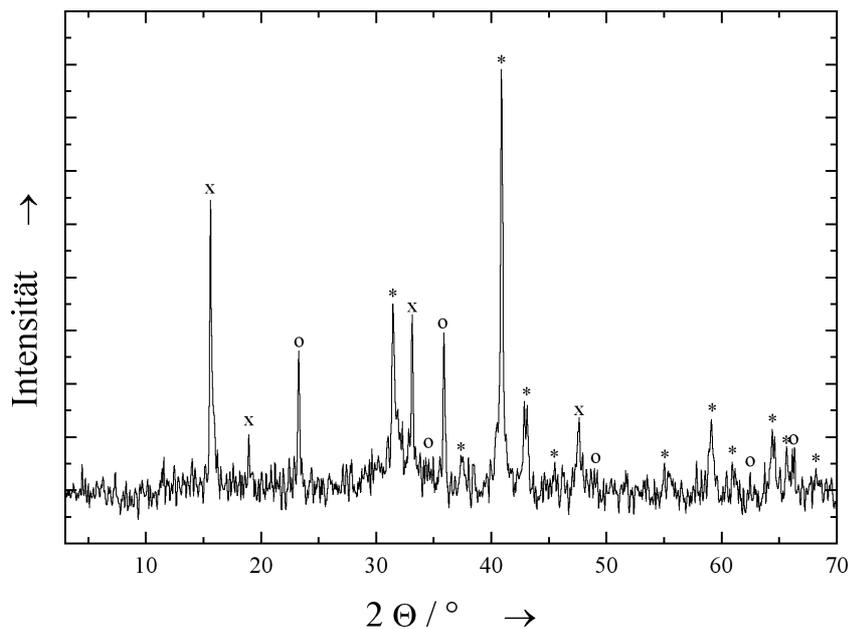
9	$\xrightarrow{ox.}$	1.74 SnO ₂ + 0.7 Pd	$\xrightarrow{red.}$	PdSn ₂ + Sn + unbek. Phase
gef.	-31.5%	+ 0.3 PdO	-16.3%	
ber.	-30.6%		-16.2%	(kompl. Sauerstoffverlust)

Schema 5.6: Massenverluste der Thermolyse von **9** unter oxidativer Atmosphäre gefolgt von reduzierender Atmosphäre. Angegeben sind jeweils die berechneten und gefundenen Massenverluste für die betreffenden Thermolyseschnitte.

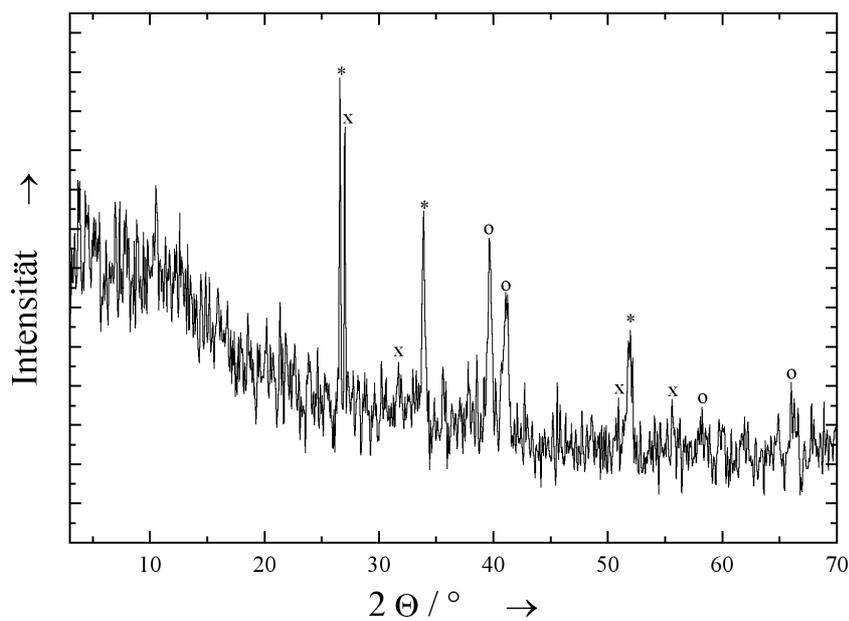
5.2.4 Zusammenfassung und Vergleich der Thermolyse an Luft und unter reduzierender/inertter Atmosphäre

Auch hier findet die Thermolyse von **9** sowohl unter oxidativer als auch unter reduzierender/inertter Atmosphäre erst oberhalb von 250°C statt. Es erfolgt unter reduzierender/inertter Atmosphäre ein größerer Verlust an Zinn als unter oxidativer Atmosphäre.

In Schema 5.7 sind die Reaktionsstufen von **9** unter oxidativer und reduzierender/inertter Atmosphäre nebeneinander gestellt. Die entsprechenden erwarteten und gefundenen Massenverluste sind in Schema 5.8 angeführt.

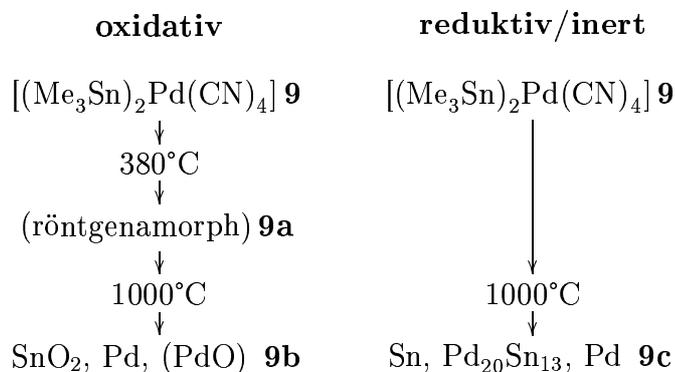


(a)



(b)

Abb. 5.15: Thermolyseprodukte des Koordinationspolymers **9** nach Durchführung der Thermolyse analog Kapitel 3.1.3, Abbildung 3.20. (a) Thermolyse zunächst unter oxidativen Bedingungen und anschließend unter reduktiven Bedingungen. Gekennzeichnet sind die Reflexe von PdSn_2 (*), elementarem Zinn (o) und der unbekannt Phase (x). (b) Thermolyse zunächst unter reduktiven und anschließend unter oxidativen Bedingungen. Gekennzeichnet sind die Reflexe von SnO_2 (*), Pd_3Sn_2 (o) und Sn_3O_4 (x).



Schema 5.7: Vergleich der Zersetzungsstufen von **9** unter oxidativen und reduktiven/inerten Bedingungen.

9	$\xrightarrow{ox.}$	1.74 SnO_2 + 0.7 Pd	$\xrightarrow{red.}$	PdSn_2 + Sn + unbek. Phase
gef.	-31.5%	+ 0.3 PdO	-16.3%	
ber.	-30.6%		-16.2%	(kompl. Sauerstoffverlust)
9	\xrightarrow{inert}	0.34 Sn + 0.2 Pd	$\xrightarrow{ox.}$	0.2 SnO_2 + 0.33 Pd_3Sn_2
gef.	-61.7%	+ 0.04 $\text{Pd}_{20}\text{Sn}_{13}$	+3.1%	(+ Sn_3O_4)
ber.	-61.2%		+2.6%	

Schema 5.8: Massenverluste der Thermolyse von **9** unter verschiedenen Atmosphären. Angegeben sind die für den jeweiligen Schritt berechneten und gefundenen Massenverluste. Die prozentualen Massenänderungen der zweiten Thermolyse beziehen sich auf die Massen der Produkte der ersten Thermolyse.

	C	H	N	Pd	Sn
9					
gefunden	21.9	3.4	10.4	19.0	43.8
ber. für $(\text{Me}_3\text{Sn})_2\text{Pd}(\text{CN})_4$	22.3	3.4	10.4	19.8	44.1
380°C 9a (oxidativ)					
gefunden	1.8	0.9	0.8	-	-
1000°C 9b (oxidativ)					
gefunden	0	0	0	29.4	53.9
ber. für $1.74 \text{ SnO}_2 + 0.7 \text{ Pd} + 0.3 \text{ PdO}$	0	0	0	28.5	55.3
1000°C 9c (reduktiv/inert)					
gefunden	0.2	0.4	0.1	51.7	47.7
ber. für $0.34 \text{ Sn} + 0.04 \text{ Pd}_{20}\text{Sn}_{13} + 0.2 \text{ Pd}$	0	0	0	51.0	49.0

Tab. 5.3: Elementaranalyse von **9** und seinen Zwischenstufen während der Zersetzung zu $\text{SnO}_2/\text{Pd}/\text{PdO}$ (Thermolyse unter oxidativer Atmosphäre) bzw. $\text{Sn}/\text{Pd}_{20}\text{Sn}_{13}/\text{Pd}$ (Thermolyse unter inerter/reduzierender Atmosphäre).

Startverbindung (Farbe)	Atmosphäre	Erste Zwischenstufe
$[(\text{Me}_3\text{Sn})_2\text{Pd}(\text{CN})_4]$ 9 (weiß)	oxidativ	(röntgenamorph) 9a (380°C; $\Delta m = -36.2\%$) (schwarz)
$[(\text{Me}_3\text{Sn})_2\text{Pd}(\text{CN})_4]$ 9 (weiß)	reduktiv/inert	
Startverbindung (Farbe)	Atmosphäre	Zweite Zwischenstufe
$[(\text{Me}_3\text{Sn})_2\text{Pd}(\text{CN})_4]$ 9 (weiß)	oxidativ	$1.74 \text{ SnO}_2 + 0.7 \text{ Pd} + 0.3 \text{ PdO}$ 9b (1000°C; $\Delta m = -32\%$) (schwarz)
$[(\text{Me}_3\text{Sn})_2\text{Pd}(\text{CN})_4]$ 9 (weiß)	reduktiv/inert	$0.34 \text{ Sn} + 0.04 \text{ Pd}_{20}\text{Sn}_{13} + 0.2 \text{ Pd}$ 9c (1000°C; $\Delta m = -61.2\%$) (schwarz)

Tab. 5.4: Zusammenstellung der Endprodukte der Thermolyse-Experimente von **9** bis **9c**. Die angegebenen Daten für den Massenverlust (Δm) geben den jeweiligen Verlust bezüglich der anfänglichen Probemasse bei $t = 0$ an ($m = 100\%$ / $\Delta m = 0\%$). Alle Experimente wurden mit einer Heizrate von 10 K min^{-1} durchgeführt.

5.3 Bis-(trimethylzinn)-tetracyanoplatinat(II) $[(\text{Me}_3\text{Sn})_2\text{Pt}(\text{CN})_4]$

Auch das Koordinationspolymer $[(\text{Me}_3\text{Sn})_2\text{Pt}(\text{CN})_4]$ (**10**) wurde erstmals von Uson²⁷ dargestellt. Die Verbindung **10** sollte isostrukturell zu **8** sein. Im Röntgenpulverdiffraktogramm (Abb. 5.16) ist die Ähnlichkeit jedoch keineswegs gegeben: Die Verbindung **8** enthält mehr Reflexe und die Verbindung **10** besitzt eine größere Kristallinität. Die Reflexe des Koordinationspolymers **10** konnten orthorombisch indiziert werden.¹⁰⁰

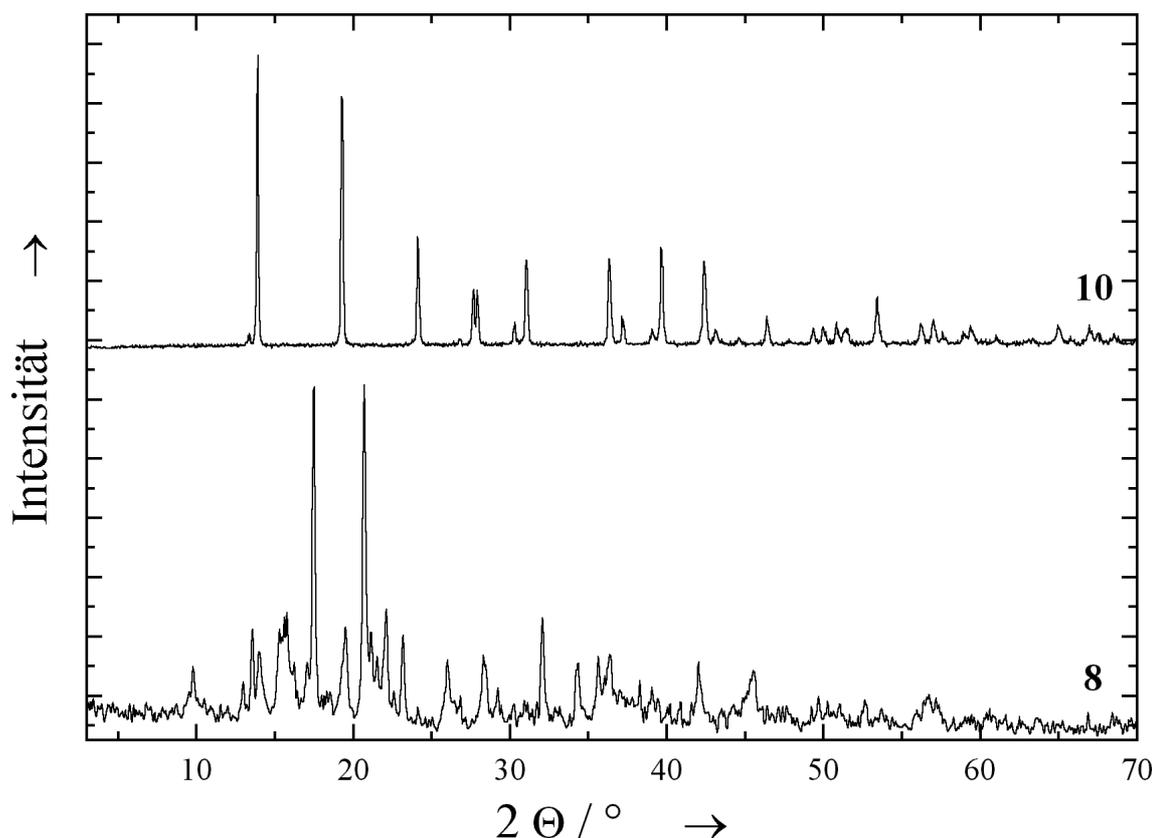


Abb. 5.16: Vergleich der Röntgenpulverdiffraktogramme von **8** und **10**. Das Polymer **10** besitzt eine deutlich größere Kristallinität und es gibt bei **8** deutlich mehr Reflexe.

5.3.1 Thermolyse an Luft

Die Verbindung **10** zersetzt sich an Luft in einem Schritt von 93.1% (Abb. 5.17). Es entsteht SnO_2 , Pt_3O_4 , PtSn und eine noch unbekannt Phase (Abb. 5.18). Der enorm große Massenverlust weist auf die Bildung von leicht flüchtigen Platincyanden hin. Da auch Platin den Reaktionstiegel verlassen hat, kann die stöchiometrische Zusammensetzung des Produktes nicht berechnet werden. Die klassische Darstellung von Pt_3O_4 erfolgt aus einer Schmelze von $\text{Na}_2[\text{PtCl}_6]$ und Na_2CO_3 , die mit Wasser,

verdünnter Salpetersäure und Königswasser ausgewaschen und bei 110°C getrocknet wird.¹⁰⁵

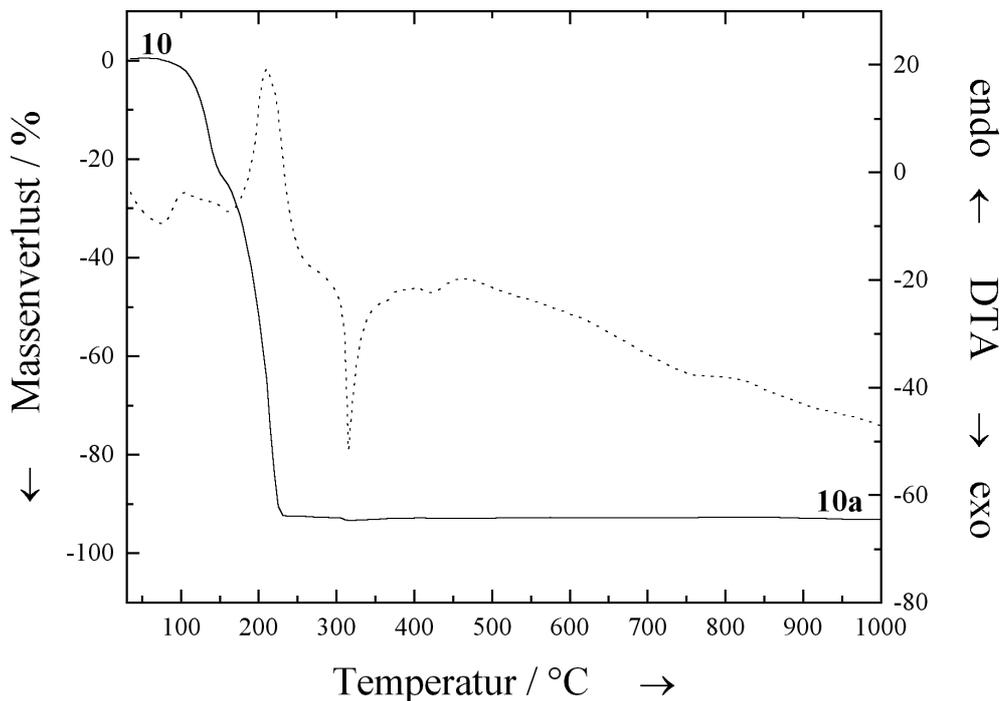


Abb. 5.17: Thermolysekurve von **10** an Luft. Die Zersetzung findet in einem Schritt unterhalb von 150°C statt.

Im REM sind nadelförmige Zusammenballungen zu erkennen, in denen mehr Zinn als in den anderen Bereichen auftritt, wie die EDX-Spektren zeigen (Abb. 5.19).

5.3.2 Thermolyse unter reduzierender/inertter Atmosphäre

Die Verbindung **10** zersetzt sich auch unter reduktiven/inerten Bedingungen in nur einer Stufe von 95,8% der Masse (Abb. 5.20). Es entsteht PtSn_4 und elementares Zinn. Auch hier kann aufgrund des höheren Massenverlustes keine Aussage über die stöchiometrische Zusammensetzung der Phasen getroffen werden. Anhand des Phasendiagrammes (Abb. 5.21) kann aufgrund des alleinigen Auftretens von PtSn_4 als intermetallische Phase auf einen Gehalt von weniger als 5 At.-% Platin geschlossen werden. Das Röntgenpulverdiffraktogramm ist in Abbildung 5.22 dargestellt.

PtSn_4 kann auch durch Zusammenschmelzen der Metalle unter Schutzgasatmosphäre dargestellt werden.¹⁰⁶

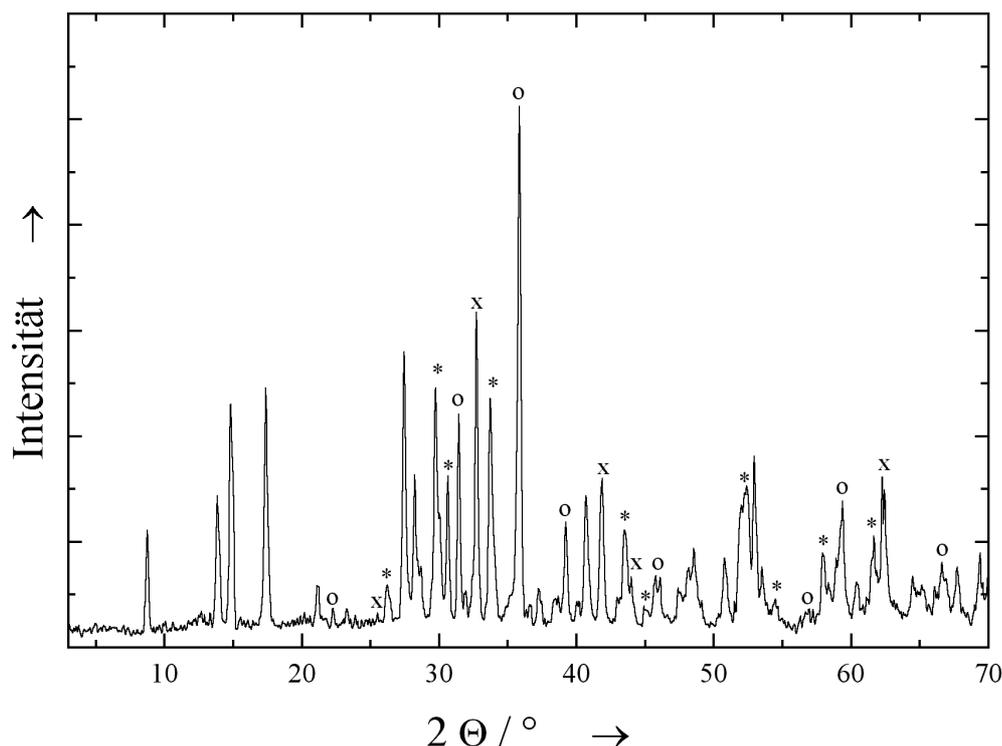


Abb. 5.18: Röntgenpulverdiffraktogramm von **10a**. Die markierten Reflexe sind SnO_2 (*), Pt_3O_4 (o) und PtSn (x) zuzuordnen. Die nicht markierten Reflexe sind keiner bekannten Phase zuzuordnen.

5.3.3 Thermolyse der Reaktionsprodukte unter inversen Bedingungen

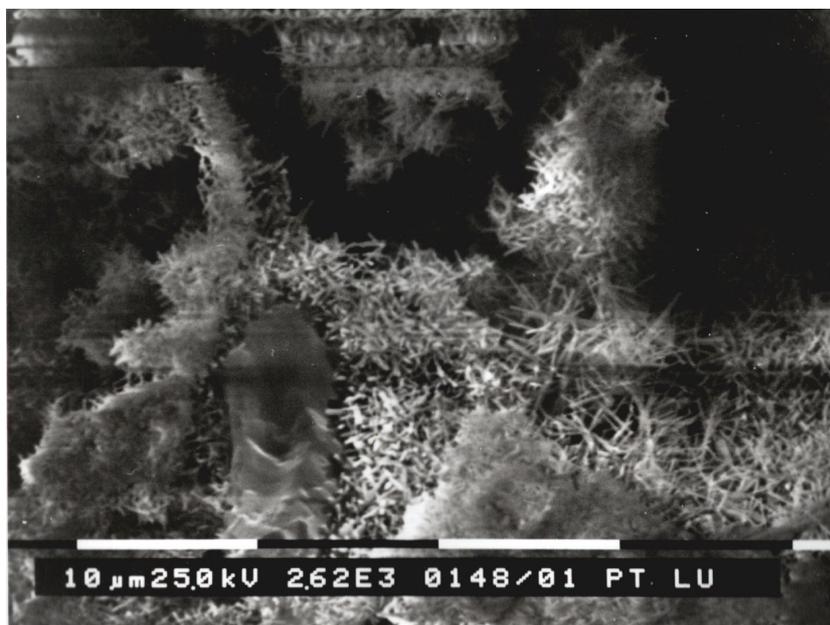
Wird mit dem Koordinationspolymer **10** ein Temperaturprogramm analog Kapitel 3.1.3, Abbildung 3.20 durchgeführt, so erhält man unter oxidativer Atmosphäre gefolgt von reduzierender Atmosphäre die Endprodukte PtSn_4 und elementares Zinn (**10c**). Hier wird für die Reduktion der Produkte **10a** ein Massenverlust von 17.7% gefunden.

