

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.