

Zur Kenntnis der Polyol-Methode – Zwischenprodukte zu und Eigenschaften von Metallpartikeln

Zur Erlangung des akademischen Grades eines
DOKTORS DER NATURWISSENSCHAFTEN

(Dr. rer. nat.)

der Fakultät für Chemie und Biowissenschaften der
Universität Karlsruhe (TH)

angenommene

DISSERTATION

von

Dipl. Chem. Silvia Diewald
aus Geislingen an der Steige

Dekan: Prof. Dr. S. Bräse

Referent: Prof. Dr. C. Feldmann

Korreferent: Prof. Dr. A. K. Powell

Tag der mündlichen Prüfung: 20.04.2009

Die vorliegende Arbeit wurde in der Zeit von November 2004 bis März 2009 am Institut für Anorganische Chemie der Universität Karlsruhe (TH) unter Anleitung von Prof. Dr. C. Feldmann angefertigt.

Abstract. — Aim of this work is to shed new light on certain aspects of the well-established polyol mediated synthesis. Formation and properties of intermediates that can be obtained during the preparation of transition metal particles are discussed. In addition, thermal *in situ* investigations of submicron sized bismuth particles via scanning electron microscopy (SEM) are described.

Over the last two decades the polyol process evolved from a synthesis method limited to the preparation of finely dispersed powders of easily reducible metals into a popular synthetic route to a vast variety of nanoscale materials. Characteristic trait of the polyol method – at least in its primal form – is a triple functionality of the polyol as solvent, reducing agent, and chelating surfactant: Dissolved in a polyol medium (e. g. ethylene glycol, diethylene glycol, or glycerol) a metal salt is reduced after sufficient heating by the polyol, nuclei of elemental metal are formed and immediately complexed by the polyol thus limiting particle growth to some extent.

Based on microwave assisted polyol mediated synthesis (microwave heating allows for a considerably increased heating rate and, therefore, a significantly reduced nucleation period) bismuth particles with average diameters of 200 – 250 nm and relatively narrow size distributions ($\sigma < 10\%$) are prepared in glycerol, and – as a presumably low melting model system – examined by thermal *in situ* SEM investigations. Even though SEM is extensively used as a standard method for determining size and morphology of nano- and mesoscale particles, there have been no reports of thermal studies of such particles via SEM so far. Since special equipment is needed for this kind of SEM studies, a heating stage assembly appropriate for the desired size (200 – 500 nm) and temperature range (up to 500 °C) is presented here. The thermal SEM investigations indicate that, way beyond 400 °C, bismuth particles in sample areas which were repeatedly scanned by the electron beam show neither melting nor sintering – unlike bismuth particles in non-scanned areas and small flakes of bulk material as reference which start melting or fusing together under SEM conditions at 260 °C. This behaviour is attributed to a combined heat and electron beam induced decomposition of organic material (residues of glycerol) on the particle surface in absence of oxygen due to low pressure (10^{-5} mbar). Under these conditions, the formation of amorphous carbon can be expected. The protective quality of such a carbon layer is verified by applying a carbon coating via sputtering before heating. Even after heating to more than 450 °C, a sample modified in such a way shows no signs of sintering – neither in scanned nor unscanned areas.

Starting from alkali metal hydroxides and halides of iron, cobalt and nickel in diethylene glycol (DEG), a number of compounds that can be regarded as intermediates on the way to elemental metal particles are prepared. These compounds of the general composition $M_4X_4(OCH_2CH_2OCH_2CH_2OH)_4$ ($M = Fe, Co, Ni, X = Cl, Br, I$) exhibit analogous molecular structures: Four metal ions and four deprotonated terminal oxygen atoms of four DEG molecules form a heterocubane-type core, the remaining oxygen atoms of DEG chelate the metal ions, neutrality of charge is realized by additional coordination of four halide anions. Depending on reaction temperature the compounds crystallize in a monoclinic low temperature or a tetragonal high temperature modification. Structural, optical, thermal and magnetic properties are studied and compared in detail. Since their obvious structural similarity the compounds are ideal candidates for investigations intended to show how a change of the metal cation or of the halide anion affects said properties. By thermal decomposition powders of the described compounds are reduced to the elemental metal.