Bei der Thermolyse unter inerter Atmosphäre gefolgt von oxidativer Atmosphäre erhält man als Endprodukt SnO_2 sowie Spuren von elementarem Zinn (**10d**). Platin wird hier nicht mehr gefunden. Der Gesamtmassenverlust beträgt 96.3%.

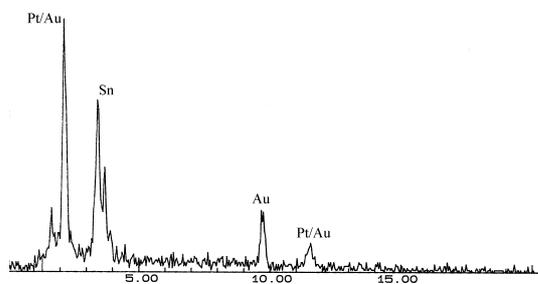
Die Röntgenpulverdiffraktogramme von **10c** und **10d** sind in Abbildung 5.23 dargestellt.

5.3.4 Zusammenfassung und Vergleich der Thermolyse an Luft und unter reduzierender/inerter Atmosphäre

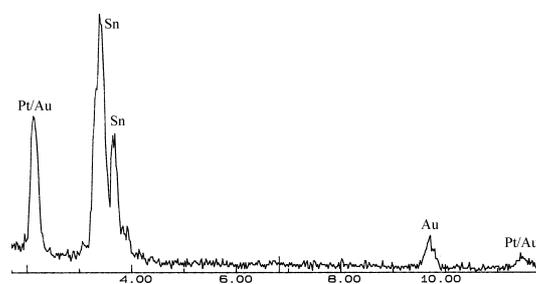
Sowohl unter oxidativer als auch unter reduzierender/inerter Atmosphäre findet die Thermolyse von **10** bereits ab 100°C statt. Der Kurvenverlauf ist sehr ähnlich und in beiden Fällen beträgt der Massenverlust über 90%, woraus zu schließen ist, dass



(a)



(b)



(c)

Abb. 5.19: REM-Aufnahme und EDX-Spektren des Thermolyseproduktes von **10** an Luft. (a) REM-Aufnahme des nadelförmigen Bereiches der Thermolyse. (b) EDX-Spektrum der gesamten Probe des Thermolyseproduktes. (c) EDX-Spektrum des nadelförmigen Bereiches.

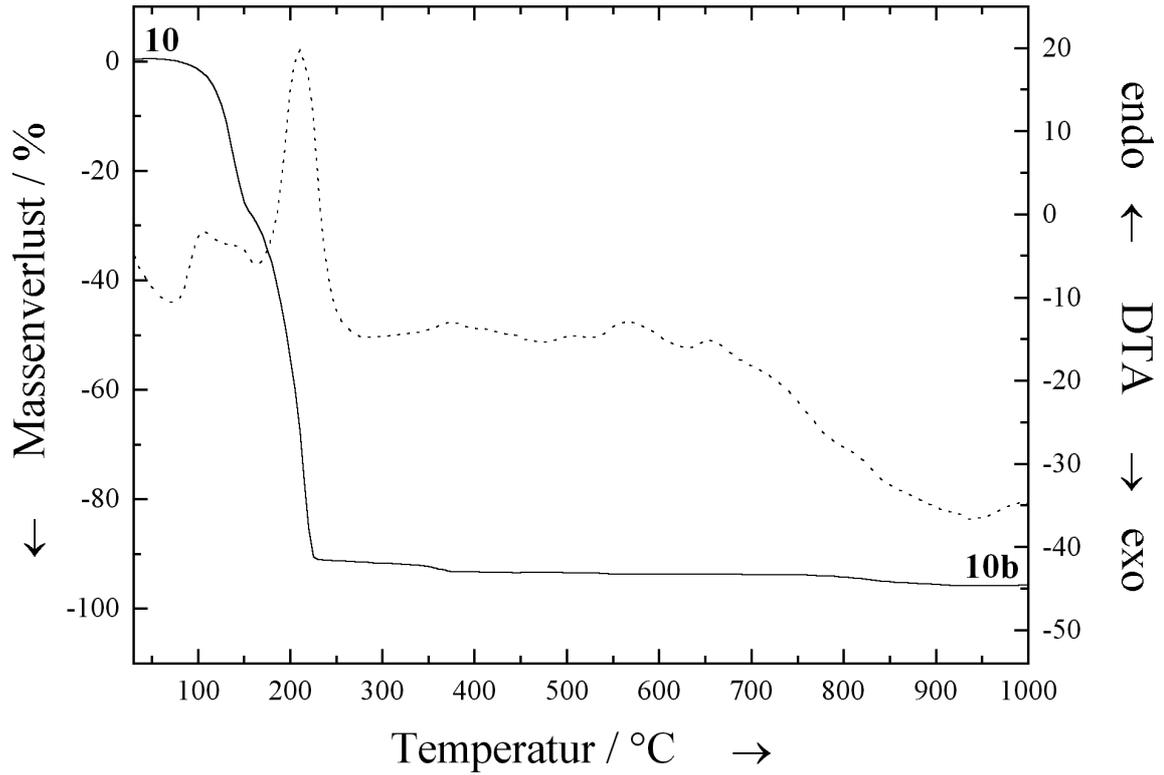


Abb. 5.20: Zersetzungskurve von **10** unter reduktiven/inerten Bedingungen.

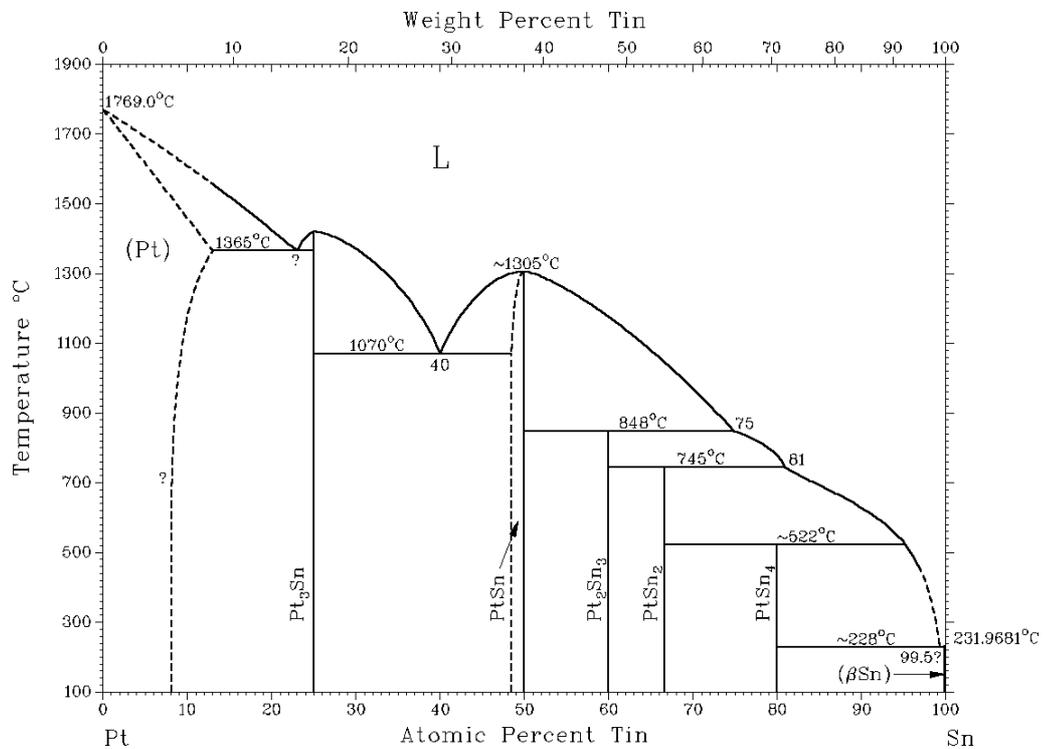


Abb. 5.21: Phasendiagramm von Platin und Zinn.²⁸

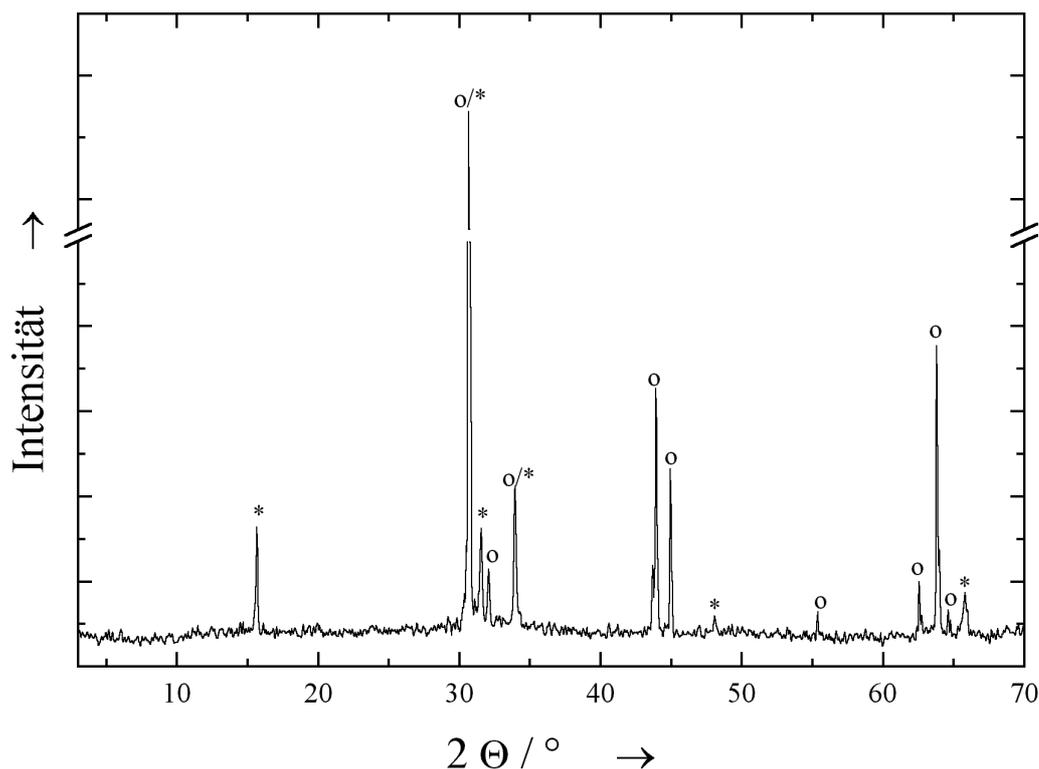
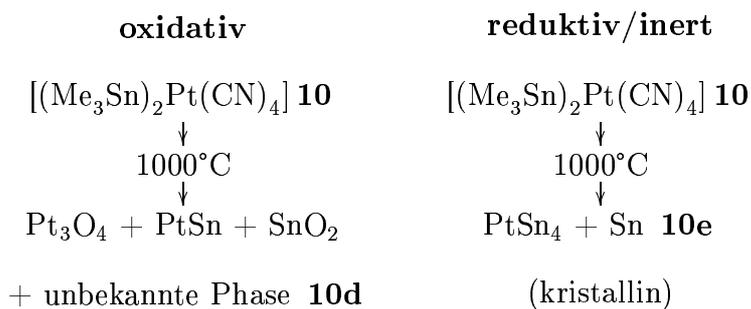


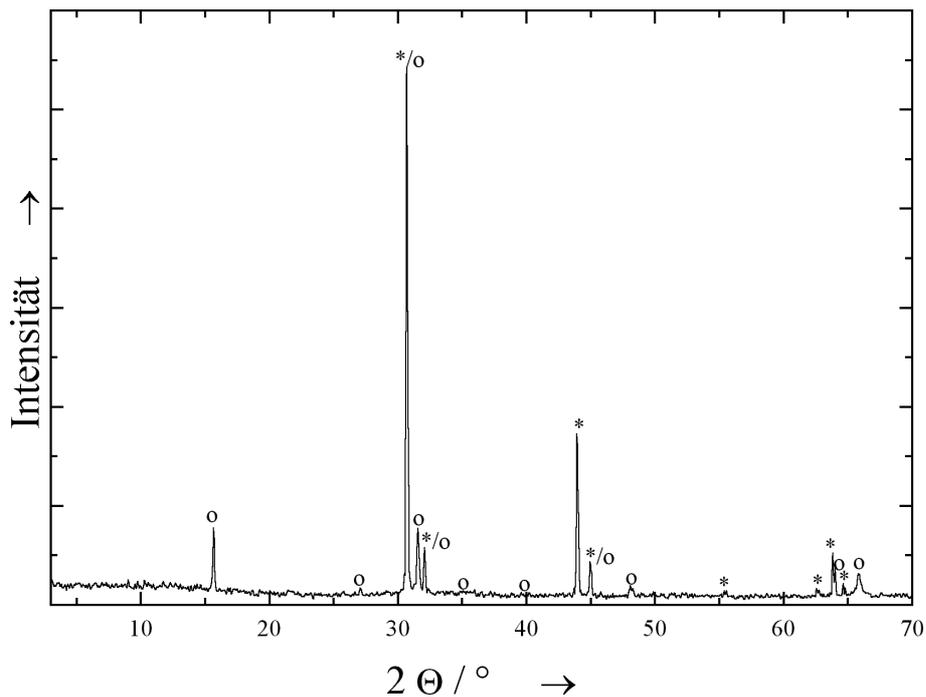
Abb. 5.22: Röntgenpulverdiffraktogramm von **10b**. Gekennzeichnet sind die Reflexe für PtSn_4 (*) und Sn (o).

sich offensichtlich in beiden Fällen flüchtige Cyanide bilden: anders lässt sich dieser (reproduzierbar) hohe Massenverlust nicht erklären.

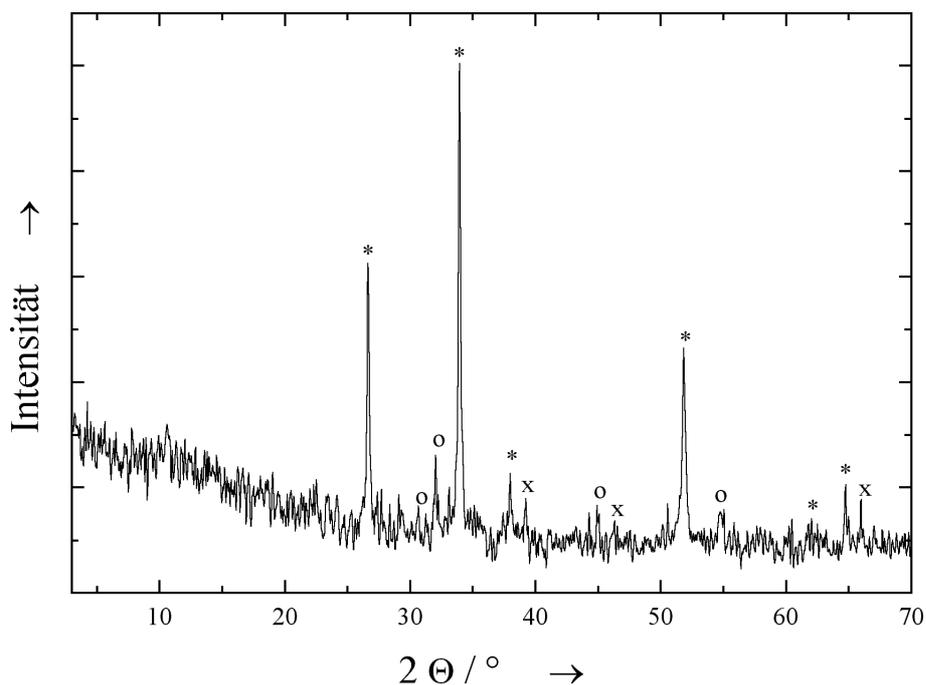
In Schema 5.9 sind die Reaktionsstufen von **10** unter oxidativer und reduzierender/inertter Atmosphäre nebeneinander gestellt. Die entsprechenden erwarteten und gefundenen Massenverluste sind in Schema 5.10 angeführt.



Schema 5.9: Vergleich der Zersetzungsstufen von **10** unter oxidativen und reduktiven/inerten Bedingungen.

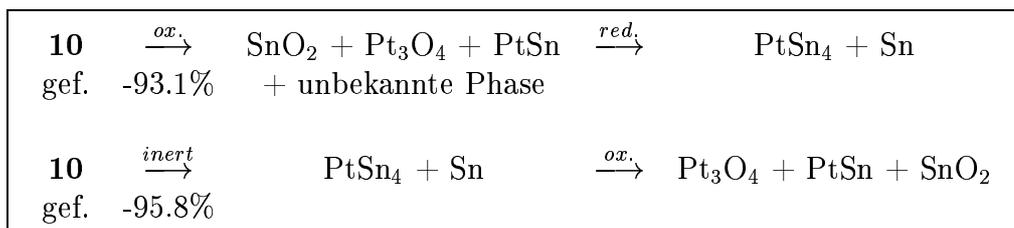


(a)



(b)

Abb. 5.23: Thermolyseprodukte des Koordinationspolymers **10** nach Durchführung der Thermolyse analog Kapitel 3.1.3, Abbildung 3.20. (a) Thermolyse zunächst unter oxidativen Bedingungen und anschließend unter reduktiven Bedingungen. Gekennzeichnet sind die Reflexe von PtSn_4 (o) und elementarem Zinn (*). (b) Thermolyse zunächst unter reduktiven und anschließend unter oxidativen Bedingungen. Gekennzeichnet sind die Reflexe von SnO_2 (*), Pt_3O_4 (o) und PtSn (x).



Schema 5.10: Ergebnisse der Thermolyse von **10** an Luft und anschl. Thermolyse unter H_2/N_2 . Angegeben sind die für den jeweiligen Schritt gefundenen Massenverluste.

	C	H	N	Pt	Sn
10					
gefunden	23.6	4.6	6.9	28.3	35.1
ber. für $[(\text{Me}_3\text{Sn})_2\text{Pt}(\text{CN})_4]$	19.2	2.9	8.9	31.1	37.9

Tab. 5.5: Elementaranalyse von **10**. Auf eine Elementaranalyse der Thermolyseprodukte wurde aufgrund der geringen Probenmengen verzichtet.

Startverbindung (Farbe)	Atmosphäre	Erste Zwischenstufe
$[(\text{Me}_3\text{Sn})_2\text{Pt}(\text{CN})_4]$ 10 (weiß)	oxidativ	$\text{SnO}_2 + \text{PtSn} + \text{Pt}_3\text{O}_4$ 10a + unbekannte Phase (1000°C; $\Delta m = -93.1\%$) (schwarz)
$[(\text{Me}_3\text{Sn})_2\text{Pt}(\text{CN})_4]$ 10 (weiß)	reduktiv/inert	$\text{PtSn}_4 + \text{Sn}$ 10b (1000°C; $\Delta m = -95.8\%$) (schwarz)

Tab. 5.6: Zusammenstellung der Endprodukte der Thermolyse-Experimente von **10** bis **10b**. Die angegebenen Daten für den Massenverlust (Δm) geben den jeweiligen Verlust bezüglich der anfänglichen Probenmasse bei $t = 0$ an ($m = 100\%$ / $\Delta m = 0\%$). Alle Experimente wurden mit einer Heizrate von 10 K min^{-1} durchgeführt.

6 Die Koordinationspolymere $[(\text{Et}_3\text{Sn})\text{Au}(\text{CN})_2]$ und $[(\text{Me}_3\text{Sn})_4\text{Mo}(\text{CN})_8]$

6.1 (Triethylzinn)-tetracyanoaurat(I) $[(\text{Et}_3\text{Sn})\text{Au}(\text{CN})_2]$

Das Koordinationspolymer $[(\text{Et}_3\text{Sn})\text{Au}(\text{CN})_2]$ (**11**) wurde erstmals von Uson²⁷ dargestellt. Das Röntgenpulverdiffraktogramm von **11** ist in Abbildung 6.1 dargestellt.

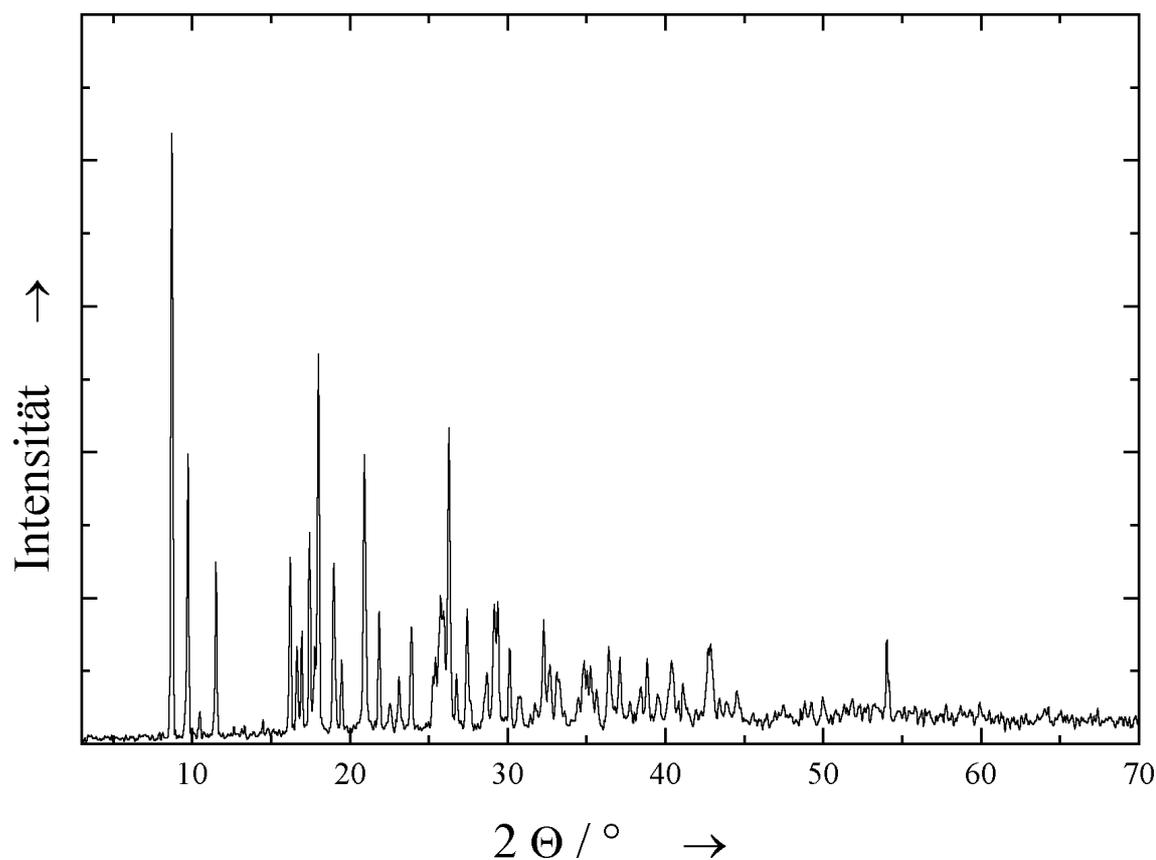


Abb. 6.1: Röntgenpulverdiffraktogramm von **11**.

