

7. Zusammenfassung

Die inneren Oberflächen der dreidimensional vernetzten Koordinationspolymere (1), (2), (3), (4), (5), (6), (12), (13), (15), (17), (18) und (19) mit unterschiedlich

Verbindungen	M_r / D_c (cm^3/mol)	Gitterkonstanten (Å)	Durchschnittlich innere Oberfläche (m^2/g)	Maximal NO_2 -Sorption (mol/mol)
$[(\text{Me}_3\text{Sn})_4\text{Fe}(\text{CN})_6]$ (1)	477		8,10	3,99
$[(\text{Cp}_2\text{Co})(\text{Me}_3\text{Sn})_3\text{Fe}(\text{CN})_6]$ (2)	550 ^[47]	$C2/c$ ^[48] : $a = 17,995$ $b = 15,570$ $c = 12,360$ $\beta = 92,60(^\circ)$	2,18	
$[\text{Zn}_2\text{Fe}(\text{CN})_6 \cdot 3\text{H}_2\text{O}]$ (3)	201	$a = 9,076$	134,33	0,57
$[\text{Cd}_2\text{Fe}(\text{CN})_6 \cdot 3\text{H}_2\text{O}]$ (4)	206	$a = 5,165$	17,01	0,50
$[\text{KLaFe}(\text{CN})_6 \cdot 5\text{H}_2\text{O}]$ (5)	173	$a = 5,174$	0,21	
$[\text{KDyFe}(\text{CN})_6 \cdot \text{H}_2\text{O}]$ (6)	156	$a = 5,236$	26,18	1,40
$[\text{Ag}_3\text{Co}(\text{CN})_6]$ (13)	185 ^[47]	$D_{3d}^1/P31m$ ^[27] : $a = 7,030$ $c = 7,127$	701,03	0,08
$[(\text{Me}_3\text{Sn})_3\text{Co}(\text{CN})_6]$ (12)	460 ^[47]	$P2_1/c$ ^[47] : $a = 16,857$ $b = 12,941$ $c = 14,664$ $\beta = 106,99(^\circ)$	21,49	0,51
$[(\text{Me}_3\text{Sn})_4\text{Mo}(\text{CN})_8]$ (15)			5,16	0,89
$[(\text{Me}_3\text{Sn})_4\text{Mo}(\text{CN})_8 \cdot 2\text{THF}]$	579 ^[39]	$D_{3d}^1/P31m$ ^[39] : $a = 13,1912$ $c = 11,4482$		
$[(\text{Me}_3\text{Sn})\text{Cu}(\text{CN})_2 \cdot 0,5\text{bpy}]$ (17)	420 ^[49]	$P2_1/c$ ^[49] : $a = 10,035$ $b = 11,980$ $c = 12,425$ $\beta = 110,94(^\circ)$	5,71	0,21
$[(\text{Bu}_4\text{N})(\text{Me}_3\text{Sn})\text{Cu}_2(\text{CN})_4]$ (18)	477 ^[40]	$C2/m$ ^[40] : $a = 16,74$ $b = 14,02$ $c = 14,08$ $\beta = 106,4950(^\circ)$	0,83	
$[(\text{Bu}_4\text{N})\text{Cu}_3(\text{CN})_4 \cdot \text{CH}_3\text{CN}]$ (19)	578 ^[41]	$C2$ ^[41] : $a = 16,8572$ $b = 14,1180$ $c = 13,3910$ $\beta = 113,30(^\circ)$	23,58	

7. Zusammenfassung

großen Hohlräumen wurden unter anderen mittels der sogenannten BET - Methode analysiert.

Zusammenhänge zwischen der inneren Oberfläche und der Gitterkonstanten werden näher untersucht, wie z.B. im Fall der Verbindungen (3) und (4) sowie die Verbindungen (5) und (6). Wenn die Gitterkonstanten gleich oder vergleichbar sind, übt eine eingelagerte Gruppe wie Cp_2Co^+ und Me_3Sn^+ einen negativen Einfluß auf das Ausmaß der inneren Oberfläche aus, wie z.B. im Fall der Verbindungen (1) und (2), der Verbindungen (12) und (13) sowie der Verbindungen (18) und (19).

Die NO_2 -Sorptionsisothermen der Verbindungen (1), (3) ~ (17) werden in dieser Arbeit bei Raumtemperatur und Normaldruck manometrisch bestimmt. Die erhaltenen NO_2 -Sorptionsisothermen können in „chemisch“ und „physikalisch“ bedingt unterteilt werden.