Inhalt

1 Einleitung & Zielstellung.....	1
2 Allgemeiner Teil.....	5
2.1 Geräte und Arbeitstechniken.....	5
2.1.1 Vakuum- und Schutzgastechnik.....	5
2.1.2 Mikrowellenofen.....	6
2.1.3 Zentrifuge.....	6
2.2 Verwendete Chemikalien.....	7
2.2.1 Bezugsquellen.....	7
2.2.2 Trocknung und Reinigung.....	8
2.2.2.1 Lösemittel.....	8
2.2.2.2 Nickel(II)- und Cobalt(II)-bromid und -iodid Hydrate.....	8
2.3 Charakterisierungsmethoden.....	12
2.3.1 Rasterelektronenmikroskopie (SEM).....	12
2.3.1.1 Heizmodul.....	16
2.3.1.2 Transfermodul.....	18
2.3.2 Energiedispersive Röntgenspektroskopie (EDX, EDS).....	19
2.3.3 Röntgenbeugung (XRD).....	22
2.3.3.1 Einkristallstrukturanalyse.....	25
2.3.3.2 Pulverdiffraktometrie.....	27
2.3.4 Dynamische Lichtstreuung (DLS).....	30
2.3.5 IR-Schwingungsspektroskopie (IR).....	32
2.3.6 UV-Vis-Spektroskopie (UV/Vis).....	34
2.3.7 Thermische Analyse (DTA/TG).....	36
2.3.8 Magnetische Messungen.....	38
2.4 Durchführung der Synthesen.....	41
2.4.1 Synthese und Modifizierung von Bismutpartikeln.....	41
2.4.1.1 Bismutpartikel für Heizversuche.....	42
2.4.1.2 Oxidation von Bismutpartikeln zu Bismut(III)-oxidpartikeln.....	42
2.4.2 Synthese von Verbindungen mit (M ₄ O ₄)-Heterocubaneinheiten.....	43
2.4.2.1 Fe ₄ Cl ₄ (OCH ₂ CH ₂ OCH ₂ CH ₂ OH) ₄	45

2.4.2.2	$\text{Co}_4\text{Cl}_4(\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{OH})_4$	46
2.4.2.3	$\text{Co}_4\text{Br}_4(\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{OH})_4$	49
2.4.2.4	$\text{Ni}_4\text{Cl}_4(\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{OH})_4$	51
2.4.2.5	$\text{Ni}_4\text{Br}_4(\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{OH})_4$	53
2.4.2.6	$\text{Ni}_4\text{I}_4(\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{OH})_4$	56
2.4.2.7	$\text{Ni}_4\text{Cl}_{4x}\text{Br}_{4(1-x)}(\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{OH})_4$	57
3	Ergebnisse & Diskussion	60
3.1	Bismutpartikel	60
3.1.1	Charakterisierung	62
3.1.2	Thermische Untersuchungen	65
3.1.3	Oxidation der Bismutpartikel	72
3.2	$\text{M}_4\text{X}_4(\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{OH})_4$ -Heterocubanverbindungen	74
3.2.1	Molekül- und Kristallstruktur	75
3.2.2	Phasenstabilität und -umwandlung von monokliner und tetragonaler Modifikation	87
3.2.3	Einfluss von Übergangsmetallkation und Halogenidanion	90
3.2.4	Thermische Zersetzung und Abbauprodukte	95
3.2.5	„Gemischte“ Heterocubane $(\text{Ni}_4\text{Cl}_{4x}\text{Br}_{4(1-x)}(\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{OH})_4)$	99
3.2.6	Übertragung auf weitere Systeme	107
4	Zusammenfassung & Ausblick	111
5	Abkürzungsverzeichnis	114
6	Literaturverzeichnis	117
7	Anhang	124
7.1	Einkristallstrukturdaten	124
7.1.1	$\text{Fe}_4\text{Cl}_4(\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{OH})_4$	124
7.1.2	$\text{Co}_4\text{Cl}_4(\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{OH})_4$	128
7.1.3	$\text{Co}_4\text{Br}_4(\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{OH})_4$	136
7.1.4	$\text{Ni}_4\text{Cl}_4(\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{OH})_4$	144
7.1.5	$\text{Ni}_4\text{Br}_4(\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{OH})_4$	152
7.1.6	$\text{Ni}_4\text{I}_4(\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{OH})_4$	159
7.1.7	$\text{Ni}_4\text{Cl}_{4x}\text{Br}_{4(1-x)}(\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{OH})_4$	163
7.1.8	$\text{Co}_4\text{Cl}_2(\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{O})_3$	171
7.2	Pulverdiffraktogramme	176