6.1.1 Thermolyse an Luft

Die Thermolyse von **11** erfolgt an Luft in fünf Schritten, die jedoch nicht weiter untersucht wurden (Abb. 6.2). Es entstehen elementares Gold und SnO_2 . Das Röntgenpulverdiffraktogramm des Produktes ist in Abbildung 6.3 dargestellt.

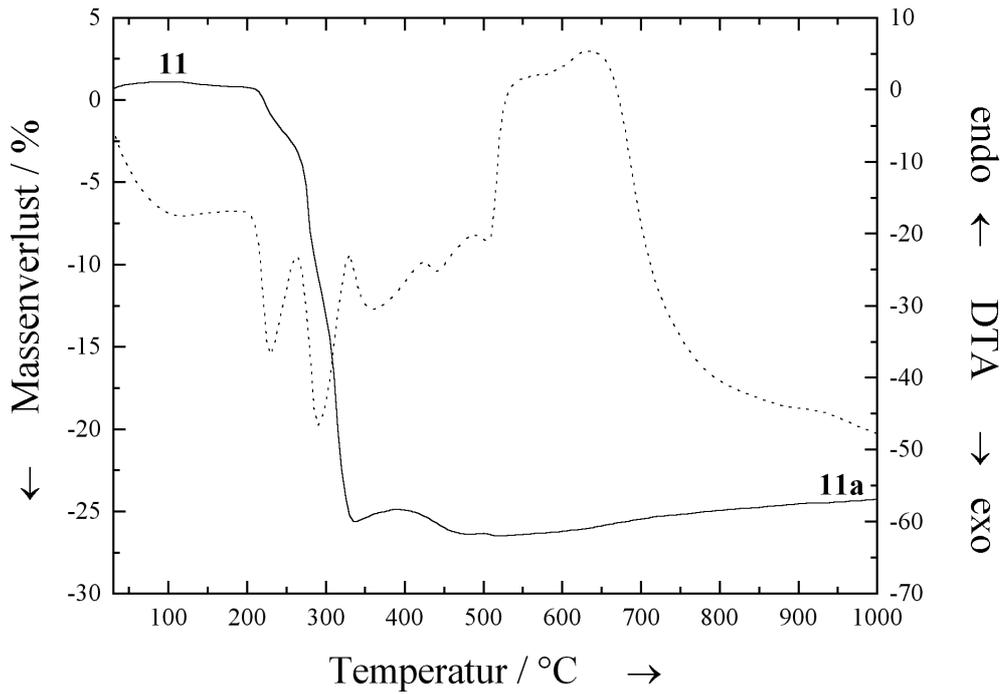


Abb. 6.2: TG-DTA-Kurve von **11** an Luft. Die Thermolyse erfolgt erst oberhalb von 200°C in einem Schritt.

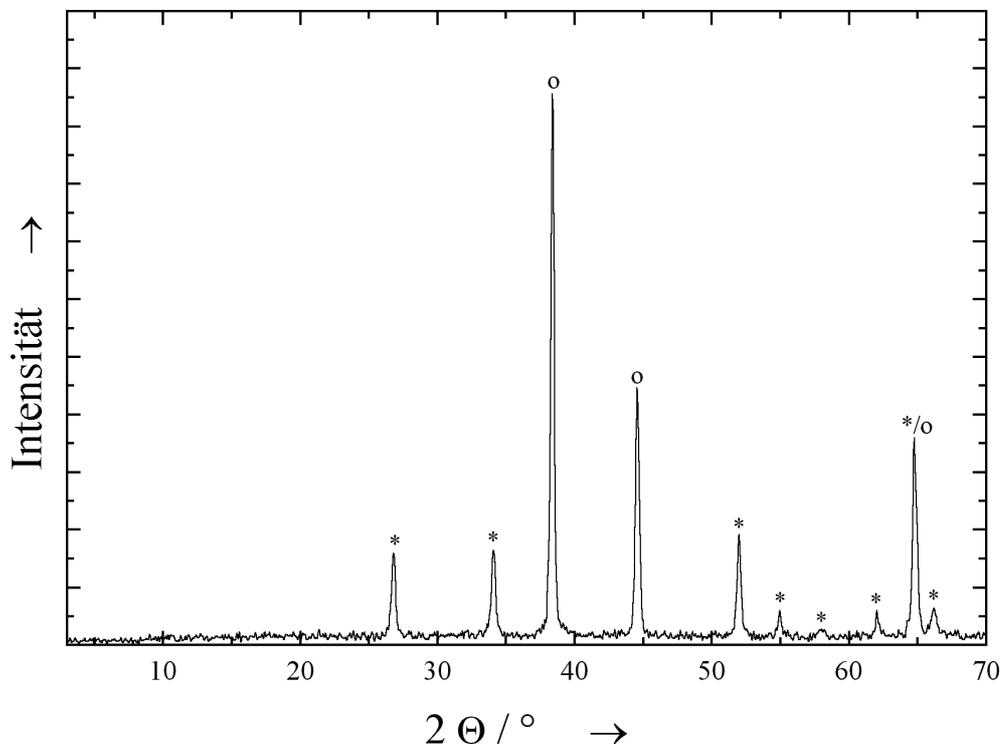


Abb. 6.3: Röntgenpulverdiffraktogramm von **11a**. Die markierten Reflexe sind SnO_2 (*) und Au (o) zuzuordnen.

6.1.2 Thermolyse unter reduzierender/inerter Atmosphäre

Auch unter reduktiven/inerten Bedingungen erfolgt die Thermolyse der Verbindung **11** in nur einer Stufe (Abb. 6.4). Die Thermolyse setzt hier jedoch erst oberhalb von 250°C ein. Es entsteht Au_5Sn und $AuSn$ (**11b**). In Abbildung 6.5 ist das Röntgenpulverdiffraktogramm von **11b** dargestellt. Das Phasendiagramm für Gold/Zinn ist in Abbildung 6.6 dargestellt; in diesem ist die Phase der Zusammensetzung Au_5Sn jedoch noch nicht verzeichnet. Diese Phase kann durch intermetallische Diffusion von dünnen Gold- und Zinn-Filmen mit einem Gehalt von 3-13% Zinn bei Raumtemperatur erhalten werden.¹⁰⁷ Der Vorgang dauert mehrere Monate. Auch die Phase $AuSn$ kann auf diesem Wege dargestellt werden, wenn ein Zinn-Gehalt von 32-37% eingesetzt wird. Es erfolgt hier nach einigen Monaten eine weitere Umsetzung zu Au_5Sn und elementarem Zinn.¹⁰⁷

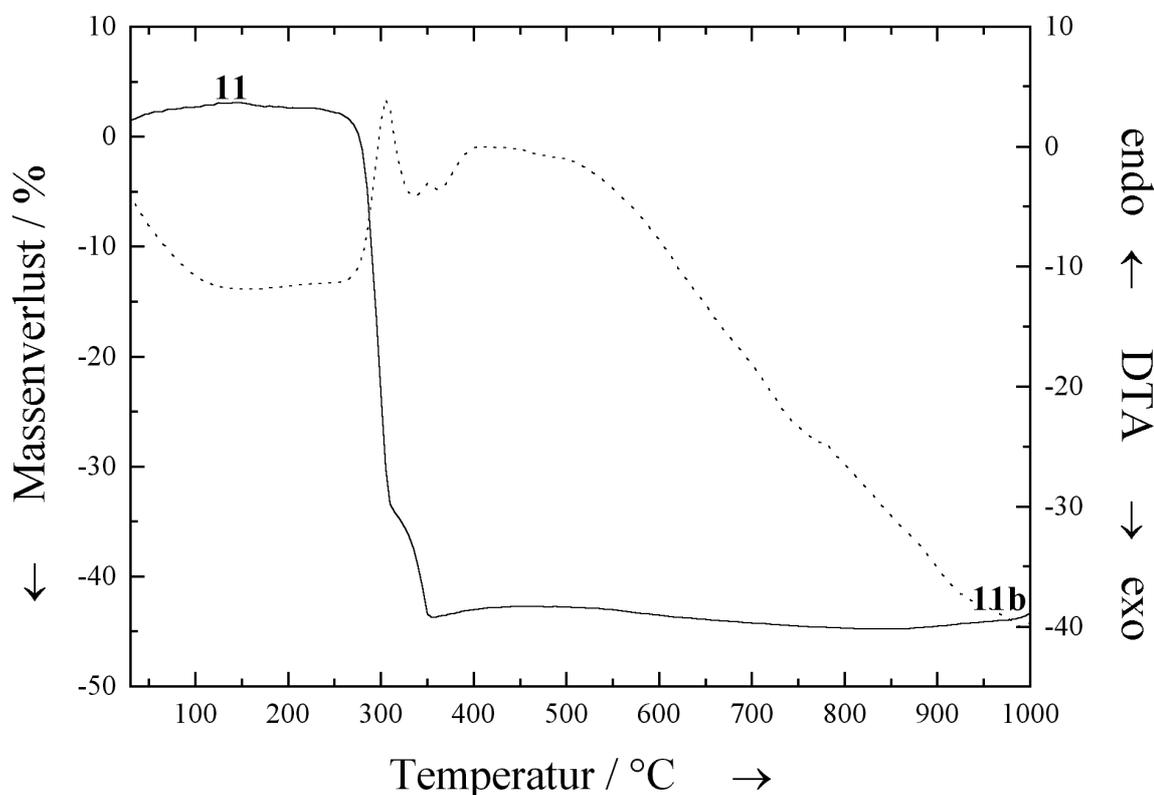


Abb. 6.4: Zersetzungskurve von **11** unter reduktiven/inerten Bedingungen.

6.1.3 Thermolyse der Reaktionsprodukte unter inversen Reaktionsbedingungen

Wird mit dem Koordinationspolymer **11** ein Temperaturprogramm wie in Kapitel 3.1.3, Abbildung 3.20 beschrieben durchgeführt, so erhält man bei der Reduktion des Au/SnO_2 auch hier Au_5Sn und $AuSn$ (**11c**). Die gefundenen Massenverluste von 29.7% unter oxidativen und 6.9% unter reduktiven Bedingungen stimmen gut mit

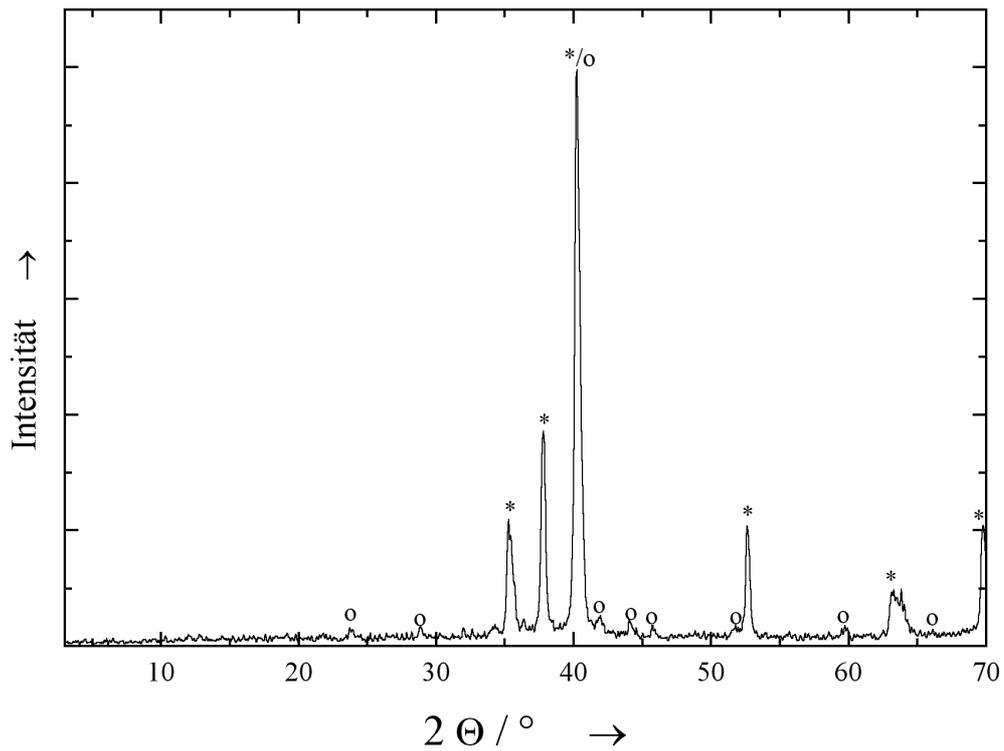


Abb. 6.5: Röntgenpulverdiffraktogramm von 11b. Gekennzeichnet sind die Reflexe für Au_5Sn (*) und $AuSn$ (o).

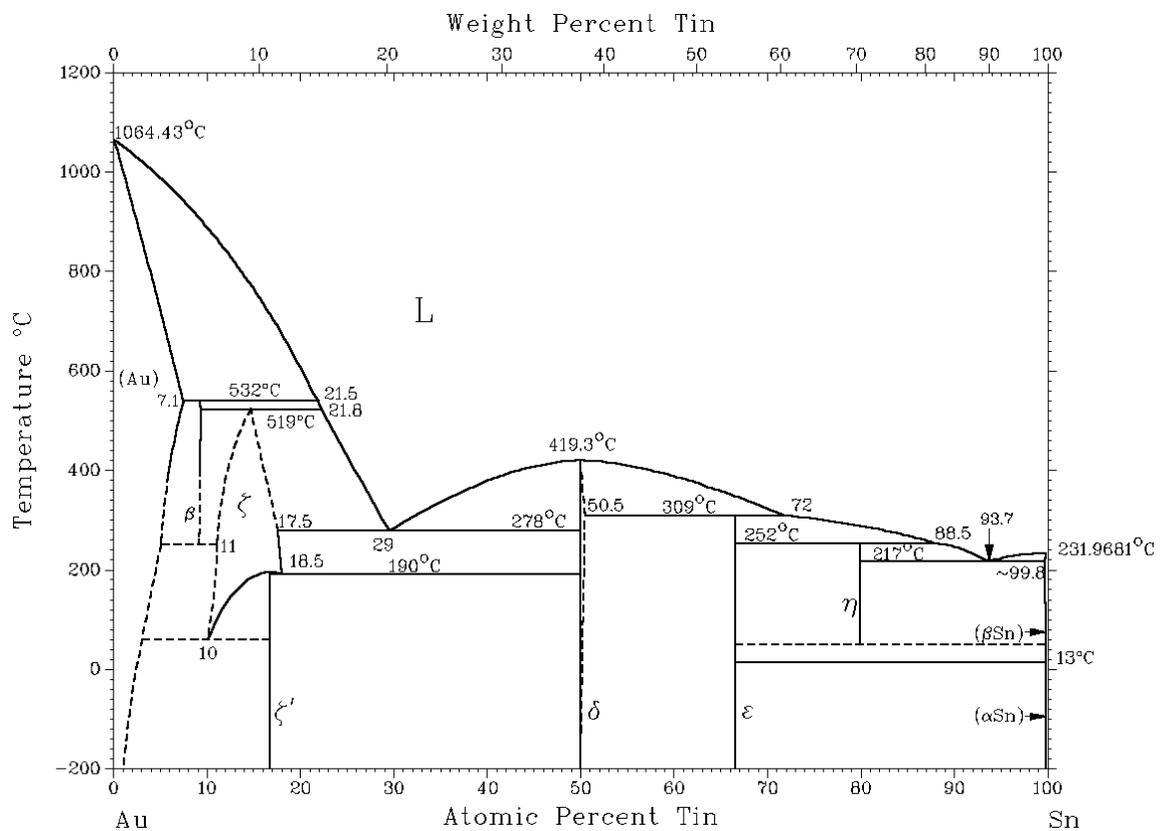


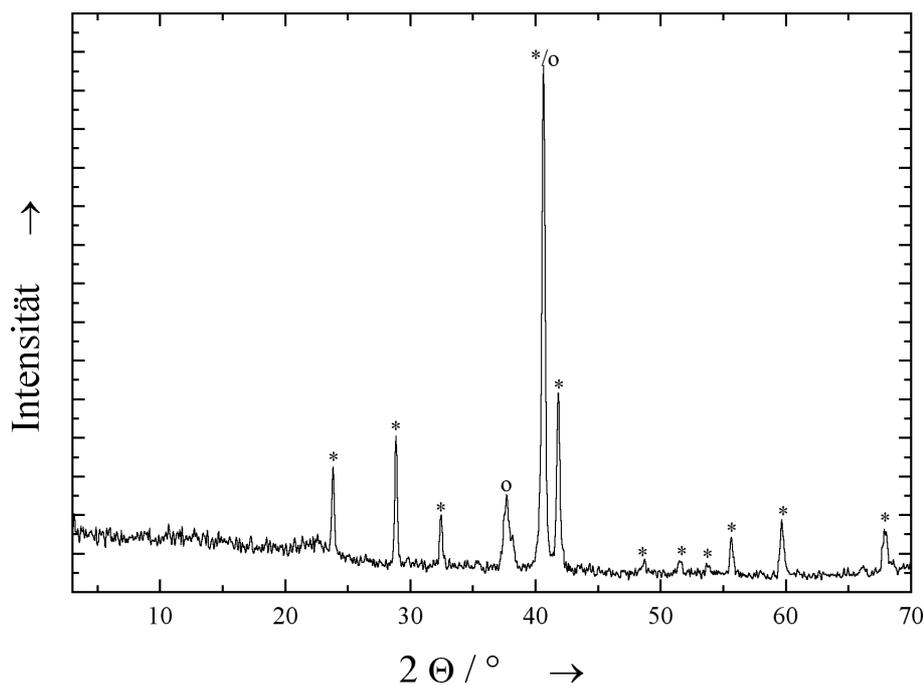
Abb. 6.6: Phasendiagramm von Gold und Zinn.²⁸

den berechneten Werten von 29.6% unter oxidativen und 7.6% unter reduktiven Bedingungen überein. Eine Übersicht ist in Schema 6.1 gegeben.

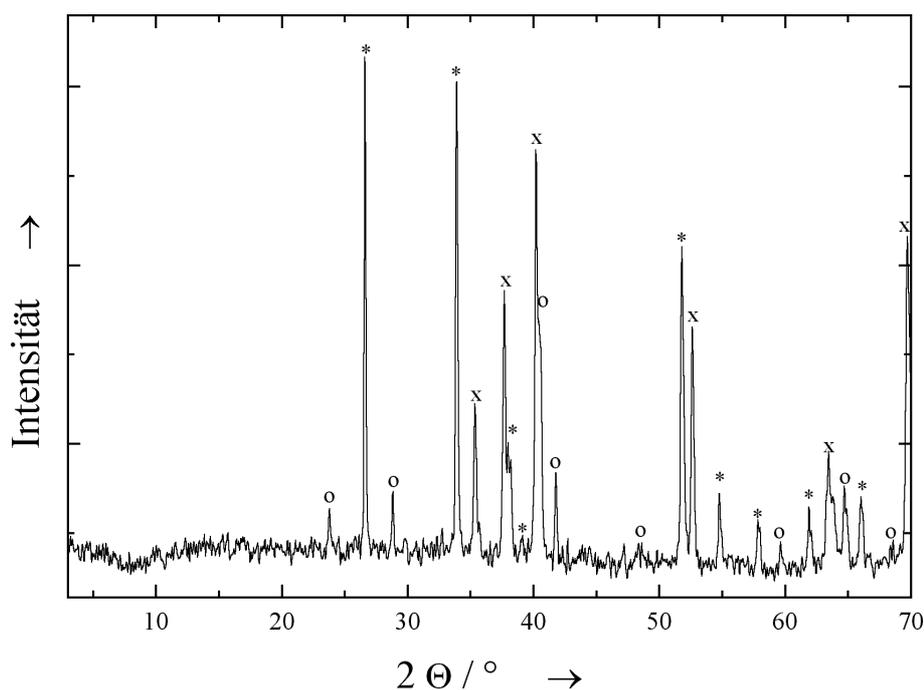
11	$\xrightarrow{ox.}$	Au + 0.62 SnO ₂	$\xrightarrow{red.}$	0.1 Au ₅ Sn + 0.5 AuSn
gef.		-29.65%		-6.9%
ber.		-29.64%		-7.6%

Schema 6.1: Massenverluste der Thermolyse von **11** unter oxidativer Atmosphäre gefolgt von reduzierender Atmosphäre. Angegeben sind jeweils die berechneten und gefundenen Massenverluste für die jeweiligen Thermolyseschritte.

Bei der Thermolyse unter reduktiven/inerten Bedingungen und nachfolgender oxidativer Thermolyse wird SnO₂, AuSn und Au₅Sn erhalten (**11d**). Der gefundene Gesamtmassenverlust von 40.1% korreliert gut mit dem berechneten Gesamtmassenverlust von 41.0%. Die Röntgenpulverdiffraktogramme von **11c** und **11d** sind in Abbildung 6.7 dargestellt.



(a)



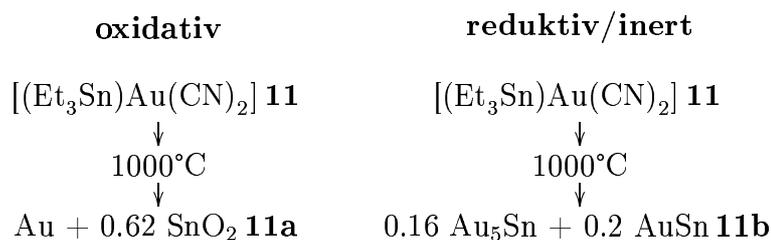
(b)

Abb. 6.7: Thermolyseprodukte des Koordinationspolymers **11** nach Durchführung der Thermolyse analog Kapitel 3.1.3, Abbildung 3.20. (a) Thermolyse zunächst unter oxidativen Bedingungen und anschließend unter reduktiven Bedingungen. Gekennzeichnet sind die Reflexe von $AuSn$ (*) und Au_5Sn (o). (b) Thermolyse zunächst unter reduktiven und anschließend unter oxidativen Bedingungen. Gekennzeichnet sind die Reflexe von SnO_2 (*), $AuSn$ (o) und Au_5Sn (x).

6.1.4 Zusammenfassung und Vergleich der Thermolyse an Luft und unter reduzierender/inerter Atmosphäre

Sowohl unter oxidativer als auch unter reduzierender/inerter Atmosphäre findet die Thermolyse von **11** erst oberhalb von 200°C statt, wobei das Koordinationspolymer **11** unter reduzierender/inerter Atmosphäre nochmals stabiler ist. Hier erfolgt die Thermolyse erst oberhalb von 250°C.

In Schema 6.2 sind die Reaktionsstufen von **11** unter oxidativer und reduzierender/inerter Atmosphäre nebeneinander gestellt. Die entsprechenden erwarteten und gefundenen Massenverluste sind in Schema 6.3 angeführt.



Schema 6.2: Vergleich der Zersetzungsstufen von **11** unter oxidativen und reduktiven/inerten Bedingungen.