Wenn das zentrale Metallion oxidierbar (z.B. Fe(II)) ist, kann NO_2 „chemisch“ vom Polymer sorbiert werden, wobei das zentrale Fe(II) - Ion zum Fe(III) - Ion oxidiert, und das sorbierte Gas von NO_2 zum NO_2^- - Ion reduziert wird. Nach einer chemischen Sorption kann man die Ausgangsverbindung nicht wieder durch physikalische Methoden (z.B. Erhitzen, im Vakuum) entfernen, aber mittels chemischer Methoden (durch Reduktionsmittel, wie z.B. KI , NaHSO_4) läßt sie sich ebenfalls zurückerhalten.

Wenn das zentrale Metallatom nicht weiter oxidierbar ist (z.B. Fe(III) , Co(III) , Mo(IV)), kann das NO_2 - Gas von diesen Verbindungen nur physikalisch adsorbiert wurden. Diese Art der Sorption verändert die Kristallstruktur des erhaltenen Verbindung nicht, obwohl das sorbierte Gas als N_2O_4 vom Polymer aufgenommen wird. Die Me_3Sn - Gruppe scheint diese physikalische Sorption

7. Zusammenfassung

zu fördern. Die inneren Oberflächen des Polymers sind hier keine schlüssigen Kenngrößen. Beim Erhitzen auf 150°C unter N₂ oder in Vakuum kann das sorbierte Gas wieder vollständig entfernt und die Ausgangsverbindung chemisch unverändert zurückerhalten wurden.

Die NO₂-Aufnahme und Wiederabgabe lässt sich in einigen Fällen vielfach wiederholen, wobei das Aufnahmevermögen für das Gas stetig und signifikant zunimmt.

7. Zusammenfassung

Manometrische Bestimmung der NO₂-Sorptionisothermen von Superberliner Blau – Derivaten und Charakterisierung der inneren Oberflächen mittels der BET - Methode

(Summary)

The inner surfaces of coordination polymers [(Me₃Sn)₄Fe(CN)₆](**1**), [(Cp₂Co)(Me₃Sn)₃Fe(CN)₆](**2**), [Zn₂Fe(CN)₆•3H₂O](**3**), [Cd₂Fe(CN)₆•3H₂O](**4**), [KLaFe(CN)₆•5H₂O](**5**), [KDyFe(CN)₆•H₂O](**6**), [(Me₃Sn)₃Co(CN)₆](**12**), [Ag₃Co(CN)₆](**13**), [(Me₃Sn)₄Mo(CN)₈](**15**), [(Me₃Sn)Cu(CN)₂•0,5bpy](**17**), [(Bu₄N)(Me₃Sn)Cu₂(CN)₄](**18**) and [(Bu₄N)Cu₃(CN)₄•CH₃CN](**19**) were analysed with BET-method. These polymers are tridimensionally cross-linked and have different large cavities.

The relationship between the inner surface and the lattice constant have been examined in detailed, for example the coordination polymer (**3**) was compared with (**4**) as well as (**5**) with (**6**). If the lattice constants are identical or comparable, an intercalary group like Cp₂Co⁺ or Me₃Sn⁺ performs a negative influence on the area of the inner surface, comparing the coordination polymers (**1**) with (**2**), (**12**) with (**13**) as well as (**18**) with (**19**).

The NO₂-adsorption-isotherms of the coordination polymers (**1**), (**3**) ~ (**17**) were determined manometrically at the room temperature and normal pressure. The NO₂-adsorption-isotherms can be divided into "chemical" and "physical" adsorption.

If the central metal atoms of the coordination polymers can be oxidized (e.g. Fe(II)), NO₂ will be adsorbed chemically by the polymers, the central atom will be oxidized (e.g. Fe(II) to Fe(III)), at the same time the adsorbed NO₂ is reduced to NO₂⁻. The experiments of adsorption and desorption are in accordance with the mechanism of chemical adsorption, that is, once a chemical adsorption

7. Zusammenfassung

happens, it is impossible to get the initial coordination polymers through physical means (e.g. by heating, or cooling); but it is possible by chemical means (e.g. using KI, or NaHSO₃).

If the central metal atom can not be oxidized (e.g. Fe(III), Co(III), Mo(IV)), NO₂ can only be adsorbed physically by the coordination polymers. This kind of adsorption does not change the crystal structure of the coordination polymers. NO₂ is adsorbed in the form of N₂O₄ by the polymer. The Me₃Sn-group seems to support this kind of physical adsorption. The role of the inner surfaces of polymer is not characteristic here. When the coordination polymers with adsorbed NO₂ were heated to 150°C in N₂ or vacuum, the adsorbed NO₂ will be removed completely and the initial coordination polymer will be recovered.

The NO₂ – adsorption and desorption of **(12)** and **(15)** have been repeated. The adsorption ability increases with the circles of the experiments.