7.3 IR-Spektren.....	178
7.4 UV-Vis-Spektren.....	180
7.5 Magnetische Messungen.....	182
7.6 Thermische Zersetzung.....	185
7.7 Lebenslauf.....	189
7.8 Publikationsliste.....	190

1 Einleitung & Zielstellung

Neues zu entdecken treibt jeden Wissenschaftler an. Die Synthese neuartiger Verbindungen und die Ergründung ihrer Eigenschaften erfüllt einen Chemiker ebenso mit Befriedigung wie die Untersuchung bislang vernachlässigter Aspekte scheinbar wohlbekannter Systeme.

Nano- und mesoskalige Partikel bestehen aus altbekannten Materialien, zeigen jedoch im Vergleich zum Bulkmaterial veränderte oder sogar gänzlich neue Eigenschaften^[1,2] – als typische Beispiele seien Quantenpunkte^[3] oder Superparamagnetismus^[4] genannt. Ein wichtiger Grund für die Veränderung der chemischen und physikalischen Eigenschaften beim Übergang vom kollektiven Atomverband des Festkörpers zum Einzelatom, für das die Regeln der Quantenchemie anwendbar sind, ist das deutlich größere Oberfläche-zu-Volumen-Verhältnis. Die damit verbundene Erhöhung der Reaktivität (z. B. pyrophores Eisen^[5]) prädestiniert die Partikel geradezu für einen Einsatz als Katalysatoren (z. B. für organische Synthesen^[6], Wasserstoffspaltung^[7], Abgasreinigung^[8]), eine der ältesten Anwendungen für nano- und mesoskalige Partikel^[9,10]. Aufgrund ihrer interessanten optischen, magnetischen und elektrischen Eigenschaften^[11,12] ist das Einsatzfeld kolloidaler Partikel weit gefächert und umfasst neben der Katalyse unter anderem Oberflächenmodifizierungen (z. B. Farbe, UV-Schutz, elektrische Leitfähigkeit), Energiegewinnung und -speicherung (z. B. Grätzel-Zelle^[13,14], Brennstoffzellen^[15,16], Lithiumionenbatterien^[17,18]), Gassensoren^[19], Datenspeicherung und sogar Anwendungen in Medizin (z. B. Kontrastmittel, Tumor-Marker, Fluoreszenzbildgebung, Nanovektoren, „Tissue-Engineering“^[20]) und Kosmetik^[21].

Nanoskalige Metalle sind seit langem bekannt und daher entsprechend gut untersucht. Ein Metall, an dem sich beispielhaft zeigen lässt, wie stark die Partikelgröße die Eigenschaften eines Stoffes beeinflusst, ist Gold. Als Bulkmaterial ist es ein wenig reaktives Edelmetall, in Form von Nanopartikeln kann es dagegen beispielsweise die Oxidation von CO katalysieren^[22,23]. Gut untersucht sind auch die optischen Eigenschaften von Goldkolloiden: Aufgrund von Veränderung der Oberflächenplasmonenresonanz ändert sich in Abhängigkeit von der Größe die Farbe kolloidaler Goldlösungen^[24–27]. Ein weiterer Effekt, den alle Metallpartikel mit abnehmender Größe zeigen, ist ein Übergang von metallischem zu halbleitendem Verhalten^[28,29]. Eine weit verbreitete Darstellungsmethode für nano- und mesoskalige Metallpartikel ist die sogenannte Polyolmethode.

Seit den achtziger Jahren wurde eine Vielzahl von Synthesen zur Darstellung kolloidaler Metallpartikel in Polyolen, d. h. mehrwertigen Alkoholen, beschrieben. Wurden zunächst