11	$\xrightarrow{ox.}$	Au + 0.62 SnO ₂	$\xrightarrow{red.}$	0.1 Au ₅ Sn + 0.5 AuSn
gef.	-29.7%		-6.9%	
ber.	-29.6%		-7.6%	
11	\xrightarrow{inert}	0.16 Au ₅ Sn + 0.2 AuSn	$\xrightarrow{ox.}$	0.12 SnO ₂ + 0.19 Au ₅ Sn + 0.05 AuSn
gef.	-43.0%		+5.1%	
ber.	-41.9%		+3.7%	

Schema 6.3: Ergebnisse der Thermolyse von **11** unter verschiedenen Bedingungen. Angegeben sind die für den jeweiligen Schritt berechneten und gefundenen Massenverluste. Die prozentualen Massenänderungen der zweiten Thermolyse beziehen sich auf die Massen der Produkte der ersten Thermolyse.

	C	H	N	Au	Sn
11					
gefunden	20.1	3.3	6.1	40.2	24.4
ber. für $[(\text{Et}_3\text{Sn})\text{Au}(\text{CN})_2]$	21.1	3.3	6.16	43.3	26.1
1000°C 11a (oxidativ)					
gefunden	0	0	0	58.9	23.1
ber. für $\text{Au} + 0.62 \text{SnO}_2$	0	0	0	67.8	25.3
1000°C 11b (reduktiv/inert)					
gefunden	1.3	0.1	0.2	73.1	10.5
ber. für $0.16 \text{Au}_5\text{Sn} + 0.2 \text{AuSn}$	0	0	0	82.2	17.8

Tab. 6.1: Elementaranalyse von **11** und seinen Thermolyseprodukten Au/SnO_2 (Thermolyse unter oxidativer Atmosphäre) bzw. $\text{Au}_5\text{Sn}/\text{AuSn}$ (Thermolyse unter inerte/reduzierender Atmosphäre).

Startverbindung (Farbe)	Atmosphäre	Erste Zwischenstufe
$[(\text{Et}_3\text{Sn})\text{Au}(\text{CN})_2]$ 11 (weiß)	oxidativ	$\text{Au} + 0.62 \text{SnO}_2$ 11a (1000°C; $\Delta m = -29.7\%$) (rotbraun)
$[(\text{Et}_3\text{Sn})\text{Au}(\text{CN})_2]$ 11 (weiß)	reduktiv/inert	$\text{Au}_5\text{Sn} + \text{AuSn}$ 11b (1000°C; $\Delta m = -43.1\%$) (schwarz)

Tab. 6.2: Zusammenstellung der Endprodukte der Thermolyse-Experimente von **11** bis **11b**. Die angegebenen Daten für den Massenverlust (Δm) geben den jeweiligen Verlust bezüglich der anfänglichen Probemasse bei $t = 0$ an ($m = 100\%$ / $\Delta m = 0\%$). Alle Experimente wurden mit einer Heizrate von 10K min^{-1} durchgeführt.

6.2 Tetrakis-(trimethylzinn)-octacyanomolybdat(IV) [(Me₃Sn)₄Mo(CN)₈]

Das Koordinationspolymer [(Me₃Sn)₄Mo(CN)₈] (**12**) wurde erstmals von K.Yünlü dargestellt¹⁰⁸ dargestellt. Die Einkristallstruktur wurde erstmals von R.A.Jacobson¹⁰⁹ gelöst.

6.2.1 Thermolyse an Luft

Die Verbindung **12** zersetzt sich in drei Schritten an Luft (Abb. 6.8). Dies kann aufgrund des Massenverlustes in der TG erkannt werden. Zunächst werden 52% der Masse abgegeben. Das entstehende Produkt ist röntgenamorph, könnte aufgrund des Massenverlustes aber aus SnO₂ und elementarem Molybdän bestehen. Der folgende Massenzuwachs könnte auf eine Oxidation des entstehenden Molybdän zu MoO₃ zurückzuführen sein. Oberhalb von 800°C sublimiert das MoO₃ und es bleibt SnO₂ übrig. Die Röntgenpulverdiffraktogramme sind in Abbildung 6.9 in einer Übersicht aufgeführt.

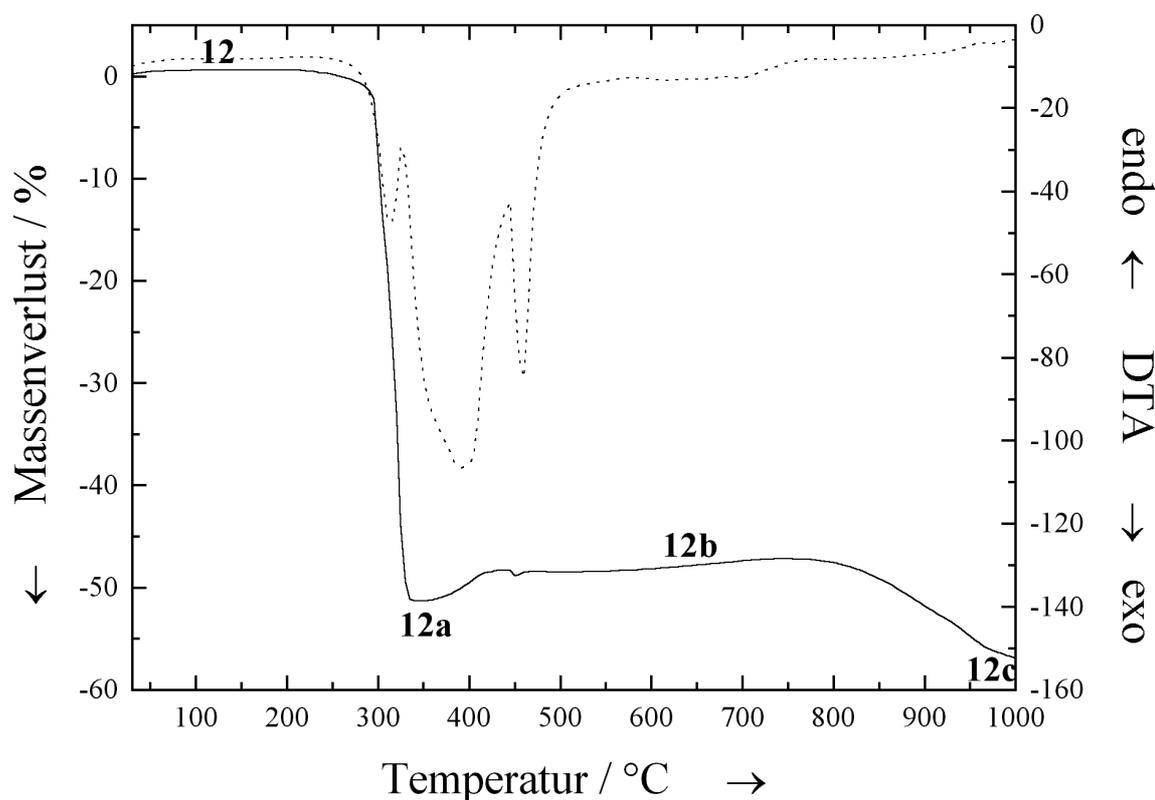


Abb. 6.8: TG-DTA-Kurve von **12** unter oxidativer Atmosphäre. Das erste Thermolyseprodukt **12a** ist röntgenamorph. Bei der nachfolgenden Massenzunahme entsteht SnO₂ und MoO₃. Das MoO₃ sublimiert oberhalb von 800°C ab, und es erfolgt erneut ein Massenverlust.

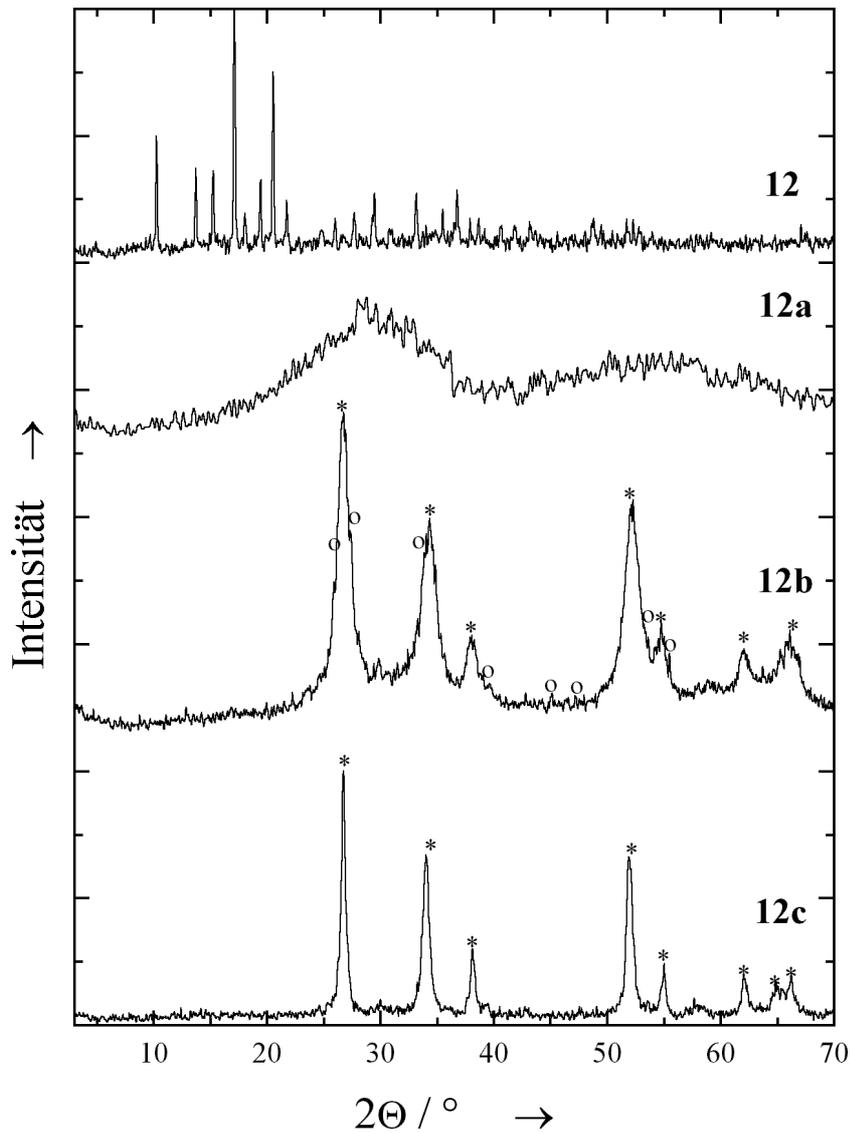
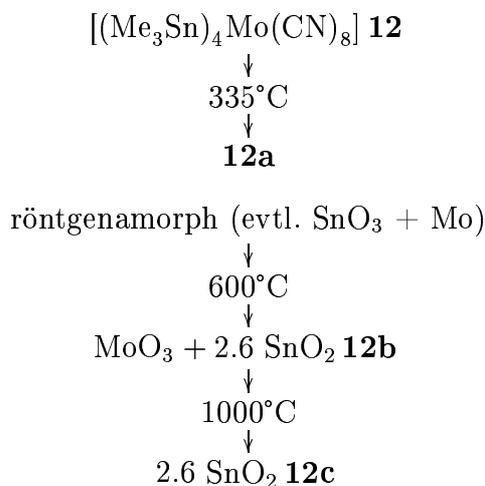


Abb. 6.9: Röntgenpulverdiffraktogramm von **12** und seinen Zersetzungsprodukten an Luft. Die markierten Reflexe sind SnO₂ (*) und MoO₃ (o) zuzuordnen.

Im Schema 6.4 ist der Verlauf der Thermolyse von **12** an Luft in einer Übersicht dargestellt.



Schema 6.4: Übersicht der Zersetzungsstufen von **12** an Luft.

6.2.2 Thermolyse unter reduzierender/inerter Atmosphäre

Die Verbindung **12** zersetzt sich unter reduktiven/inerten Bedingungen in nur einer Stufe zu elementarem Molybdän und elementarem Zinn (Abb. 6.10). In Abbildung 6.11 ist das Röntgenpulverdiffraktogramm von **12d** dargestellt.

6.2.3 Zusammenfassung und Vergleich der Thermolyse an Luft und unter reduzierender/inerter Atmosphäre

Sowohl unter oxidativer als auch unter reduzierender/inerter Atmosphäre findet die Thermolyse von **12** erst oberhalb von 280°C statt. Da unter oxidativer Atmosphäre der vollständige Verlust des Molybdäns stattfindet, wurde auf eine Thermolyse unter inversen Bedingungen verzichtet.

In Schema 6.5 sind die Reaktionsstufen von **12** unter oxidativer und reduzierender/inerter Atmosphäre nebeneinander gestellt. Die entsprechenden erwarteten und gefundenen Massenverluste sind in Schema 6.6 angeführt.

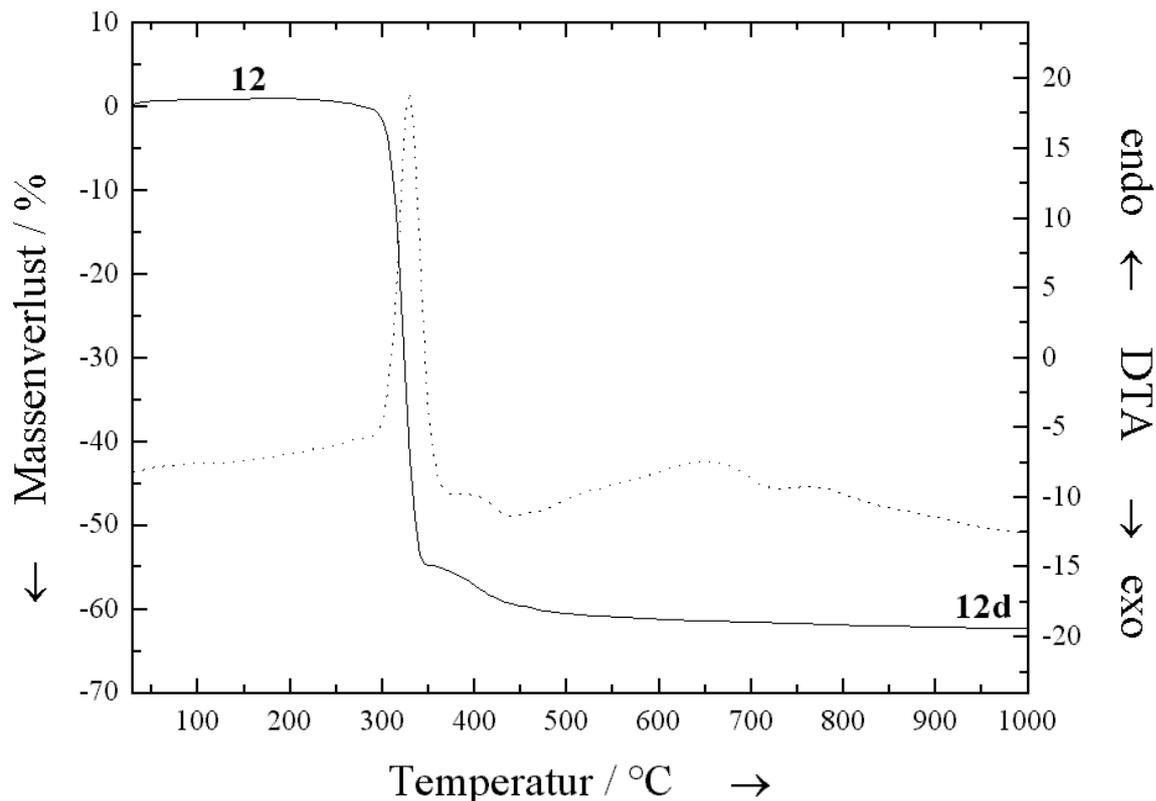
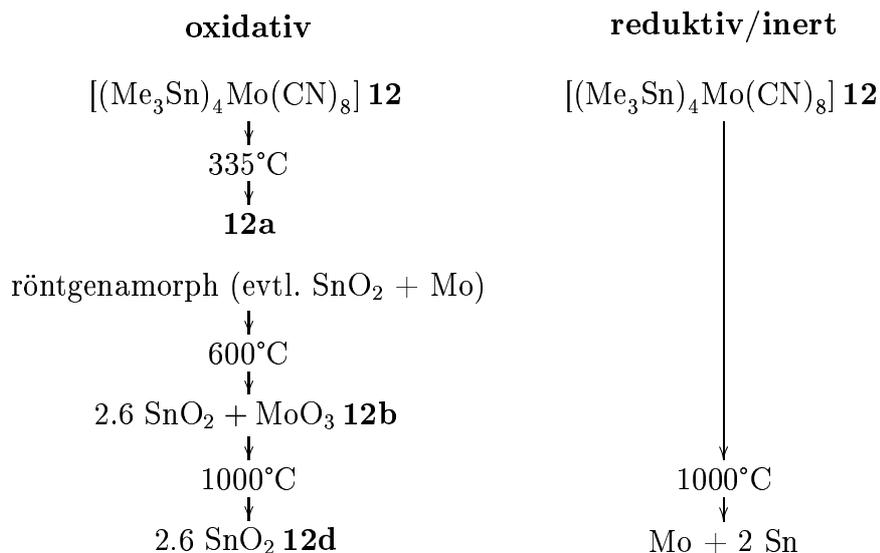


Abb. 6.10: TG-DTA-Kurve von **12** unter reduktiven/inerten Bedingungen. Die Thermolyse zu elementarem Molybdän und elementarem Zinn erfolgt in nur einem Schritt.



Schema 6.5: Vergleich der Zersetzungsstufen von **12** unter oxidativen und reduktiven/inerten Bedingungen.

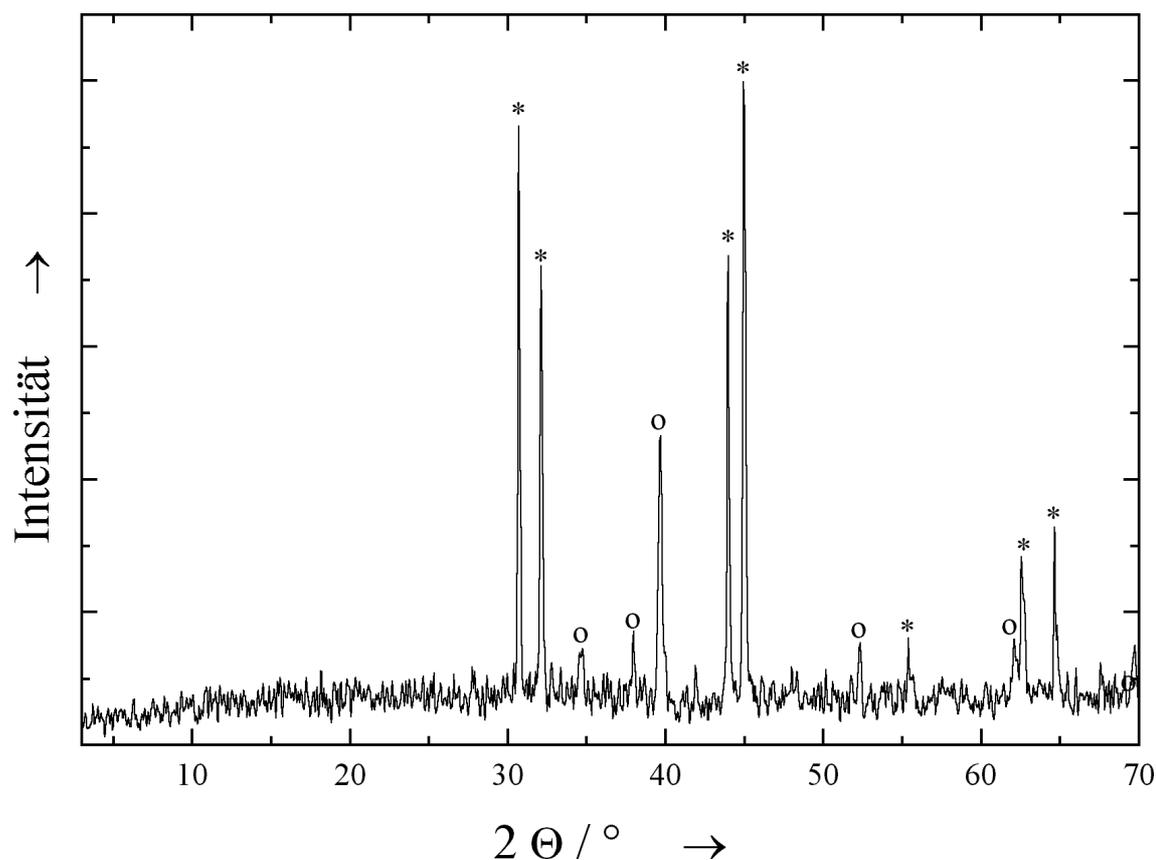


Abb. 6.11: Röntgenpulverdiffraktogramm von **12** und seinen Zersetzungsprodukten unter reduktiven/inerten Bedingungen. Gekennzeichnet sind die Reflexe für elementares Zinn (*) und elementares Molybdän (o).

12	$\xrightarrow{ox.}$	2.6 SnO ₂
gef.		-56.9%
ber.		-56.8%
12	\xrightarrow{inert}	Mo + 2 Sn
gef.		-63.1%
ber.		-63.2%

Schema 6.6: Ergebnisse der Thermolyse von **12** an Luft und unter H₂/N₂. Angegeben sind die für den jeweiligen Schritt berechneten und gefundenen Massenverluste.

	C	H	N	Mo	Sn
12					
gefunden	24.7	3.8	11.6	-	-
ber. für [(Me ₃ Sn) ₄ Mo(CN) ₈]	25.0	3.8	11.7	10.0	49.5
335°C 12a (oxidativ)					
gefunden	0.3	0.4	0.2	-	-
ber. für 2.6 Sn + MoO ₃	0	0	0	21.2	68.2
600°C 12b (oxidativ)					
gefunden	0.2	0.5	0.3	-	-
ber. für 2.6 SnO ₂	0	0	0	0	78.8
1000°C 12c (oxidativ)					
gefunden	0	0	0	0	71.3
ber. für 2.6 SnO ₂	0	0	0	0	78.8
1000°C 12d (reduktiv/inert)					
gefunden	0	0	0	34.6	63.8
ber. für Mo + 2 Sn	0	0	0	28.8	71.2

Tab. 6.3: Elementaranalyse von **12** und seinen Zwischenstufen während der Zersetzung zu SnO₂ (Thermolyse unter oxidativer Atmosphäre) bzw. Mo/Sn (Thermolyse unter inerter/reduzierender Atmosphäre).