1 Einleitung & Zielstellung

mesoskalige Partikel edler Metalle (z. B. Au, Ag, Pt, Pd, Cu) dargestellt, gelang rasch eine Ausweitung auf weniger edle Metalle wie Co, Ni, Cd, Pb, etc. und Legierungen^[30–32]. In ihrer ursprünglichen Form werden bei der Polyolmethode Metallsalze als Precursor in Polyolen erhitzt. Letztere erfüllen die folgenden Funktionen: 1.) Lösungsmittel, 2.) Reduktionsmittel, 3.) Stabilisator. Aufgrund ihrer üblicherweise hohen Dielektrizitätskonstanten sind Polyole geeignete Lösungsmittel für Metallsalze. Wird die homogene Metallsalzlösung erwärmt, tritt durch die reduzierenden Eigenschaften des Polyols eine Reduktion zum elementaren Metall ein. Entsprechend dem Modell von LaMer^[33] wird eine Übersättigung des Metalls durch Keimbildung abgebaut. Die Keime wachsen und werden vom Polyol chelatisiert, das schließlich das Keimwachstum begrenzt und eine Agglomeration der Partikel verhindert. Im Idealfall erhält man sphärische monodisperse Partikel. In der Praxis weisen die Partikel aber oft eine gewisse Größenverteilung auf, da sich Keime über einen längeren Zeitraum bilden und zu unterschiedlicher Größe heranwachsen können. Letzteres liegt unter anderem auch daran, dass die eher unpolare Oberfläche von Metallen von den polaren Polyolen nicht besonders gut stabilisiert wird. Um die Monodispersität der sphärischen Partikel zu erhöhen, wurde die ursprüngliche Polyolmethode modifiziert, indem auf eine heterogene Nukleation zurückgegriffen oder ein zusätzlicher (weniger polarer) Stabilisator (z. B. PVP, PEG) zugegeben wurde^[34,35]. Dadurch waren vermehrt auch nanoskalige oder nicht-sphärische (z. B. kubische) Partikel zugänglich^[35–37]. Durch die Einführung mehrstufiger Reaktionen konnten schließlich auch Kern-Schale- oder Hohlpartikel gewonnen werden^[38,39]. Eine signifikante Verkürzung der Reaktionszeiten konnte durch eine sich in den letzten Jahren verbreitende Weiterentwicklung der klassischen Polyolmethode erreicht werden, die manchmal als „Mikrowellen-Polyolmethode“ bezeichnet wird, da sich die Polyole dabei durch Mikrowellenstrahlung sehr schnell erhitzen lassen^[40,41]. Damit kann eine kürzere Keimbildungsphase einhergehen, die zu einheitlicheren Partikelgrößen führt. In diesen Fällen kann auf einen Zusatz von Stabilisatoren verzichtet werden, was das Problem löst, dass polymere Stabilisatoren trotz sorgfältiger Reinigung auf der Oberfläche der Partikel verbleiben und bei manchen Anwendungen stören können. Metalle, die mittels klassischer Polyolmethode aufgrund nicht ausreichender Reduktionskraft des Polyols nicht zugänglich sind, lassen sich durch Zugabe eines Reduktionsmittels (z. B. NaBH₄) darstellen^[42]. Additive und Fällungsreagenzien (z. B. Wasser, Thioharnstoff) ermöglichen die Synthese von zahlreichen weiteren Verbindungsklassen wie Oxiden, Sulfiden, Halogeniden, etc. durch polyolvermittelte Synthese^[43–50].

In der Funktion einer Art „Lösungsvermittler“ finden Polyole neben der Partikelsynthese in den

letzten Jahren auch in der Festkörpersynthese Anwendung. Die Reaktion zwischen zwei makroskopischen Festkörpern ist oftmals gehemmt, da eine Diffusion nur an gemeinsamen Grenzflächen stattfinden kann. Bei klassischen Festkörperreaktionen werden die Edukte daher sehr fein zermahlen und sorgfältig miteinander vermengt, um die Oberfläche zu vergrößern. Eine weitere Möglichkeit die Diffusion zu erhöhen besteht darin, Flussmittel (z. B. Metallfluoride) zuzusetzen. Ähnliches gelingt durch Zugabe geringer Mengen eines Polyols. Ein solcher Zusatz soll sicher stellen, dass ein gewisser Teil der Edukte in Lösung geht, miteinander reagiert und das entstandene schwerlösliche Produkt langsam zu Kristallen heranwächst. Da man dabei auf die für klassische Festkörperreaktionen üblichen hohen Reaktionstemperaturen verzichtet, sind auf diese Weise auch metastabile Produkte zugänglich^[51]. In vielen Fällen wird das jeweilige Polyol in die Struktur eingebaut^[52]. Als mehrzählige Liganden können Polyole die Ausbildung von Ketten- oder Schichtstrukturen begünstigen^[53, 54]. Außerdem können sie auch ungewöhnlich große Polyanionen (z. B. $[\text{Bi}_8\text{I}_{30}]^{6-}$) stabilisieren^[55].