Startverbindung (Farbe)	Atmosphäre	Erste Zwischenstufe	Zweite Zwischenstufe
$[(\text{Me}_3\text{Sn})_4\text{Mo}(\text{CN})_8]$ 12 (gelb)	oxidativ	röntgenamorph 12a (335°C; $\Delta m = -52.1\%$) (schwarz)	$\text{SnO}_2 + \text{MoO}_3$ 12b (600°C; $\Delta m = -48.2\%$) (schwarz)
$[(\text{Me}_3\text{Sn})_4\text{Mo}(\text{CN})_8]$ 12 (gelb)	reduktiv/inert		
Startverbindung (Farbe)	Atmosphäre	Dritte Zwischenstufe	
$[(\text{Me}_3\text{Sn})_4\text{Mo}(\text{CN})_8]$ 12 (gelb)	oxidativ	SnO_2 12c (1000°C; $\Delta m = -56.9\%$) (schwarz)	
$[(\text{Me}_3\text{Sn})_4\text{Mo}(\text{CN})_8]$ 12 (gelb)	reduktiv/inert	$\text{Mo} + 2 \text{Sn}$ 12d (1000°C; $\Delta m = -63.1\%$) (schwarz)	

Tab. 6.4: Zusammenstellung der Endprodukte der Thermolyse-Experimente von **12** bis **12d**. Die angegebenen Daten für den Massenverlust (Δm) geben den jeweiligen Verlust bezüglich der anfänglichen Probemasse bei $t = 0$ an ($m = 100\%$ / $\Delta m = 0\%$). Alle Experimente wurden mit einer Heizrate von 10 K min^{-1} durchgeführt.

7 Thermolyse von CuCN

7.0.1 Thermolyse an Luft

Die Thermolyse von Kupfer(I)cyanid (**13**) unter oxidativer Atmosphäre (Abb. 7.1) erfolgt überraschender Weise über zwei Zwischenstufen. Im ersten Schritt werden von 290 bis 500°C 11.4% der Masse abgegeben. Es entstehen CuO, Cu₂O und elementares Kupfer (**13a**). Bis 680°C erfolgt ein weiterer Massenverlust von 8.4% und es entsteht Cu₂O neben elementarem Kupfer (**13b**, Abb. 7.2). Bei weiterem Erhitzen bis 780°C entsteht unter Gewichtszunahme von 9.1% erneut CuO (**13c**). Das Auftreten und wieder Verschwinden von CuO bei 500°C ist überraschend. Weder käufliches CuO noch das bei 1000°C geglühte CuO weisen dieses Verhalten auf. Das Phasendiagramm von Cu und Sauerstoff ist in Abbildung 7.3 dargestellt. Der gefundene Gesamtmassenverlust von 10.7% steht in gutem Einklang mit dem berechneten Massenverlust von 11.1%.

N.A.Khan¹¹⁰ hat die Thermolyse von Kupfer(I)cyanid ebenfalls untersucht. Dort werden die Thermolyseprodukte aber nur anhand von schwingungsspektroskopischen Methoden charakterisiert, und die Thermolysekurve unter oxidativer Atmosphäre ist nicht dargestellt.

7.0.2 Thermolyse unter reduzierender/inerter Atmosphäre

Im Gegensatz zu den bisher betrachteten Koordinationspolymeren verhält sich das CuCN unter reduktiven Bedingungen anders als unter lediglich inerten Bedingungen. Unter reduktiven Bedingungen setzt die Thermolyse bei 380°C ein (Abb. 7.4), und man erhält einen Kupferspiegel im Reaktionstiegel, während unter inerter Atmosphäre die Thermolyse erst deutlich später, d.h. bei 500°C, einsetzt (Abb. 7.5), wobei man einen porösen, schwarzen Kupferklumpen erhält. Auch hier stimmt der gefundene Gesamtmassenverlust von 29.0% mit dem theoretischen Massenverlust von 29.1% gut überein.

Von N.A.Khan¹¹⁰ wurde die Thermolyse nur unter inerter Atmosphäre untersucht. Seine Ergebnisse decken sich in diesem Fall mit den hier erhaltenen.

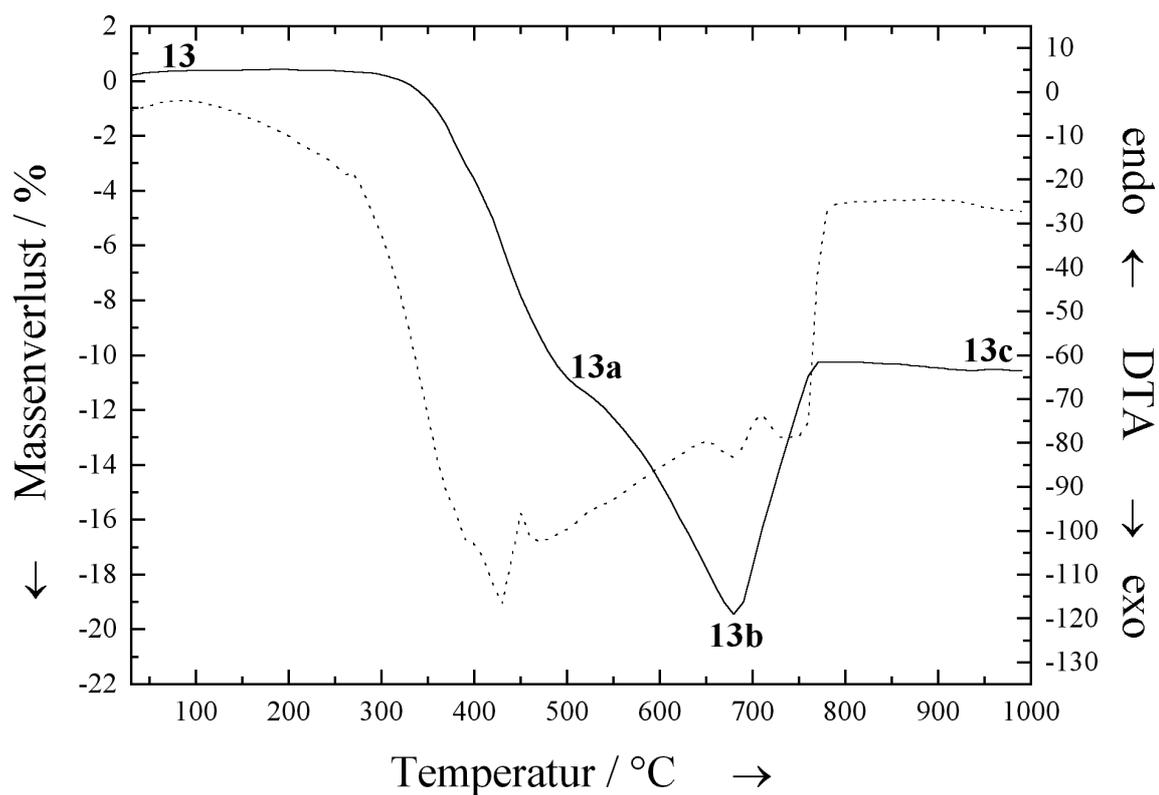


Abb. 7.1: TG-DTA-Kurve von **13**. Die Thermolyse erfolgt in drei Schritten. Zunächst entsteht in einer exothermen Reaktion CuO, Cu₂O und elementares Kupfer. Im folgenden, leicht endothermen Schritt liegen Cu₂O und elementares Kupfer vor. Am Ende liegt nur CuO vor.

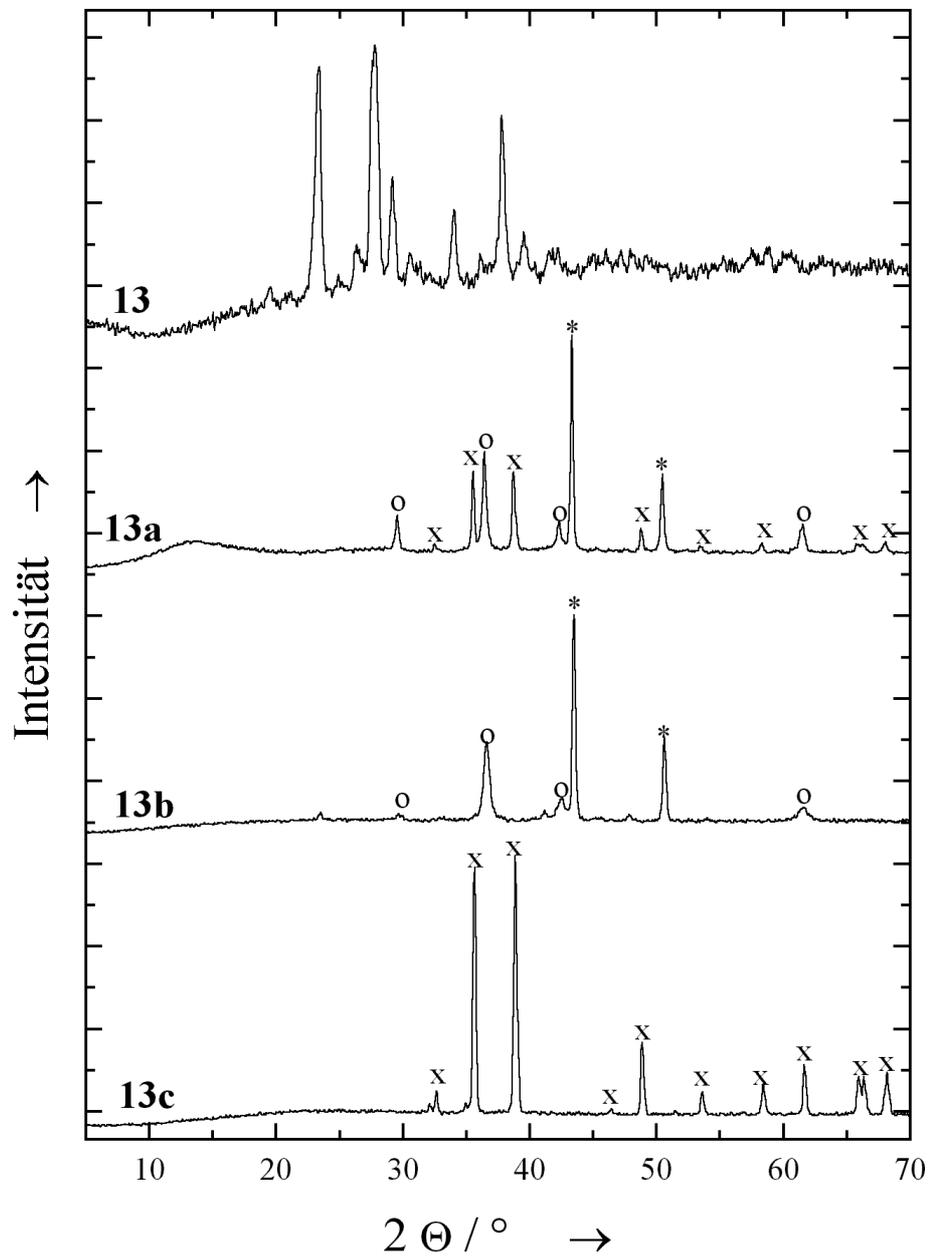


Abb. 7.2: Röntgenpulverdiffraktogramm von **13** und seinen Thermolyseprodukten an Luft. Gekennzeichnet sind die Reflexe von elementarem Kupfer (*), Cu₂O (o) und CuO (x).

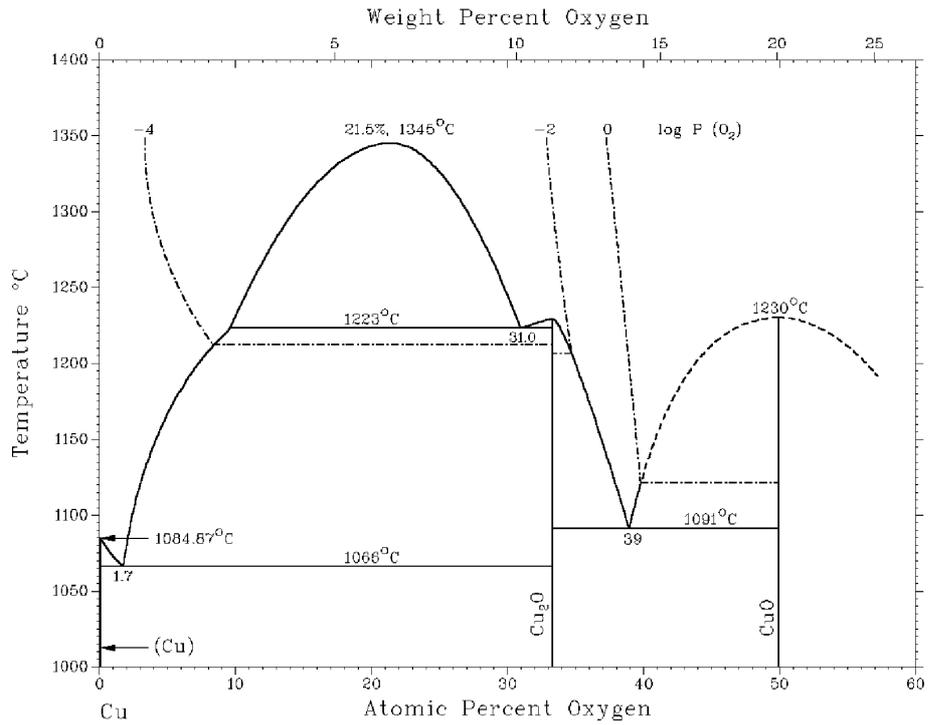


Abb. 7.3: Phasendiagramm von Kupfer und Sauerstoff.²⁸

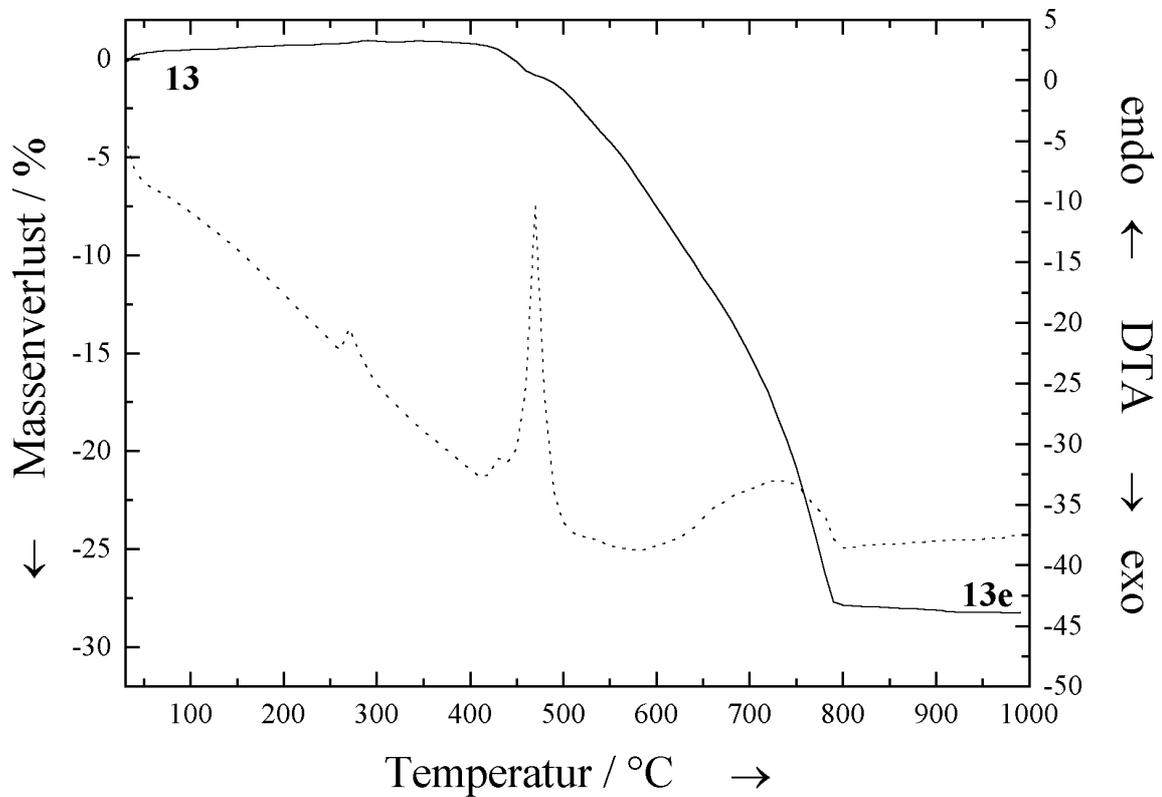


Abb. 7.4: TG-DTA-Kurve von 13 unter reduzierender Atmosphäre.

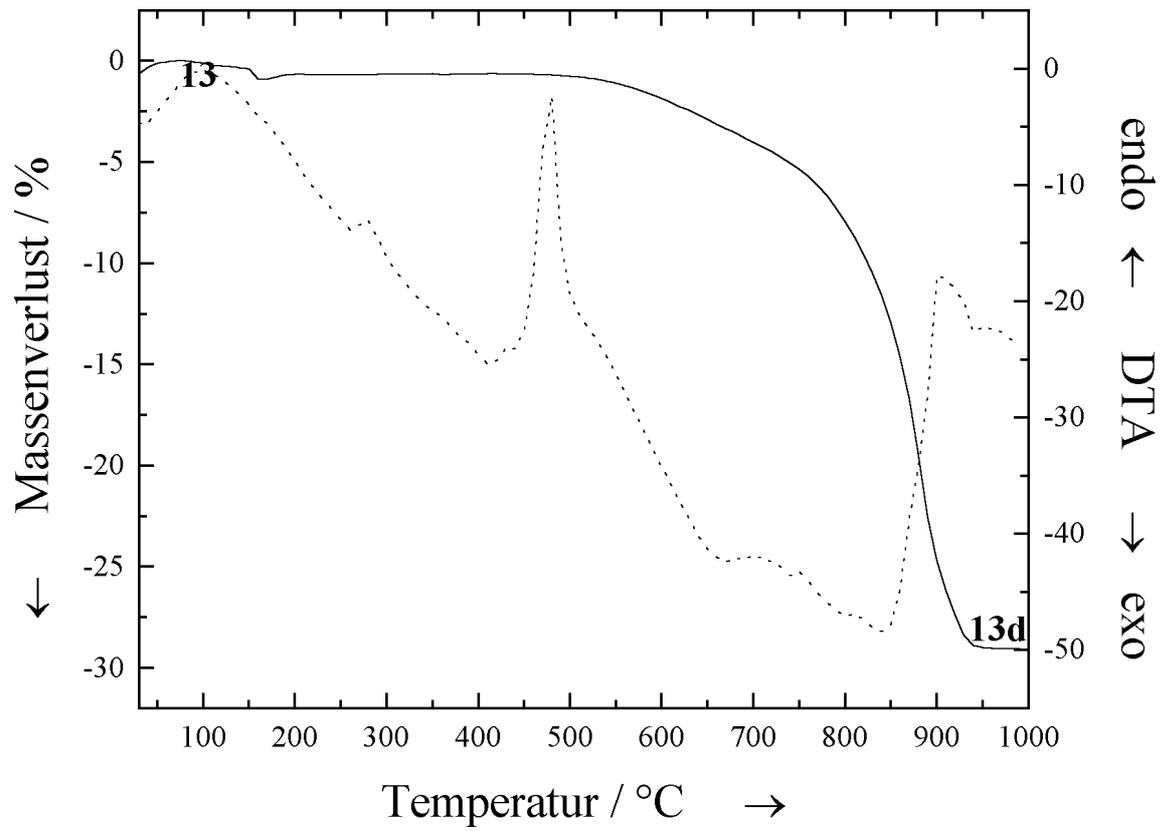


Abb. 7.5: TG-DTA-Kurve von **13** unter inerter Atmosphäre.

8 Experimenteller Teil

8.1 Allgemeine Arbeitstechniken

Die meisten in dieser Arbeit verwendeten Polymer-Edukte und Polymere sind luftstabil. Dennoch wurden die meisten Polymere unter N₂-Schutzgasatmosphäre hergestellt. Die Substanzen wurden in der Regel im Ölpumpenvakuum ($p < 10$ Pa (10^{-1} mbar)) getrocknet. Die eingesetzten Chemikalien wurden von den Firmen Merck, Fluka, Riedel-de-Haen, Aldrich und Strem bezogen.

8.2 Analytische Methoden

Alle Elementaranalysen wurden in der Analytik-Abteilung des Institutes für Anorganische und Angewandte Chemie der Universität Hamburg unter Verwendung des Elementaranalysators CHN-O-Rapid der Firma Heraeus nach dem Prinzip der Verbrennungsanalyse durchgeführt. Die Berechnung der C, H, N-Gehalte sowie der Metall-Gehalte erfolgte mit dem Programm ELEMENTARANALYSE 2.0.¹¹¹ Der Metallgehalt wurde sowohl nasschemisch als auch mittels Atomabsorptionsspektroskopie bestimmt. Die Proben wurden hierbei wie folgt aufgeschlossen:

Für die nasschemischen Nachweise werden 50 bis 100 mg Substanz in einem Kjehldahl-Kolben mit 5 ml konz. H₂SO₄ und 0.5 ml rauchender, 100%iger HNO₃ versetzt und langsam bis zum Sieden der Schwefelsäure erhitzt. Nach ca. einer Stunde soll der Aufschluss beendet sein. Steigen nach dem Verdünnen der abgekühlten Lösung mit Wasser keine nitrosen Gase auf, hat die Salpetersäuremenge nicht ausgereicht und die Lösung muss nach dem Vertreiben des zugegebenen Wassers erneut mit 0.5 ml 100%iger rauchender HNO₃ versetzt und sofort vorsichtig 10 ml konz. HCl zugegeben werden, um die Sn⁴⁺-Kationen komplex in Lösung zu halten. Anschließend wird erwärmt, bis eine klare Lösung resultiert. Die Aufschlusslösung wird nach dem Erkalten in einen 50 oder 100 ml Messkolben gegeben und bis zur Markierung mit Wasser aufgefüllt. Die Bestimmung der Metalle erfolgt dann photometrisch (Zinn mit Morin nach Maskierung des Eisen mit Ascorbinsäure, Eisen mit 1,10-Phenantroliniumchlorid und Cobalt mit Nitroso-R-Salz).

Für die Atomabsorptionsspektroskopie werden 5 bis 30 mg in einem Kjehldahl-Kolben mit 6 ml rauchender, 37%iger HCl und 2 ml rauchender, 100%iger HNO₃ versetzt und nach dem Nachlassen der Reaktion langsam bis zum Sieden erhitzt. Treten keine nitrosen Gase mehr auf, so ist die Reaktion beendet. Die Aufschlusslösung wird nach dem Erkalten in einen 50 oder 100 ml Messkolben gegeben und

bis zur Markierung mit Wasser aufgefüllt. Die Bestimmung der Metalle erfolgt dann mittels ICP-AES auf einem Plasma 2000 der Firma Perkin Elmer.

Für die Infrarotspektroskopie wurden die Proben mit KBr zu Tabletten verpresst. Die IR-Spektren wurden mit einem Puls-Transformer (FT)-IR-1720 der Firma Perkin Elmer aufgenommen.

Die ^{13}C und ^{119}Sn -CP/MAS-Festkörper-NMR-Spektren wurden am Industrial Research Laboratory, Department of Chemistry der Universität Durham, UK, mit einem Varian VXR 300 aufgenommen. Die ^{13}C -Messungen erfolgten mit TMS (0 ppm) und Adamantan (38.4 ppm) als erstem bzw. zweitem externen Standard und wurden bei 75.4 MHz aufgenommen. Die ^{119}Sn -Spektren wurden ebenfalls unter Verwendung zweier externer Standards (Me_4Sn , 0 ppm; Ph_4Sn , -97.4 ppm) bei 111.9 MHz aufgenommen.

Die kombinierte TG-DTA wurde mit einer Netzsch STA 409 durchgeführt. Die typische Probenmasse betrug 50 bis 200 mg. Diese wurden in offenen Aluminiumoxidtiegel in dynamischer Atmosphäre von 300 bis 1000°C erhitzt. Die Durchflusgeschwindigkeit der Spülgase betrug 50 ml min^{-1} , die Heizrate betrug 10 K min^{-1} . Als Spülgase wurden Luft, Argon und H_2/N_2 (5:95 = v:v) verwendet.

Die EXAFS-Untersuchungen wurden am Hamburger Synchrotronstrahlungslabor (HASYLAB) am Deutschen Elektronen-Synchrotron (DESY), Hamburg, an der Beamline X (ROEMO II) durchgeführt. Die Experimente wurden in Transmission bei Raumtemperatur durchgeführt. Die Proben wurden mit Bornitrid zu Pillen verpresst. Zur Datenauswertung wurden die Programme SPLINE und XFIT verwendet.¹¹² Die Daten wurden normalisiert, Untergrund-bereinigt und mit k^3 -Gewichtung Fourier-transformiert. Die Anpassung wurde im r -Raum durchgeführt.

An der Eisen K-Kante wurden die Daten im Bereich von $k = 2 - 12 \text{ \AA}^{-1}$ und $r = 0.9 - 5.1 \text{ \AA}$ ausgewertet (1.1-5.9 Å für $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$). Der Amplitudenreduktionsfaktor S_0^2 wurde auf 0.9 festgesetzt. Für die Zinn K-Kante wurde der Datenbereich $k = 2 - 13 \text{ \AA}^{-1}$ und $r = 1.2 - 5.3 \text{ \AA}$ ausgewertet (1.1-5.9 Å für SnO_2). Der Amplitudenreduktionsfaktor S_0^2 wurde hier auf 1 festgesetzt. An der Cobalt K-Kante wurden der Datenbereich von $k = 2 - 15 \text{ \AA}^{-1}$ und $r = 1.0 - 5.2 \text{ \AA}$ ausgewertet. Der Amplitudenreduktionsfaktor S_0^2 wurde auf 0.98 festgesetzt. Für die Ruthenium K-Kante wurden die Daten im Bereich von $k = 2 - 11 \text{ \AA}^{-1}$ und $r = 1.0 - 5.2 \text{ \AA}$ ausgewertet. Hier wurde der Amplitudenreduktionsfaktor S_0^2 auf 0.96 festgesetzt. Die Rhodium K-Kante wurde im Bereich von $k = 2 - 10 \text{ \AA}^{-1}$ und $r = 1.0 - 5.2 \text{ \AA}$ ausgewertet. Der Amplitudenreduktionsfaktor S_0^2 wurde auf 1.0 festgesetzt.

Angegeben sind für k die Bereiche, in denen die Qualität der Spektren gut waren.

Es wurden mindestens zwei Scans für jede Probe aufgenommen. Der Faktor für die Nullpunktenergie-Korrektur ΔE_0 wurde in allen Fällen freigegeben.

8.3 Präparativer Teil

Die Darstellung der Koordinationspolymere $[(\text{Me}_3\text{Sn})_4\text{M}(\text{CN})_6]$ M = Fe **1**, Ru **2**, Os **3**, der Koordinationspolymere $[(\text{Me}_3\text{Sn})_3\text{M}(\text{CN})_6]$ M = Fe **4**, Co **5**, Rh **6**, Ir **7** sowie Koordinationspolymere $[(\text{Me}_3\text{Sn})_2\text{M}(\text{CN})_4]$ M = Ni **8**, Pd **9**, Pt **10** und der Koordinationspolymere $[(\text{Me}_3\text{Sn})_4\text{Mo}(\text{CN})_8]$ **11** und $[(\text{Me}_3\text{Sn})\text{Au}(\text{CN})_2]$ **12** erfolgte nach den bekannten Methoden.

$\text{K}_4\text{Fe}(\text{CN})_6$, $\text{K}_4\text{Ru}(\text{CN})_6$, $\text{K}_3\text{Co}(\text{CN})_6$, $\text{K}_3\text{Fe}(\text{CN})_6$, $\text{K}_2\text{Ni}(\text{CN})_4$, $\text{K}_2\text{Pd}(\text{CN})_4$ und $\text{K}_2\text{Pt}(\text{CN})_4$ wurden käuflich erworben, während $\text{K}_4\text{Os}(\text{CN})_6$, $\text{K}_3\text{Rh}(\text{CN})_6$, $\text{K}_3\text{Ir}(\text{CN})_6$, $\text{KAu}(\text{CN})_2$ und $\text{K}_4\text{Mo}(\text{CN})_8$ hergestellt werden mussten.

8.3.1 Darstellung des Tetrakaliumhexacyanoosmats

8.2 g (125.9 mol) KCN werden in 160 ml Wasser (O_2 -frei) gelöst und anschließend unter N_2 mit 584 mg (1.97 mmol) OsCl_3 versetzt. Der Ansatz wird unter N_2 für 24 Stunden unter Rückfluss erhitzt. Nach Beendigung der Umsetzung und Erkalten des Ansatzes wird durch Zusatz von 120 ml Methanol ein heller Farbstoff gefällt, der dann über eine Fritte abgesaugt, dreimal mit kleinen Mengen Wasser/Methanol-Gemisch (2:3) gewaschen und im Vakuum getrocknet wird.

Ausbeute : 30% bezogen auf OsCl_3

Identifizierung :

IR : $\nu(\text{CN}) = 2136 \text{ cm}^{-1}$ (s), $\delta(\text{OsCN}) = 522 \text{ cm}^{-1}$ (m), 511 cm^{-1} (m)

CHN-Analyse:

%	N	C	Os	K
theor.	21.8	18.7	49.4	10.1
exp.	21.7	18.5	-	-

8.3.2 Darstellung des Trikaliumhexacyanorhodats

8.1 g (0.03 mol) Rhodiumtrichlorid werden in 60 ml Wasser gelöst und auf dem Wasserbad portionsweise mit 12.9 g (0.2 mol) Kaliumcyanid versetzt. Die Lösung wird bei Zugabe der stöchiometrischen Menge Kaliumcyanid gelb. Die Lösung wird noch eine halbe Stunde auf dem Wasserbad erhitzt und anschließend heiß von eventuell sich bildenden Kristallen abfiltriert. Die Lösung wird nun solange mit verdünnter Salzsäure versetzt, bis die Lösung deutlich sauer reagiert. Durch weiteres Erwärmen auf dem Wasserbad und durch einen Stickstoffstrom wird die restliche Blausäure

vertrieben. Die Lösung wird nun auf ca. 20 bis 30 ml eingengt. Die sich bildenden Kristalle bestehen hauptsächlich aus Kaliumchlorid und werden verworfen. Diese Lösung wird durch eine mit DOWEX-50W gefüllte Kationenaustauscher-Säule geführt. Die Lösung besteht danach im wesentlichen nur noch aus $\text{H}_3[\text{Rh}(\text{CN})_6]$ und Salzsäure und wird unter Vakuum, auf dem Wasserbad (max. 45°C) am Rotationsverdampfer bis zur Trockene eingengt. Anschließend löst man den Rückstand erneut in wenig Wasser und führt ihn erneut durch die, inzwischen regenerierte, Kationenaustauscher-Säule. Hiernach wird die Lösung, wie zuvor beschrieben, bis zur Trockene eingengt und der Rückstand in wenig Wasser gelöst. Nun wird die Lösung mit einer 1N-KOH-Lösung neutralisiert und auf 30 bis 50 ml im Vakuum eingengt. Die Lösung wird mit etwa der doppelten Menge Ethanol versetzt. Es scheidet sich zunächst eine gelbe, ölige Masse (I) aus; nach dem Stehen und nach Zugabe von mehr Alkohol fallen weiße Kristalle aus (II), die von der obigen, öligen Masse getrennt werden. Das Produkt II wird in Wasser durch erneute Zugabe von Ethanol umkristallisiert. Produkt I wird nun bei Zugabe von Ethanol bis zur Trockene eingedampft. Das kristalline Produkt wird anschließend wie oben beschrieben umkristallisiert.

Ausbeute : 70% bezogen auf RhCl_3

Identifizierung :

IR : $\nu(\text{CN}) = 2135 \text{ cm}^{-1}$ (s), $\delta(\text{RhCN}) = 524 \text{ cm}^{-1}$ (m), 514 cm^{-1} (m)

CHN-Analyse:

%	N	C	Rh	K
theor.	22.33	19.15	27.35	31.17
exp.	21.39	18.88	-	-

8.3.3 Darstellung des Trikaliumhexacyanoiridats

Eine fein gepulverte Mischung aus 5.0 g (10.35 mmol) K_3IrCl_6 und 5.0 g (7.68 mmol) KCN werden sehr vorsichtig und in kleinen Portionen zu einer Schmelze aus 5.0 g (7.68 mmol) KCN zugegeben. Dabei ist darauf zu achten, daß die Temperatur so geregelt wird, daß das KCN gerade eben flüssig ist. Nach Beendigung der stark exothermen Reaktion, also nach Beendigung der Zugabe, läßt man die Schmelze erkalten. Danach wird die Schmelze mit siedendem Wasser ausgelaugt und der Rückstand abfiltriert. Das Filtrat wird nun solange mit verdünnter Salzsäure versetzt bis die Lösung deutlich sauer reagiert. Durch leichtes Erwärmen auf dem Wasserbad und durch einen Stickstoffstrom wird die restliche Blausäure vertrieben. Anschließend wird die Lösung am Vakuumrotationsverdampfer zur Trockene eingengt. Der Rückstand

wird in ca. 50 ml Wasser gelöst und durch eine, mit 200 g DOWEX-50W gefüllte, Kationenaustauschersäule geführt (maximale Tropfgeschwindigkeit (1 ml/min)). Die Lösung wird wieder unter Vakuum eingengt und erneut durch eine weitere DOWEX-50W-Kationenaustauschersäule geführt. Die Lösung wird im Vakuum auf ca. 50 ml eingengt und mit 1N KOH-Lösung neutralisiert. Die Lösung wird auf ca. 10 ml reduziert und mit ca. 40 ml Ethanol versetzt und über Nacht im Kühlschrank aufbewahrt. Das weiße, kristalline $K_3Ir(CN)_6$ wird dann abfiltriert und 1h bei 120°C im Trockenschrank getrocknet.

Ausbeute : 80% bezogen auf K_3IrCl_6

Identifizierung:

IR : $\nu(CN) = 2134 \text{ cm}^{-1}$, $\delta(CN) = 526 \text{ cm}^{-1}$, 512 cm^{-1}

CHN-Analyse:

%	N	C	Ir	K
theor.	18.05	15.48	41.28	25.19
exp.	17.58	15.55	-	-

8.3.4 Darstellung des Tetrakaliumoctacyanomolybdats

1.5 g (10.4 mmol) MoO_3 werden mit 5.5 g (84.5 mmol) KCN vermengt und langsam unter rühren und Kühlung 20 ml Wasser zugegeben. Die Lösung ändert dabei die Farbe in Gelb-Braun. Nach entfernen der Kühlung wird bis zur sauren Reaktion unter rühren tropfenweise HCl zugegeben. Durch leichtes Erwärmen auf dem Wasserbad und durch einen Stickstoffstrom wird die restliche Blausäure vertrieben. Anschließend wird das $K_4[Mo(CN)_8]$ durch Zugabe von Methanol ausgefällt und im Vakuum getrocknet.

Ausbeute : 86% bezogen auf MoO_3

CHN-Analyse:

%	N	C	Mo	K
theor.	15.7	13.5	26.9	43.9
exp.	15.6	13.6	-	-

8.3.5 Darstellung der Koordinationspolymere

Zu einer wässrigen Lösung des entsprechenden Kaliumcyanometallats wird eine wässrige Lösung des Trimethylzinn(IV)-chlorids gegeben. Der spontan ausfallende Niederschlag wird abfiltriert, mit Wasser gewaschen und schließlich im Ölpumpenvakuum getrocknet. Die Ausbeutebestimmung ist jeweils auf das Cyanometallat bezogen.

$[(\text{Me}_3\text{Sn})_4\text{Fe}(\text{CN})_6]$ **1** $\text{C}_{16}\text{H}_{36}\text{FeN}_6\text{Sn}_4$ ($867.14 \text{ g mol}^{-1}$)

Einwaagen : 2.36 g (6.25 mmol) $\text{K}_4\text{Fe}(\text{CN})_6$; 5.0 g (25.0 mmol) Me_3SnCl

Ausbeute : 4.77 g (88%)

CHN-Analyse:

%	C	H	N	Fe	Sn
theor.	24.9	4.2	9.7	6.4	54.8
exp.	23.9	4.4	9.3	6.2	52.6

$[(\text{Me}_3\text{Sn})_4\text{Ru}(\text{CN})_6]$ **2** $\text{C}_{16}\text{H}_{36}\text{RuN}_6\text{Sn}_4$ ($912.39 \text{ g mol}^{-1}$)

Einwaagen : 2.60 g (6.05 mmol) $\text{K}_4\text{Ru}(\text{CN})_6$; 5.0 g (25.0 mmol) Me_3SnCl

Ausbeute : 5.07 g (92%)

CHN-Analyse:

%	C	H	N	Ru	Sn
theor.	22.6	4.3	8.8	10.1	49.6
exp.	22.5	3.9	6.8	10.3	50.0

$[(\text{Me}_3\text{Sn})_4\text{Os}(\text{CN})_6]$ **3** $\text{C}_{16}\text{H}_{36}\text{OsN}_6\text{Sn}_4$ ($1001.49 \text{ g mol}^{-1}$)

Einwaagen : 2.42 g (6.28 mmol) $\text{K}_4\text{Os}(\text{CN})_6$; 5.0 g (25.0 mmol) Me_3SnCl

Ausbeute : 4.40 g (70%)

CHN-Analyse:

%	C	H	N	Os	Sn
theor.	21.6	3.6	8.4	19.0	47.4
exp.	21.1	3.6	8.0	-	46.1

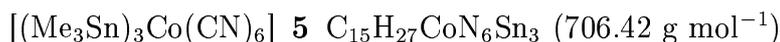
$[(\text{Me}_3\text{Sn})_3\text{Fe}(\text{CN})_6]$ **4** $\text{C}_{15}\text{H}_{27}\text{FeN}_6\text{Sn}_3$ (703.3 g mol^{-1})

Einwaagen : 2.74 g (8.33 mmol) $\text{K}_3\text{Fe}(\text{CN})_6$; 5.0 g (25.0 mmol) Me_3SnCl

Ausbeute : 7.99 g (96%)

CHN-Analyse:

%	N	C	H	Fe	Sn
theor.	25.6	3.9	11.9	7.9	50.6
exp.	25.6	3.9	11.7	7.7	50.2

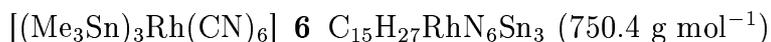


Einwaagen : 2.77 g (8.34 mmol) $\text{K}_3\text{Co}(\text{CN})_6$; 5.0 g (25.0 mmol) Me_3SnCl

Ausbeute : 5.30 g (90%)

CHN-Analyse:

%	C	H	N	Co	Sn
theor.	25.5	9.9	11.9	8.3	50.4
exp.	25.5	4.0	11.8	10.6	48.8

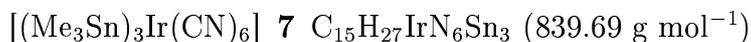


Einwaagen : 3.13 g (8.32 mmol) $\text{K}_3\text{Rh}(\text{CN})_6$; 5.0 g (25.0 mmol) Me_3SnCl

Ausbeute : 5.87 g (94%)

CHN-Analyse:

%	C	H	N	Rh	Sn
theor.	24.0	3.6	11.2	13.7	47.5
exp.	23.6	3.5	12.0	13.7	47.0



Einwaagen : 4.05 g (8.70 mmol) $\text{K}_3\text{Ir}(\text{CN})_6$; 5.0 g (25.0 mmol) Me_3SnCl

Ausbeute : 6.71 g (92%)

CHN-Analyse:

%	C	H	N	Ir	Sn
theor.	21.5	3.2	10.0	22.9	42.4
exp.	21.5	3.3	10.5	21.1	42.4



Einwaagen : 1.20 g (4.98 mmol) $\text{K}_2\text{Ni}(\text{CN})_6$; 2.0 g (10.0 mmol) Me_3SnCl

Ausbeute : 1.89 g (88%)

CHN-Analyse:

%	C	H	N	Ni	Sn
theor.	24.5	3.7	11.4	12.0	48.4
exp.	24.5	3.6	11.5	11.8	45.2

$[(\text{Me}_3\text{Sn})_2\text{Pd}(\text{CN})_4]$ **9** $\text{C}_{10}\text{H}_{18}\text{PdN}_4\text{Sn}_2$ ($538.06 \text{ g mol}^{-1}$)

Einwaagen : 1.44 g (4.99 mmol) $\text{K}_2\text{Pd}(\text{CN})_6$; 2.0 g (10.0 mmol) Me_3SnCl

Ausbeute : 2.36 g (88%)

CHN-Analyse:

%	C	H	N	Pd	Sn
theor.	22.3	3.4	10.4	19.8	44.1
exp.	21.9	3.4	10.4	19.0	43.8

$[(\text{Me}_3\text{Sn})_2\text{Pt}(\text{CN})_4]$ **10** $\text{C}_{10}\text{H}_{18}\text{PtN}_4\text{Sn}_2$ ($626.75 \text{ g mol}^{-1}$)

Einwaagen : 1.19 g (5.01 mmol) $\text{K}_2\text{Pt}(\text{CN})_6$; 2.0 g (10.0 mmol) Me_3SnCl

Ausbeute : 2.64 g (84%)

CHN-Analyse:

%	C	H	N	Pt	Sn
theor.	19.2	2.9	8.9	37.9	31.1
exp.	23.6	4.9	6.9	28.3	35.1

$[(\text{Et}_3\text{Sn})\text{Au}(\text{CN})_2]$ **11** $\text{C}_8\text{H}_{15}\text{AuN}_2\text{Sn}$ ($454.88 \text{ g mol}^{-1}$)

Einwaagen : 2.00 g (6.94 mmol) $\text{KAu}(\text{CN})_2$; 2.0 g (7.0 mmol) Et_3SnBr

Ausbeute : 2.53 g (80%)

CHN-Analyse:

%	C	H	N	Au	Sn
theor.	21.1	3.3	6.2	43.3	26.1
exp.	20.1	3.3	6.1	40.2	24.4

$[(\text{Me}_3\text{Sn})_4\text{Mo}(\text{CN})_8]$ **12** $\text{C}_{20}\text{H}_{36}\text{MoN}_8\text{Sn}_4$ ($959.26 \text{ g mol}^{-1}$)

Einwaagen : 2.87 g (6.24 mmol) $\text{K}_4\text{Mo}(\text{CN})_8$; 5.0 g (25.0 mmol) Me_3SnCl

Ausbeute : 5.26 g (87%)

CHN-Analyse:

%	C	H	N	Mo	Sn
theor.	25.0	3.8	11.7	10.0	49.5
exp.	24.7	3.8	11.6	-	-

8.4 Entsorgung

Reste organischer Substanzen oder Lösungsmittelreste werden in die entsprechenden Sammelbehälter für brennbare bzw. halogenierte Kohlenwasserstoffe entsorgt.

Die Zinnorganyle und Koordinationspolymere sowie die Thermolyseprodukte, in denen die organometallische Struktur noch vorhanden ist, werden in Natron- oder Kalilauge gelöst. Um eventuell vorhandene freie Cyanide zu zerstören, wird langsam mit 30%iger Wasserstoffperoxid-Lösung versetzt und ca. 1h erhitzt. Die Lösung wird nun fast bis zur Trockne eingedampft und vorsichtig in konz. Schwefelsäure aufgenommen. Das restliche Wasser wird verdampft, und anschließend werden zu der abgekühlten Lösung mehrere ml rauchende Salpetersäure gegeben. Es wird erhitzt, bis keine nitrosen Gase mehr entweichen. Die metallorganischen Bestandteile werden auf diese Weise zerstört und die Metalle in ihre anorganischen Salze überführt. Die Lösung wird in den Sammelbehälter für saure Schwermetall-Lösungen entsorgt. Die Endstufen der Thermolyseprodukte werden als ‚Filtermassen‘ entsorgt.

8.5 Gefahrenhinweise

Die verwendeten Reagenzien und hergestellten Verbindungen sind ausschließlich für Arbeiten im Labor vorgesehen. Die in dieser Arbeit hergestellten Verbindungen sind mit der bei giftigen und gefährlichen Chemikalien üblichen Vorsicht zu handhaben.

Chemikalie	Formel	Gef.-Symbol	R-Sätze	S-Sätze
Goldcyanid	Au(CN)	T ⁺	26/27/28-32	7-28-29-45
Iridiumtrichlorid	IrCl ₃	C	43	26-36/37/39-45
Kaliumcyanid	KCN	T ⁺	26/27/28-32	7-28-29-45
Kaliumhexacyanocobaltat(III)	K ₃ [Co(CN) ₆]	-	23/24/25	45-26-22-36/27/39
Kaliumhexacyanoferrat(II)	K ₄ [Fe(CN) ₆]	-	32	22-24/25
Kaliumhexacyanoferrat(III)	K ₃ [Fe(CN) ₆]	-	32	22-24/25
Kaliumhexacyanoruthenat(II)	K ₄ [Ru(CN) ₆]	-	32	22-24/25
Molybdänoxid	MoO ₃	X _n	36/37-45/20/22	22-25
Osmiumtrichlorid	OsCl ₃	X _i	36	26
Palladiumcyanid	Pd(CN) ₂	T, C	26/27/28-36/37/39-45	7-28-29-45
Platincyand	Pt(CN) ₂	T	26/27/28-32	7-28-29-45
Rhodiumtrichlorid	RhCl ₃	X _n	22-41	26-39
Salpetersäure, rauchend	HNO ₃	C, O	8-35	23-26-36-45
Salzsäure	HCl	C	34-37	26-36/37/39-45
Schwefelsäure	H ₂ SO ₄	C	35	26-30-45
Triethylzinnchlorid	(CH ₃ CH ₂) ₃ SnCl	T ⁺	26/27/28	26-27-28-45
Trimethylzinnchlorid	(CH ₃) ₃ SnCl	T ⁺	26/27/28	26-27-28-45

9 Zusammenfassung

Die thermische Analyse von *super*-Berliner-Blau-Derivaten der Zusammensetzung $[(\text{Me}_3\text{Sn})_x\text{M}(\text{CN})_y]$ ($x = 4, y = 6$ for $\text{M}=\text{Fe}^{\text{II}}, \text{Ru}^{\text{II}}, \text{Os}^{\text{II}}$; $x = 3, y = 6$ for $\text{M}=\text{Fe}^{\text{III}}, \text{Co}^{\text{III}}, \text{Rh}^{\text{III}}, \text{Ir}^{\text{III}}$; $x = 2, y = 4$ for $\text{M}=\text{Ni}^{\text{II}}, \text{Pd}^{\text{II}}, \text{Pt}^{\text{II}}$; $x = 1, y = 2$ for $\text{M}=\text{Au}^{\text{I}}$ and $x = 4, y = 8$ for $\text{M}=\text{Mo}^{\text{IV}}$) führt zu intermetallischen Phasen und Mischoxiden. Das in den Ausgangsverbindungen enthaltene Trimethylzinncyano-rid stellt eine gute Abgangsgruppe dar. Für einige der gefundenen intermetallischen Phasen stellen die *super*-Berliner-Blau-Derivate neue, sanftere Möglichkeiten der Synthese dar. Die Thermolyseprodukte liegen anfangs zumeist in röntgenamorpher Form vor und erst später findet eine Rekristallisation statt. Zumindest im Falle der Eisen-Verbindung liegen die Kristalle im röntgenamorphen Produkt nanokristallin vor, wie mit Hilfe von EXAFS-Untersuchungen gezeigt werden konnte. Die Vermutung liegt daher nahe, dass dies auch bei den anderen Verbindungen der Fall ist.