Dass Polyole (z. B. Diethylenglycol (DEG) oder Glycerin) bei den zuvor vorgestellten Synthesemethoden auf den ersten Blick fast schon widersprüchlich erscheinende Rollen übernehmen, nämlich zum einen als Ligand am Aufbau von makroskopischen Kristallen beteiligt sind, zum anderen das Größenwachstum nano- oder mesoskaliger Partikel beschränken, erweist sich beides bei genauerer Analyse als Folge der chelatisierenden Eigenschaften der Polyole. Diese sind nämlich Voraussetzung beider Funktionen der Polyole – entweder als Teil von Komplexverbindungen oder als Stabilisator auf der Oberfläche von Partikeln.

Betrachtet man unter diesem Blickwinkel beispielsweise die von Fievet *et al.* beschriebene Synthese von Nickelpartikeln ausgehend von Nickel(II)-hydroxid in Ethylenglycol (EG), fällt auf, dass man im Reaktionsverlauf diese beiden Funktionen des Polyols beobachten kann^[30]. Nach und nach löst sich das in EG schwerlösliche Edukt beim Erwärmen auf, um ein festes Zwischenprodukt zu bilden, das als Interkalationsverbindung von Metallsalz und Lösungsmittel beschrieben wird und sich bis zur Reduktion zum elementaren Metall nicht mehr löst.

An einem ähnlichen Beispiel lassen sich die einzelnen Schritte vom Metallsalz über die Koordinationsverbindung zum elementaren Metall besonders anschaulich dokumentieren. Ersetzt man das EG durch DEG und verwendet das deutlich besser lösliche Nickel(II)-chlorid Hexahydrat als Precursor, durchläuft man beim Erwärmen der Reaktionslösung (50 ml DEG, 0,6 g (0,0025 mol) $\text{NiCl}_2 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$, 0,2 g (0,005 mol) NaOH) die in Abbildung 1 dargestellten Phasen: Die klare

1 Einleitung & Zielstellung

hellgrüne Lösung trübt sich bei ca. 100 °C (370 K), ein hellgrünes Zwischenprodukt (später als Komplexverbindung $\text{Ni}_4\text{Cl}_4(\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{OH})_4$ identifiziert) fällt aus. Dieses löst sich bei ca. 150 °C (420 K) wieder vollständig auf. Bei ca. 230 °C (500 K) setzt die Reduktion ein und die zuvor olivgrüne Lösung wird plötzlich dunkelgrau und trüb. Bricht man die Reaktion an diesem Punkt ab, löst sich beim Abkühlen zunächst der graue Feststoff wieder auf, später fällt erneut die hellgrüne Komplexverbindung aus. Wird die Temperatur dagegen für 15 Minuten auf 240 °C (510 K) erhöht, entsteht eine schwarze Suspension von Nickelpartikeln, die beim Abkühlen auf RT stabil bleibt.

Anzunehmen ist, dass molekulare Spezies wie das beschriebene Zwischenprodukt steuern, wie sich Metallkeime bilden, und damit auch Eigenschaften der entstehenden Metallpartikel beeinflussen. Solche Zwischenprodukte zu charakterisieren, ist von grundlegender Bedeutung für ein tieferes Verständnis der Vorgänge bei Chelatisierung, Reduktion und Keimbildung in Polyolen. Im Rahmen der vorliegenden Arbeit sollten daher Zwischenprodukte auf dem Weg zum elementaren Metall bei der polyolvermittelten Synthese dargestellt und umfassend charakterisiert werden.

Nano- und mesoskalige Metallpartikel können hohen Temperaturen ausgesetzt sein, beispielsweise wenn sie als Katalysatoren in der Abgasreinigung eingesetzt werden. Ihre Funktion können diese Partikel nur so lange erfüllen, wie sie eine ausreichend große aktive Oberfläche aufweisen. Durch chemische Veränderung (z. B. Oxidation), Sintern oder Schmelzen kann sich die Größe der aktiven Oberfläche stark verringern. Der erste Schritt dies zu verhindern, ist zu verstehen, was beim Erhitzen mit den Partikeln geschieht. Vorteilhaft ist es, die Partikel dabei zu jedem Zeitpunkt direkt beobachten zu können. Gegenstand dieser Arbeit ist daher die *in situ* Untersuchung von Sinter- und Schmelzvorgängen im Rasterelektronenmikroskop an mesoskaligen Bismutpartikeln, die mittels einer mikrowellenunterstützten polyolvermittelten Synthese dargestellt werden.