Bei der Thermolyse unter reduktiven/inerten Bedingungen wurde mit Ausnahme der Thermolyse des Cobalt-Polymers in allen Fällen ein größerer Verlust an Zinn beobachtet als unter oxidativen Bedingungen. Dies ist vermutlich auf die schnelle Bildung von SnO_2 zurückzuführen, welche das Zinn immobilisiert.

Wird die Thermolyse zunächst unter oxidativen und anschließend unter reduktiven Bedingungen oder umgekehrt zunächst unter reduktiven/inerten Bedingungen und anschließend unter oxidativen Bedingungen durchgeführt, so finden sich bisweilen andere Reaktionsprodukte als bei der Thermolyse unter reduktiven/inerten bzw. oxidativen Bedingungen. Im Falle von Iridium kann man so das Edelmetall auf Zinndioxid erhalten. Eine Zusammenstellung der Ergebnisse der untersuchten *super*-Berliner-Blau-Derivate ist in Tabelle 9.1 angegeben.

Die Zusammensetzung der Produkte hängt von der Affinität der Metalle zu Zinn ab. Die meisten Reaktionen sind bei etwa 500°C abgeschlossen, wodurch die Thermolyse der polymeren Metallcyanide eine gute Alternative zu den konventionellen Hochtemperatur-Synthesen darstellt. Die Tatsache, dass häufig Mischungen verschiedener Produkte entstehen, schränkt die Verwendungsmöglichkeit ein.

Startverbindung	oxidative Atmosphäre	reduktive/inerte Atmosphäre	oxidative und anschließend reduktive Atmosphäre	inerte und anschließend oxidative Atmosphäre
$[(\text{Me}_3\text{Sn})_4\text{Fe}(\text{CN})_6]$ (1)	$\text{Fe}_2\text{O}_3, \text{SnO}_2$	$\text{Fe}_3\text{SnC}, \text{Sn}, \text{C}$	FeSn_2, Sn	$\text{Fe}_2\text{O}_3, \text{SnO}_2$
$[(\text{Me}_3\text{Sn})_4\text{Ru}(\text{CN})_6]$ (2)	$\text{RuO}_2, \text{SnO}_2$	Ru_3Sn_7	$\text{Ru}_3\text{Sn}_7, \text{Sn}$	$\text{RuO}_2, \text{SnO}_2$
$[(\text{Me}_3\text{Sn})_4\text{Os}(\text{CN})_6]$ (3)	SnO_2	Os, Sn	-	-
$[(\text{Me}_3\text{Sn})_3\text{Fe}(\text{CN})_6]$ (4)	$\text{Fe}_2\text{O}_3, \text{SnO}_2$	$\text{Fe}_3\text{C}, \text{FeSn}_2, \text{Sn}, \text{C}$	-	-
$[(\text{Me}_3\text{Sn})_3\text{Co}(\text{CN})_6]$ (5)	$\text{Co}_2\text{SnO}_4, \text{SnO}_2$	$\text{CoSn}_2, \text{CoSn}, \text{Sn}$	$\text{CoSn}_2, \text{CoSn}$	$\text{Co}_2\text{SnO}_4, \text{SnO}_2$
$[(\text{Me}_3\text{Sn})_3\text{Rh}(\text{CN})_6]$ (6)	$\text{Rh}_2\text{O}_3, \text{SnO}_2$	$\text{RhSn}_2, \text{unbek. Phase}$	$\text{RhSn}_2, \text{SnO}$	$\text{Rh}_2\text{O}_3, \text{SnO}_2$
$[(\text{Me}_3\text{Sn})_3\text{Ir}(\text{CN})_6]$ (7)	$\text{IrO}_2, \text{SnO}_2$	$\text{Ir}_5\text{Sn}_7, \text{IrSn}_2$	$\text{IrSn}_4, \text{Ir}, \text{Sn}, \text{SnO}$	$\text{Ir}, \text{SnO}_2, (\text{IrO}_2)$
$[(\text{Me}_3\text{Sn})_2\text{Ni}(\text{CN})_4]$ (8)	NiO, SnO_2	$\text{Ni}_3\text{Sn}, \text{Sn}$	$\text{Ni}_3\text{Sn}, \text{Sn}$	NiO, SnO_2
$[(\text{Me}_3\text{Sn})_2\text{Pd}(\text{CN})_4]$ (9)	$\text{Pd}, \text{SnO}_2, \text{PdO}$	$\text{Pd}_{20}\text{Sn}_{13}, \text{Pd}, \text{Sn}$	$\text{PdSn}_2, \text{Sn}, \text{unbek. Phase}$	$\text{SnO}_2, \text{Pd}_3\text{Sn}_2, (\text{Sn}_3\text{O}_4)$
$[(\text{Me}_3\text{Sn})_2\text{Pt}(\text{CN})_4]$ (10)	$\text{PtSn}, \text{SnO}_2, \text{Pt}_3\text{O}_4,$ unbek. Phase	PtSn_4, Sn	PtSn_4, Sn	SnO_2, Sn
$[(\text{Et}_3\text{Sn})\text{Au}(\text{CN})_2]$ (11)	Au, SnO_2	$\text{Au}_5\text{Sn}, \text{AuSn}$	$\text{AuSn}, \text{Au}_5\text{Sn}$	$\text{Au}_5\text{Sn}, \text{SnO}_2, \text{AuSn}$
$[(\text{Me}_3\text{Sn})_4\text{Mo}(\text{CN})_8]$ (12)	SnO_2	Mo, Sn	-	-

Tab. 9.1: Zusammenstellung der Endprodukte der Thermolyse-Experimente von **1** bis **12**. Alle Experimente wurden mit einer Heizrate von 10 K min^{-1} durchgeführt.

10 Summary

Thermolysis of organometallic coordination polymers of the *super*-Prussian blue type $[(\text{Me}_3\text{Sn})_x\text{M}(\text{CN})_y]$ ($x = 4, y = 6$ for $\text{M}=\text{Fe}^{\text{II}}, \text{Ru}^{\text{II}}, \text{Os}^{\text{II}}$; $x = 3, y = 6$ for $\text{M}=\text{Fe}^{\text{III}}, \text{Co}^{\text{III}}, \text{Rh}^{\text{III}}, \text{Ir}^{\text{III}}$; $x = 2, y = 4$ for $\text{M}=\text{Ni}^{\text{II}}, \text{Pd}^{\text{II}}, \text{Pt}^{\text{II}}$; $x = 1, y = 2$ for $\text{M}=\text{Au}^{\text{I}}$ and $x = 4, y = 8$ for $\text{M}=\text{Mo}^{\text{IV}}$; see table refPhases) leads to intermetallic phases and mixed oxides, respectively. The compound Me_3SnCN which represents one building block in these polymers turns out to be a good leaving group. The preparation of some intermetallic phases is more moderate than common syntheses. The thermolysis usually leads below 500°C to amorphous products which recrystallize above 500°C . In the case of $(\text{Me}_3\text{Sn})_4\text{Fe}(\text{CN})_6$ nanocrystalline material was proofed by EXAFS.

Thermolysis under reductive/inert atmosphere leads to a bigger loss of tin than under oxidative conditions except for the cobalt containing polymer. Probably tin is immobilised by the formation of tin dioxide (before Me_3SnCN would become volatile enough) so the loss of Me_3SnCN is considerably reduced.

Heating under reductive/inert atmosphere, cooling under the same atmosphere, then heating and cooling under air, or alternatively heating and cooling under air and then heating under reductive atmosphere sometimes leads to different reaction products than heating under reductive/inert, respectively, oxidative atmosphere. In case of iridium the noble metal can be prepared upon tin dioxide. A summary of the decomposed polymeric compounds of the examined *super*-Prussian blue type is given in Table 10.1.

Starting compound	oxidative atmosphere	reductive/inert atmosphere	oxidative followed by reductive atmosphere	inert followed by oxidative atmosphere
$[(\text{Me}_3\text{Sn})_4\text{Fe}(\text{CN})_6]$ (1)	$\text{Fe}_2\text{O}_3, \text{SnO}_2$	$\text{Fe}_3\text{SnC}, \text{Sn}, \text{C}$	FeSn_2, Sn	$\text{Fe}_2\text{O}_3, \text{SnO}_2$
$[(\text{Me}_3\text{Sn})_4\text{Ru}(\text{CN})_6]$ (2)	$\text{RuO}_2, \text{SnO}_2$	Ru_3Sn_7	$\text{Ru}_3\text{Sn}_7, \text{Sn}$	$\text{RuO}_2, \text{SnO}_2$
$[(\text{Me}_3\text{Sn})_4\text{Os}(\text{CN})_6]$ (3)	SnO_2	Os, Sn	-	-
$[(\text{Me}_3\text{Sn})_3\text{Fe}(\text{CN})_6]$ (4)	$\text{Fe}_2\text{O}_3, \text{SnO}_2$	$\text{Fe}_3\text{C}, \text{FeSn}_2, \text{Sn}, \text{C}$	-	-
$[(\text{Me}_3\text{Sn})_3\text{Co}(\text{CN})_6]$ (5)	$\text{Co}_2\text{SnO}_4, \text{SnO}_2$	$\text{CoSn}_2, \text{CoSn}, \text{Sn}$	$\text{CoSn}_2, \text{CoSn}$	$\text{Co}_2\text{SnO}_4, \text{SnO}_2$
$[(\text{Me}_3\text{Sn})_3\text{Rh}(\text{CN})_6]$ (6)	$\text{Rh}_2\text{O}_3, \text{SnO}_2$	$\text{RhSn}_2, \text{unknown phase}$	$\text{RhSn}_2, \text{SnO}$	$\text{Rh}_2\text{O}_3, \text{SnO}_2$
$[(\text{Me}_3\text{Sn})_3\text{Ir}(\text{CN})_6]$ (7)	$\text{IrO}_2, \text{SnO}_2$	$\text{Ir}_5\text{Sn}_7, \text{IrSn}_2$	$\text{IrSn}_4, \text{Ir}, \text{Sn}, \text{SnO}$	$\text{Ir}, \text{SnO}_2, (\text{IrO}_2)$
$[(\text{Me}_3\text{Sn})_2\text{Ni}(\text{CN})_4]$ (8)	NiO, SnO_2	$\text{Ni}_3\text{Sn}, \text{Sn}$	$\text{Ni}_3\text{Sn}, \text{Sn}$	NiO, SnO_2
$[(\text{Me}_3\text{Sn})_2\text{Pd}(\text{CN})_4]$ (9)	$\text{Pd}, \text{SnO}_2, \text{PdO}$	$\text{Pd}_{20}\text{Sn}_{13}, \text{Pd}, \text{Sn}$	$\text{PdSn}_2, \text{Sn}, \text{unknown phase}$	$\text{SnO}_2, \text{Pd}_3\text{Sn}_2, (\text{Sn}_3\text{O}_4)$
$[(\text{Me}_3\text{Sn})_2\text{Pt}(\text{CN})_4]$ (10)	$\text{PtSn}, \text{SnO}_2, \text{Pt}_3\text{O}_4, \text{unknown phase}$	PtSn_4, Sn	PtSn_4, Sn	SnO_2, Sn
$[(\text{Et}_3\text{Sn})\text{Au}(\text{CN})_2]$ (11)	Au, SnO_2	$\text{Au}_5\text{Sn}, \text{AuSn}$	$\text{AuSn}, \text{Au}_5\text{Sn}$	$\text{Au}_5\text{Sn}, \text{SnO}_2, \text{AuSn}$
$[(\text{Me}_3\text{Sn})_4\text{Mo}(\text{CN})_8]$ (12)	SnO_2	Mo, Sn	-	-

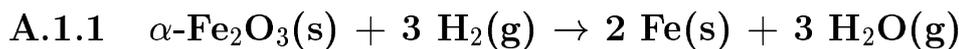
Tab. 10.1: Final products of thermolysis experiments on **1 - 12**. All experiments were carried out with 10 K min^{-1} heating rate under dynamic atmosphere.

Anhang A

Rechnungen

A.1 Reaktionsenthalpien

Die in diesem Abschnitt verwendeten Daten für ΔH , ΔS und c_p sind dem „*Handbook of chemistry and physics*“¹¹³ entnommen.



Die Reaktion $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3(\text{s}) + 3 \text{H}_2(\text{g}) \rightarrow 2 \text{Fe}(\text{s}) + 3 \text{H}_2\text{O}(\text{g})$ findet bei Raumtemperatur nicht statt. Dies ist aus den freien Reaktionsenthalpien ersichtlich:

$$\begin{aligned} \Delta_f G_{298}^0 &= 2 \cdot \Delta_f G_{298}^0(\text{Fe}, \text{s}) + 3 \cdot \Delta_f G_{298}^0(\text{H}_2\text{O}, \text{g}) \\ &\quad - \left(\Delta_f G_{298}^0(\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3, \text{s}) + 3 \cdot \Delta_f G_{298}^0(\text{H}_2, \text{g}) \right) \\ &= 2 \cdot 0 \text{ kJ mol}^{-1} + 3 \cdot (-228.6 \text{ kJ mol}^{-1}) \\ &\quad - (-742.2 \text{ kJ mol}^{-1} + 3 \cdot 0 \text{ kJ mol}^{-1}) \\ &= 56.4 \text{ kJ mol}^{-1} \end{aligned}$$

Die Berechnung der Reaktionsenthalpien bei 1000°C kann näherungsweise über den Kirchhoff'schen Satz bestimmt werden:

$$\Delta_r H_{1273}^0 = \Delta_r H_{298}^0 + \int_{298 \text{ K}}^{1273 \text{ K}} \Delta_R c_p(T) \cdot dT \quad (\text{A.1})$$

Unter der Näherung, dass c_p in etwa konstant ist, kann statt des Integrals auch die Differenz eingesetzt werden:

$$\Delta_r H_{1273}^0 = \Delta_r H_{298}^0 + (1273 \text{ K} - 298 \text{ K}) \cdot \Delta c_p \quad (\text{A.2})$$

$\Delta_r S_{1273}^0$ wird näherungsweise gleich $\Delta_r S_{298}^0$ gesetzt. Nun kann mit $\Delta_r H_{1273}^0 = \sum \Delta_f H_{298}^0(\text{Produkte}) - \sum \Delta_f H_{298}^0(\text{Edukte})$ und

$$\Delta c_p = \sum c_p(\text{Produkte}) - \sum c_p(\text{Edukte})$$

anhand der Gibbs-Helmholtz-Gleichung die Reaktionsenthalpie des Stoffes berechnet werden:

$$\Delta_f G_{1273}^0 = \Delta_r H_{1273}^0 - 1273 \text{ K} \cdot \Delta_r S_{1273}^0 \quad (\text{A.3})$$

Es ergibt sich für die Reaktion $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3 + 3 \text{ H}_2 \rightarrow 2 \text{ Fe} + 3 \text{ H}_2\text{O}$:

$$\begin{aligned} \Delta_r H_{298}^0 &= 2 \cdot H_{298}^0(\text{Fe, s}) + 3 \cdot H_{298}^0(\text{H}_2\text{O, g}) \\ &\quad - \left(H_{298}^0(\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3, \text{s}) + 3 \cdot H_{298}^0(\text{H}_2, \text{g}) \right) \\ &= 2 \cdot 0 \text{ kJ mol}^{-1} + 3 \cdot (-241.8 \text{ kJ mol}^{-1}) \\ &\quad - (-824.2 \text{ kJ mol}^{-1} + 3 \cdot 0 \text{ kJ mol}^{-1}) \\ &= 98.8 \text{ kJ mol}^{-1} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \Delta c_p &= 2 \cdot c_p(\text{Fe, s}) + 3 \cdot c_p(\text{H}_2\text{O, g}) \\ &\quad - \left(c_p(\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3, \text{s}) + 3 \cdot c_p(\text{H}_2, \text{g}) \right) \\ &= 2 \cdot 25.1 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1} + 3 \cdot 33.6 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1} \\ &\quad - (103.9 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1} + 3 \cdot 28.8 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}) \\ &= -39.3 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \Delta_r H_{1273}^0 &= \Delta_r H_{298}^0 + (1273 \text{ K} - 298 \text{ K}) \cdot \Delta c_p \\ &= 98.8 \text{ kJ mol}^{-1} + 975 \text{ K} \cdot (-39.3 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}) \\ &= 60.48 \text{ kJ mol}^{-1} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \Delta_r S_{1273}^0 &= 2 \cdot S_{298}^0(\text{Fe, s}) + 3 \cdot S_{298}^0(\text{H}_2\text{O, g}) \\ &\quad - \left(S_{298}^0(\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3, \text{s}) + 3 \cdot S_{298}^0(\text{H}_2, \text{g}) \right) \\ &= 2 \cdot 27.3 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1} + 3 \cdot 188.8 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1} \\ &\quad - (87.4 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1} + 3 \cdot 130.7 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}) \\ &= 141.5 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1} \end{aligned}$$

Mit Hilfe dieser Daten kann nun die Reaktionsenthalpie der Reaktion $\text{Fe}_2\text{O}_3 + 3 \text{ H}_2 \rightarrow 2 \text{ Fe} + 3 \text{ H}_2\text{O}$ berechnet werden:

$$\begin{aligned}\Delta_r G_{1273}^0 &= \Delta_r H_{1273}^0 - 1273 \cdot \Delta_r S_{1273}^0 \\ &= 60.48 \text{ kJ mol}^{-1} - 1273 \cdot 141.5 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1} \\ &= -119.65 \text{ kJ mol}^{-1}\end{aligned}$$

Es ist ersichtlich, dass die Reaktion bei 1000°C stattfinden kann.

A.1.2 $\text{SnO}_2(\text{s}) + 2 \text{H}_2(\text{g}) \rightarrow \text{Sn}(\text{s}) + 2 \text{H}_2\text{O}(\text{g})$

Ähnlich ist die Situation beim SnO_2 : $\text{SnO}_2(\text{s}) + 2 \text{H}_2(\text{g}) \rightarrow \text{Sn}(\text{s}) + 2 \text{H}_2\text{O}(\text{g})$. Bei Raumtemperatur gilt hier:

$$\begin{aligned} \Delta_f G_{298}^0(\text{Reaktion}) &= \Delta_f G_{298}^0(\text{Sn, s}) + 2 \cdot \Delta_f G_{298}^0(\text{H}_2\text{O, g}) \\ &\quad - \left(\Delta_f G_{298}^0(\text{SnO}_2, \text{s}) + 2 \cdot \Delta_f G_{298}^0(\text{H}_2, \text{g}) \right) \\ &= 0 \text{ kJ mol}^{-1} + 2 \cdot (-228.6 \text{ kJ mol}^{-1}) \\ &\quad - (-513.7 \text{ kJ mol}^{-1} + 2 \cdot 0 \text{ kJ mol}^{-1}) \\ &= 56.5 \text{ kJ mol}^{-1} \end{aligned}$$

Für 1000°C ergibt sich:

$$\begin{aligned} \Delta_r H_{298}^0 &= H_{298}^0(\text{Sn, s}) + 2 \cdot H_{298}^0(\text{H}_2\text{O, g}) \\ &\quad - \left(H_{298}^0(\text{SnO}_2, \text{s}) + 2 \cdot H_{298}^0(\text{H}_2, \text{g}) \right) \\ &= 0 \text{ kJ mol}^{-1} + 2 \cdot (-241.8 \text{ kJ mol}^{-1}) \\ &\quad - (-577.6 \text{ kJ mol}^{-1} + 2 \cdot 0 \text{ kJ mol}^{-1}) \\ &= 94.0 \text{ kJ mol}^{-1} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \Delta c_p &= c_p(\text{Sn, s}) + 2 \cdot c_p(\text{H}_2\text{O, g}) \\ &\quad - \left(c_p(\text{SnO}_2, \text{s}) + 2 \cdot c_p(\text{H}_2, \text{g}) \right) \\ &= 27.0 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1} + 2 \cdot 33.6 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1} \\ &\quad - (52.6 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1} + 2 \cdot 28.8 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}) \\ &= -16.0 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \Delta_r H_{1273}^0 &= \Delta_r H_{298}^0 + (1273 \text{ K} - 298 \text{ K}) \cdot \Delta c_p \\ &= 94.0 \text{ kJ mol}^{-1} + 975 \text{ K} \cdot (-16.0 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}) \\ &= 78.4 \text{ kJ mol}^{-1} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}\Delta_r S_{1273}^0 &= S_{298}^0(\text{Sn, s}) + 2 \cdot S_{298}^0(\text{H}_2\text{O, g}) \\ &\quad - \left(S_{298}^0(\text{SnO}_2, \text{s}) + 2 \cdot S_{298}^0(\text{H}_2, \text{g}) \right) \\ &= 51.2 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1} + 2 \cdot 188.8 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1} \\ &\quad - (49.0 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1} + 2 \cdot 130.7 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}) \\ &= 118.4 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}\end{aligned}$$

Mit Hilfe dieser Daten kann nun die Reaktionsenthalpie der Reaktion $\text{SnO}_2(\text{s}) + 2 \text{H}_2(\text{g}) \rightarrow \text{Sn}(\text{s}) + 2 \text{H}_2\text{O}(\text{g})$ berechnet werden:

$$\begin{aligned}\Delta_r G_{1273}^0 &= \Delta_r H_{1273}^0 - 1273 \cdot \Delta_r S_{1273}^0 \\ &= 78.4 \text{ kJ mol}^{-1} - 1273 \cdot 118.4 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1} \\ &= -72.3 \text{ kJ mol}^{-1}\end{aligned}$$

Auch diese Reaktion findet bei 1000°C statt.

A.1.3 $\text{SnO}_2(\text{s}) + \text{H}_2(\text{g}) \rightarrow \text{SnO}(\text{s}) + \text{H}_2\text{O}(\text{g})$

Auch für die Reaktion $\text{SnO}_2(\text{s}) + \text{H}_2(\text{g}) \rightarrow \text{SnO}(\text{s}) + \text{H}_2\text{O}(\text{g})$ gilt bei Raumtemperatur:

$$\begin{aligned}\Delta_f G_{298}^0(\text{Reaktion}) &= \Delta_f G_{298}^0(\text{SnO}, \text{s}) + \Delta_f G_{298}^0(\text{H}_2\text{O}, \text{g}) \\ &\quad - \left(\Delta_f G_{298}^0(\text{SnO}_2, \text{s}) + \Delta_f G_{298}^0(\text{H}_2, \text{g}) \right) \\ &= -251.9 \text{ kJ mol}^{-1} + (-228.6 \text{ kJ mol}^{-1}) \\ &\quad - (-515.8 \text{ kJ mol}^{-1} + 0 \text{ kJ mol}^{-1}) \\ &= 35.3 \text{ kJ mol}^{-1}\end{aligned}$$

Die Reaktion findet bei Raumtemperatur also nicht statt. Für 1000°C ergibt sich:

$$\begin{aligned}\Delta_r H_{298}^0 &= H_{298}^0(\text{SnO}, \text{s}) + H_{298}^0(\text{H}_2\text{O}, \text{g}) \\ &\quad - \left(H_{298}^0(\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3, \text{s}) + 3 \cdot H_{298}^0(\text{H}_2, \text{g}) \right) \\ &= -280.7 \text{ kJ mol}^{-1} + (-241.8 \text{ kJ mol}^{-1}) \\ &\quad - (-577.6 \text{ kJ mol}^{-1} + 0 \text{ kJ mol}^{-1}) \\ &= 55.1 \text{ kJ mol}^{-1}\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}\Delta c_p &= c_p(\text{SnO}, \text{s}) + c_p(\text{H}_2\text{O}, \text{g}) \\ &\quad - \left(c_p(\text{SnO}_2, \text{s}) + c_p(\text{H}_2, \text{g}) \right) \\ &= 44.3 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1} + 33.6 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1} \\ &\quad - (52.6 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1} + 28.8 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}) \\ &= -3.5 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}\Delta_r H_{1273}^0 &= \Delta_r H_{298}^0 + (1273 \text{ K} - 298 \text{ K}) \cdot \Delta c_p \\ &= 55.1 \text{ kJ mol}^{-1} + 975 \text{ K} \cdot (-3.5 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}) \\ &= 51.7 \text{ kJ mol}^{-1}\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}\Delta_r S_{1273}^0 &= S_{298}^0(\text{SnO}, \text{s}) + S_{298}^0(\text{H}_2\text{O}, \text{g}) \\ &\quad - \left(S_{298}^0(\text{SnO}_2, \text{s}) + S_{298}^0(\text{H}_2, \text{g}) \right) \\ &= 57.2 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1} + 188.8 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1} \\ &\quad - (49.0 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1} + 130.7 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}) \\ &= 66.3 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}\end{aligned}$$

Mit Hilfe dieser Daten kann nun die Reaktionsenthalpie der Reaktion $\text{SnO}_2(\text{s}) + 2 \text{H}_2(\text{g}) \rightarrow \text{Sn}(\text{s}) + 2 \text{H}_2\text{O}(\text{g})$ berechnet werden:

$$\begin{aligned}\Delta_r G_{1273}^0 &= \Delta_r H_{1273}^0 - 1273 \cdot \Delta_r S_{1273}^0 \\ &= 51.7 \text{ kJ mol}^{-1} - 1273 \cdot 66.3 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1} \\ &= -32.7 \text{ kJ mol}^{-1}\end{aligned}$$

Auch diese Reaktion findet bei 1000°C statt.

Anhang B

Liste der Veröffentlichungen

B.1 Zeitschriften

M. REHBEIN, M. EPPLE, R.D. FISCHER, *Solid State Science*, **2000**, *2*, 473.

M. REHBEIN, M. EPPLE, R.D. FISCHER, *Thermochimica Acta*, im Druck.

B.2 Poster

M. REHBEIN, M. EPPLE, R.D. FISCHER, *Polymere Metallcyanide als Vorstufen für intermetallische Phasen*, DFG-Schwerpunktprogramm „Reaktivität von Festkörpern“, **03.03.1999-05.03.1999**, Bonn-Röttgen.

M. REHBEIN, M. EPPLE, R.D. FISCHER, *Neue Ergebnisse der Thermolyse polymerer Metallcyanide*, GEFTA-Jahrestagung 2000, **17.05.2000-19.05.2000**, Dresden.

M. REHBEIN, M. EPPLE, R.D. FISCHER, *Ergebnisse der Thermolyse von $[(Me_3Sn)_3Ir(CN)_6]$, $[(Me_3Sn)_3Rh(CN)_6]$, $[(Me_3Sn)_2Ni(CN)_4]$ und $[(Me_3Sn)_4Mo(CN)_8]$* , GDCh-Jungchemikerforum, **20.09.2000-22.09.2000**, Hamburg.

M. REHBEIN, M. EPPLE, R.D. FISCHER, *4th Workshop on Functional Materials Synthesis and Characterisation of Mesoscale Systems*, **05.04.2001-06.04.2001**, Geesthacht.

B.3 Vorträge

M. REHBEIN, M. EPPLE, R.D. FISCHER, *Polymere Metallcyanide: Ausgangsverbindung für neuartige wohlstrukturierte Werkstoffe*, GEFTA Jahrestagung 1998, **04.06.1998-05.06.1998**, Stuttgart.

M. REHBEIN, M. EPPLE, R.D. FISCHER, *Maßgeschneiderte polymere Metallcyanide als Vorstufen für intermetallische Phasen*, DFG-Schwerpunktprogramm „Reaktivität von Festkörpern“, **30.08.1998-01.09.1998**, Bonn-Röttgen.

M. REHBEIN, M. EPPLE, R.D. FISCHER, *Polymere Metallcyanide als Vorstufen für intermetallische Phasen*, DFG-Schwerpunktprogramm „Nanoporöse Kristalle“, **22.04.1999-24.04.1999**, Worpswede.

M. REHBEIN, M. EPPLE, R.D. FISCHER, *Untersuchung der Thermolyse polymerer Metallcyanide*, GEFTA-Jahrestagung 1999, **15.09.1999-17.09.1999**, Weinheim.

M. REHBEIN, M. EPPLE, R.D. FISCHER, *Von polymeren Metallcyaniden zu nanokristallinen Teilchen*, Ulm-Freiburger Kalorimetrietage, **22.03.2001**, Freiberg.

M. REHBEIN, M. EPPLE, R.D. FISCHER, *Von polymeren Metallcyaniden zu nanokristallinen Teilchen*, Graduiertenkolleg „Design and Characterisation of Functional Materials“, **18.04.2001**, Hamburg.

Literaturverzeichnis

- [1] A. CICCIOLO, G. BALDUCCI, G. GIGLI, L. PERING, J.J. KUNTZ, J.C. GACHON, *Ber. Bunsen-Ges.*, **1998**, *102*, 1275.
- [2] A. FELTZ, H.G. SCHUSTER, Technical Report WO 9322255, Siemens Matsushita Components GmbH und Co-KG, **1993**.
- [3] Y. MURAKAMI, S. TSUCHIYA, K. YAHIKOZAWA, Y. TAKASU, *J. Mater. Sci. Lett.*, **1994**, *13*, 1773.
- [4] M.S. EL-SHALL, W. SLACK, D. HANLEY, D. KANE, *Mater. Res. Soc. Symp. Proc.*, **1994**, *351*, 369.
- [5] K. FURUTA, A. NISHIDA, H. YATA, K. NARUI, Y. KOHTOKU, *Appl. Catal. A*, **1997**, *164*, 149.
- [6] T. KAMIOKA, T. ICHIKAWA, M. SHIGETSU, T. KUROKAWA, Technical Report JP 09038501, Mazda Motor Japan, **1997**.
- [7] A. ONDA, T. KOMATSU, T. YASHIMA, *Chem. Commun.*, **1998**, *9*, 1507.
- [8] H. BIELAWA, O. HINRICHSSEN, A. BIRKNER, M. MUHLER, *Angew. Chem.*, **2001**, *113*, 1093.
- [9] M. PSZONICKA, *J. Catal.*, **1979**, *56*, 472.
- [10] S. GALVAGNO, G. CAPANELLI, G. NERI, R. PIETROPAOLO, *J. Mol. Catal.*, **1991**, *64*, 237.
- [11] V.M. DESHPANDE, K. RAMNARAYAN, C.S. NARASIMHAN, *J. Catal.*, **1990**, *121*, 174.
- [12] S. GALVAGNO, A. DONATO, G. NERI, R. PIETROPAOLO, *Catal. Lett.*, **1991**, *8*, 9.
- [13] S. GALVAGNO, A. DONATO, G. NERI, R. PIETROPAOLO, G. CAPANELLI, *J. Mol. Catal.*, **1993**, *78*, 227.

- [14] A. PICIRILLI, Y. POILLOUX, S. PRONIER, J. BARRAULT. PICIRILLI, Y. POILLOUX, S. PRONIER, J. BARRAULT, *Bull. Soc. Chim. Fr.*, **1995**, *132*, 1109.
- [15] L. MERCADANTE, G. NERI, C. MILONE, A. DONATO, S. GALVAGNO, *J. Mol. Catal.*, **1996**, *105*, 93.
- [16] Y. POILLOUX, A. PICIRILLI, J. BARRAULT, *J. Mol. Catal. A: Chem.*, **1996**, *108*, 161.
- [17] G. NERI, L. MERCADANTE, C. MILONE, R. PIETROPAOLO, S. GALVAGNO, *J. Mol. Catal. A: Chem.*, **1996**, *108*, 41.
- [18] P. CLAUS, *Top. Catal.*, **1998**, *51*, 51.
- [19] P. GALLEZOT, D. RICHARD, *Catal. Rev. - Sci. Eng.*, **1998**, *40*, 81.
- [20] Y. POILLOUX, F. AUTIN, C. GUIMON, J. BARRAULT, *J. Catal.*, **1998**, *176*, 215.
- [21] S. GALVAGNO, C. MILONE, A. DONATO, G. NERI, R. PIETROPAOLO, *Catal. Lett.*, **1993**, *18*, 349.
- [22] G. NERI, L. MERCADANTE, A. DONATO, A.M. VISCO, S. GALVAGNO, *Catal. Lett.*, **1994**, *29*, 379.
- [23] R. JACQUOT, J.-M. LECLERCQ, C. MERCIER, J.-M. POPA, Technical Report WO 9622832, Rhone-Poulenc Chimie, **1996**.
- [24] B. YEBKA, L. EL-FARTH, C. JULIEN, G.A. NAZRI, *Mater. Res. Soc. Symp. Proc.*, **1999**, *548*, 99.
- [25] T.K. GUPTA, H.E. PIETSCH, Technical Report US 4297250, Westinghouse Electric Corp., USA, **1981**.
- [26] O. MAO, R.L. TURNER, I.A. COURTNEY, B.D. FREDERICKSEN, M.I. BUCKETT, L.J. KRAUSE, J.R. DAHN, *Electrochem. Solid-State Lett.*, **1999**, *2*, 3.
- [27] R. USON, J. FORNIES, M.A. USON, E. LALINDE, *J. Organomet. Chem.*, **1980**, *185*, 359.
- [28] ASM HANDBOOK, *Binary alloy phase diagrams*, ASM International, Materials Park, Ohio, **1991**.
- [29] O. NIAL, *Svensk Kem. Tidskr.*, **1947**, *59*, 229.

- [30] G. LINDNER, *IR-Spektroskopie*, in: Naumer,¹¹⁴ **1990**, 163.
- [31] S.L. FLEGLER, J.W. HECKMANN, K.L. KLOMPARENS, *Elektornenmikroskopie - Grundlagen, Methoden Anwendung*, Spektrum Verlag, **1995**.
- [32] DIN, DIN 51005 - Thermische Analyse, Technical report, DIN Deutsches Institut für Normung e.V., Berlin, **1993**.
- [33] D. KRUG, *Kalorimetrie und Thermische Analyse*, in: Naumer,¹¹⁴ **1990**, 10.
- [34] H.K. CAMMENGA, M. EPPLE, *Angew. Chem.*, **1995**, *107*, 1284.
- [35] W.F. HEMMINGER, H.K. CAMMENGA, *Methoden der Thermischen Analyse*, Springer Verlag, **1989**.
- [36] H. SCHREIBNER, *Röntgenspektroskopie*, in: Naumer,¹¹⁴ **1990**, 210.
- [37] J. STRÄHLE, *Kristallstrukturanalyse*, in: Naumer,¹¹⁴ **1990**, 299.
- [38] A.K. CHEETHAM, A.P. WILKINSON, *Angew. Chem.*, **1992**, *104*, 1594.
- [39] JCPDS, Powder diffraction file, International Centre for Diffraction Data, 1601 Park Lane, Swarthmore, PA 19081-2389, USA.
- [40] L.B. MCCLUSKER, R.B. VON DREELE, P.E. COX, D. LOUËR, P. SCARDI, *J. Appl. Cryst.*, **1999**, *32*, 36.
- [41] B.K. TEO, *EXAFS: Basic Principles and Data Analysis*, Springer Verlag, **1986**.
- [42] H. BERTAGNOLLI, T.S. ERTEL, *Angew. Chem.*, **1994**, *106*, 15.
- [43] J.M. HOLLAS, *Moderne Methoden in der Spektroskopie*, Vieweg, Braunschweig, 2. auflage edition, **1995**, 306.
- [44] M. HESSE, H. MEIER, B. ZEEH, *Spektroskopische Methoden in der organischen Chemie*, **1991**, 201.
- [45] M. HESSE, H. MEIER, B. ZEEH, *Spektroskopische Methoden in der organischen Chemie*, **1991**, 69.
- [46] P. ATKINS, *Physical Chemistry*, Oxford University Press, **1998**, 527.
- [47] K. YÜNLÜ, *Dissertation*, Universität Hamburg, **1983**.
- [48] U. BEHRENS, A.K. BRIMAH, R.D. FISCHER, *J. Organomet. Chem.*, **1991**, *411*, 325.

- [49] E. SIEBEL, *Dissertation*, Universität Hamburg, **1999**.
- [50] R. ECKHARDT, *Dissertation in Vorbereitung*, Universität Hamburg, **2001**.
- [51] G. GOTTFRIED, J.G. NAGELSCHMIDT, *Z. Kristallogr.*, **1930**, 357.
- [52] J. LORBERTH, *Chem. Ber.*, **1965**, *98*, 1201.
- [53] D. SEYFERTH, N. KAHLEN, *J. Org. Chem.*, **1960**, *25*, 809.
- [54] D. SEYFERTH, N. KAHLEN, *J. Am. Chem. Soc.*, **1960**, *82*, 1080.
- [55] L.J. BELLAMY, *Advances in Infrared Group Frequencies*, Chapman and Hall, London, **1968**.
- [56] K. GYÖRYOVÁ, P. MOHAI, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **1982**, *492*, 175.
- [57] A.K. BRIMAH, E. SIEBEL, R.D. FISCHER, N.A. DAVIES, D.C. APPERLEY, *J. Organomet. Chem.*, **1994**, *475*, 85.
- [58] E.O. SCHLEMPER, D. BRITTON, *Inorg. Chem.*, **1966**, *5*, 507.
- [59] P. BRANDT, U. ILLGEN, R.D. FISCHER, E.S. MARTINEZ, R.D. CALLEJA, *Z. Naturforsch. B: Chem. Sci.*, **1993**, *48*, 1565.
- [60] K.R. DUNBAR, R.A. HEINTZ, *Progr. Inorg. Chem.*, **1997**, *45*, 283.
- [61] M. FRÖBA, R. KÖHN, G. BOUFFAUD, O. RICHARD, G. VAN TENDELOO, *Chem. Mater.*, **1999**, *11*, 2858.
- [62] W.H. BAUR, *Acta Cryst.*, **1956**, *9*, 515.
- [63] S. BEHRENS, M. BETTENHAUSEN, A.C. DEVESON, A. EICHHÖFER, D. FENSKE, L.A.U. WOGGON, *Angew. Chem.*, **1996**, *108*, 2360.
- [64] S. BEHRENS, M. BETTENHAUSEN, A.C. DEVESON, A. EICHHÖFER, D. FENSKE, *Angew. Chem.*, **1997**, *109*, 2874.
- [65] S. HIRZBERGER, pers. Mitteilung, **2001**.
- [66] C. NOELLNER, *Liebigs Ann. Chem.*, **1860**, *115*, 233.
- [67] C.A. EDWARDS, A. PREECE, *J. Iron Steel Inst.*, **1931**, *124*, 61.
- [68] J.A. VAN BEEK, S.A. STOLK, F.J.J. VAN LOO, *Z. Metallkd.*, **1982**, *73*, 439.
- [69] H.H. STADELMAIER, L.J. HUETTER, *Acta Metall.*, **1959**, *7*, 415.
- [70] S.E.H. ETAIW, A.M.A. IBRAHIM, *J. Organomet. Chem.*, **1996**, *522*, 77.

- [71] S. ELLER, *Diplomarbeit*, Universität Hamburg, **1988**.
- [72] H. HANIKA-HEIDL, *Dissertation in Vorbereitung*, Universität Hamburg, **2002**.
- [73] S.V. MESCHEL, O.J. KLEPPA, *Thermochim. Acta*, **1998**, 314, 205.
- [74] O. SCHWOMMA, H. NOWOTNY, A. WITTMANN, *Monatshefte d. Chemie*, **1964**, 95, 1538.
- [75] A.F. HOLLEMANN, E. WIBERG, *Lehrbuch der anorganischen Chemie*, 91.-100. Auflage, **1985**.
- [76] K. KOBAYASHI, M. OKADA, Technical Report JP 06283438, Nippon Oxygen Co Ltd, Japan, **1993**.
- [77] D. TANG, S. WEN, S. CHEN, *Huagong Yejin*, **1997**, 18, 193.
- [78] M. ITO, Y. MURAKAMI, H. KAJI, H. OHKAWAUCHI, K. YAHIKOZAWA, Y. TAKASU, *J. Electrochem. Soc.*, **1994**, 141, 1243.
- [79] G.A. RIZZI, M. SAMBI, A. MAGRIN, G. GRANOZZI, *Surf. Sci.*, **2000**, 454, 30.
- [80] A.J.G. ZARBIN, M.D. VARGAS, O.L. ALVES, *J. Mater. Chem.*, **1999**, 519, 9.
- [81] Y. MURAKAMI, S. ICHIKAWA, Y. TAKASU, *Denki Kagaku oyobi Kogyo Butsuri Kagaku*, **1997**, 65, 992.
- [82] S. ELLER, *Dissertation*, Universität Hamburg, **1992**.
- [83] R. TARHOUNI, *Dissertation*, Universität Hamburg, **1996**.
- [84] F. WÜST, *Z. Elektrochem.*, **1909**, 15, 580.
- [85] L.G. KNOWLTON, *J. Phys. Chem.*, **1928**, 32, 1578.
- [86] A.K. BRIMAH, *Dissertation*, Universität Hamburg, **1996**.
- [87] R.T. PHELPS, E.A. GULBRANSEN, J.W. HICKMANN, *Ind. engg. Chem. anal. Edit.*, **1946**, 18, 391.
- [88] J.A. HEDVALL, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **1915**, 92, 369.
- [89] O. NIAL, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **1938**, 238, 287.
- [90] K. LEWKONJA, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **1908**, 59, 298.

- [91] S. GERIGHAUSEN, R. WARTCHOW, M. BINNEWIES, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **1998**, *624*, 1057.
- [92] E. SIEBEL, *Diplomarbeit*, Universität Hamburg, **1992**.
- [93] L. GMELIN, *Gmelin Rhodium Vol. A*, Gmelin, **1933**.
- [94] L. WÖHLER, W. MÜLLER, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **1925**, *149*, 136.
- [95] A. LANG, W. JEITSCHKO, *J. Mater. Chem.*, **1996**, *6*, 1897.
- [96] H. NOWOTNY, K. SCHUBERT, U. DETTINGER, *Metallforschung*, **1946**, *1*, 137.
- [97] I.S. KULIKOV, *Z. Metallkunde*, **1981**, *72*, 525.
- [98] N. BESTAOU, E. PROUZET, *Chem. Mater.*, **1997**, *9*, 1036.
- [99] Y. MURAKAMI, H. OHKAWAUCHI, M. ITO, K. YAHIKOZAWA, Y. TAKASU, *Electrochim. Acta*, **1994**, *39*, 2551.
- [100] B. HASSE, pers. Mitteilung, **2001**.
- [101] A.K. NIKUMBH, A.E.ATHARE, V.B. RAUT, *Thermochim. Acta*, **1991**, *186(2)*, 217.
- [102] E.R. JETTE, E. FETZ, *Metallw.*, **1935**, *14*, 165.
- [103] F. LIHL, H. KIRNBAUER, *Z. Metallkd.*, **1957**, *48*, 9.
- [104] N. SARAH, K. ALASAFI, K. SCHUBERT, *Z. Metallkd.*, **1981**, *72*, 517.
- [105] S.H. JÖRGENSEN, *J. Prakt. Chem.*, **1877**, *16*, 344.
- [106] K. SCHUBERT, H. PFISTERER, *405*, **1949**, *40*.
- [107] V. SIMIC, Z. MARINKOVIC, *J. Less-Common Met.*, **1977**, *51*, 177.
- [108] U. BEHRENS, A.K. BRIMAH, K. YÜNLÜ, R.D. FISCHER, *Angew. Chem.*, **1993**, *105*, 117.
- [109] R.A. JACOBSON, *Angew. Chem.*, **1995**.
- [110] N.A. KHAN, N. BABER, M.Z. IQBAL, M. MAZHAR, *Chem. Mater.*, **1993**, *5*, 1283.
- [111] M. REHBEIN, *Elementaranalyse 2.0*, **1999-2001**.

- [112] Australian Synchrotron Research Program Inc., c/o The Australian Nuclear Science and Technology Organisation, Australia, *XFIT*, **1998**.
- [113] D.R. LIDE (Editor), *Handbook of chemistry and physics*, 75th edition edition, **1995**.
- [114] H. NAUMER (Editor), *Untersuchungsmethoden in der Chemie - Einführung in die moderne Analytik*, Thieme Verlag, **1990**.

Lebenslauf

Name Marcus Rehbein
Geburtsdatum 04.07.1970
Geburtsort Hamburg

Ausbildung

August 1976-Juli 1980 Grundschule Griekstrasse/Marientaler Strasse
August 1980-Juni 1990 Gymnasium Hamm
Juni 1990 Abitur
Juli 1990-September 1991 Zivildienst in der Jugendherberge
Rotenburg (Wümme)
Oktober 1991-November 1993 Grundstudium Chemie, Universität Hamburg
November 1993 Vordiplom
Dezember 1993-November 1996 Hauptstudium Chemie, Universität Hamburg
November 1996 Diplomprüfung
Januar 1997-September 1997 Diplomarbeit im AK Dannecker,
Universität Hamburg
Dezember 1997-Juli 2001 Dissertation im AK Fischer,
Universität Hamburg

Berufstätigkeit während des Studiums

April 1994-Juli 1994
November 1994-Februar 1995
April 1995-Juli 1995
November 1995-Februar 1996
April 1996-Juli 1996
Juli 1994-August 1997
April 1998-März 2001
seit April 2001

} Akademischer Tutor am Fachbereich Chemie

Studentische Hilfskraft am Institut für
Physikalische Chemie; Betreuung der
EDV-Einrichtungen des Fachbereiches
Wissenschaftlicher Mitarbeiter; Betreuung
des 1. Semesters Pharmazie
Stipendiat im Graduiertenkolleg „Design and
Characterisation of Functional Materials“