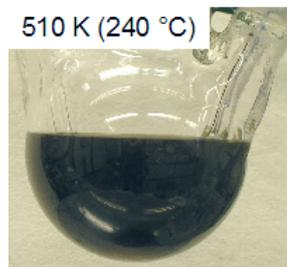
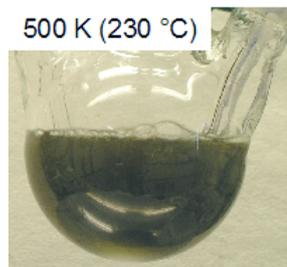
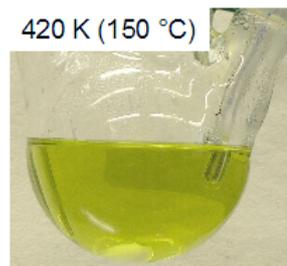
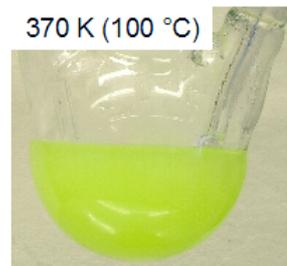
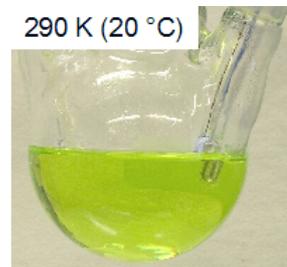


Abbildung 1:
Verlauf der Reaktion bei
der polyolvermittelten
Darstellung von Nickel.

2 Allgemeiner Teil

2.1 Geräte und Arbeitstechniken

2.1.1 Vakuum- und Schutzgastechnik

Die Schlenktechnik bietet die Möglichkeit, Substanzen vor Luft und Feuchtigkeit zu schützen, indem in einer Inertgasatmosphäre gearbeitet wird. Von zentraler Bedeutung ist dabei die Vakuum- und Schutzgasanlage, die fest im Abzug installiert ist. Die verwendete Anlage verfügt standardmäßig über vier Abgriffe, die jeweils über Young-Hähne unabhängig voneinander mit Vakuum- und Schutzgaslinie verbunden sind. Bei Bedarf ist durch Verwendung von Glaswinkelstücken und -hähnen an einem der Abgriffe eine Erweiterung auf drei weitere Anschlussstellen möglich, die jedoch nicht mehr über eine Trennung von Vakuum- und Schutzgaslinie verfügen. Zum Schutz der Pumpe vor Lösemitteldämpfen wurde zwischen Vakuumlinie und zweistufiger Drehschieber-Vakuumpumpe (Modell RZ 5, Vacuubrand GmbH & Co KG, Wertheim) eine mit flüssigem Stickstoff gekühlte Kühlfalle geschaltet. Mit diesem Aufbau konnte dauerhaft ein Vakuum von $1 \cdot 10^{-3}$ mbar erreicht werden. Als Schutzgas wurde an der Schutzgasanlage Stickstoff eingesetzt, der vor der Verwendung über vier Trockentürme geleitet wurde: Eine Vortrocknung erfolgte durch Blaugel (Merck), Kaliumhydroxid-Plätzchen (p. a., Merck) adsorbierten saure Gase, Molekularsieb (3 Å, Acros Organics) entfernte Feuchtigkeit und Kohlenwasserstoffe, letzte Spuren von Wasser wurden schließlich durch Sicapent® (Phosphorpentoxid mit Feuchtigkeitsindikator auf Inert-Trägermaterial, Merck) gebunden. Eine baugleiche, jedoch mit Argon betriebene Schutzgasanlage wurde am Mikrowellenofen (Kapitel 2.1.2) verwendet. Das Argon wurde wie bereits beschrieben über Trockentürme mit Blaugel, Kaliumhydroxid-Plätzchen, Molekularsieb und Sicapent geleitet. Letzte Spuren von Sauerstoff wurden dadurch entfernt, dass das Argon außerdem noch über im Röhrenofen auf 600 °C (870 K) erhitzten Titan-Schwamm strömte. Arbeiten, die nicht mit Schlenktechnik durchgeführt werden konnten, wurden in einer Argon-Handschuhbox von MBRAUN (M. Braun Inertgas-Systeme GmbH, Garching) vorgenommen.

2 Allgemeiner Teil

2.1.2 Mikrowellenofen

Reaktionslösungen, die polare Lösemittel wie z. B. Wasser, Polyole oder andere Alkohole enthalten, lassen sich sehr schnell in Mikrowellenöfen erwärmen. Eine ständige Temperaturkontrolle während der Aufheizphase ist bei handelsüblichen Haushaltsmikrowellen jedoch nicht möglich. Dagegen kann das bei der Synthese von Bismut-Partikeln (Kapitel 2.4.1.1) verwendete Mikrowellensystem (mit integriertem Rotationsverdampfer) rotaPREP-2 System T640 (MLS GmbH Mikrowellen-Laborsysteme, Leutkirch) zuvor programmierte (mehrstufige) Heizprogramme abfahren. Sein Magnetron arbeitet bei 2,45 GHz und kann in den für 1-Liter-Kolben ausreichend großen Innenraum eine maximale Mikrowellenleistung von 1200 W einstrahlen. Die Temperatursteuerung erfolgt standardmäßig über die mit einem berührungsfreien Infrarotsensor gemessene Außentemperatur des Reaktionsgefäßes. Sehr viel genauer – vor allem bei extrem hohen Heizraten und geringen Lösemittelmengen – ist die Messung mit einem Infrarot-Glasfaser-Sensor (0 °C bis 270 °C, kurzfristig 300 °C), der geschützt von einem teflonbeschichteten Thermo-Schutzrohr während der gesamten Heiz- und Abkühlphase direkt in der Reaktionslösung verbleibt. Diese Methode der Temperatursteuerung wurde bevorzugt. Eine gleichmäßige Durchmischung der Reaktionslösung wird durch einen eingebauten Magnetrührer gewährleistet. Das Gerät neigt jedoch bei der Verwendung vergleichsweise kleiner Lösemittelmengen (< 50 ml, 500-ml-Dreihalskolben) zum Überheizen, was die Reproduzierbarkeit des Aufheizvorgangs erschwert.

2.1.3 Zentrifuge

Zum Einsatz kam eine Tischkühlzentrifuge des Typs SIGMA 3K30 (Sartorius AG, Göttingen), die auf eine Temperatur von –20 bis +40 °C eingestellt werden kann. Der zur Verfügung stehende Winkelrotor (für sechs Zentrifugenröhrchen à 30 ml) lässt sich mit maximal 26200 Umdrehungen pro Minute betreiben. Die verschraubbaren Oak-Ridge-Zentrifugenröhrchen (Nalgene, Rochester, NY, USA) bestehen aus einem Polypropylen-Copolymer und zeigen eine gute Beständigkeit gegen Polyole und andere Alkohole.

2.2 Verwendete Chemikalien

2.2.1 Bezugsquellen

Tabelle 1: Übersicht über Reinheit und Bezugsquellen der verwendeten Chemikalien.

	Formel (laut Hersteller)	Reinheit	Hersteller
Bismut(III)-nitrat Pentahydrat	$\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5 \text{H}_2\text{O}$	> 99,99 %	Aldrich
Bromwasserstoffsäure (48 %)	HBr	puriss. p. a.	Riedel-de Haën
Cobalt(II)-bromid Hydrat	$\text{CoBr}_2 \cdot x \text{H}_2\text{O}$		ABCR
Cobalt(II)-chlorid	CoCl_2	z. Syn. (99 %)	Merck
Cobalt(II)-chlorid Hexahydrat	$\text{CoCl}_2 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$	ACS 99 %	Acros Organics Riedel-de Haën
DEG	$\text{HOCH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{OH}$	99 %	Acros Organics
Eisen(II)-chlorid Tetrahydrat	$\text{FeCl}_2 \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$	99 %	Sigma-Aldrich
Glycerin	$\text{CH}(\text{OH})(\text{CH}_2\text{OH})_2$	99 %	ABCR
Iodwasserstoffsäure (min. 57 %)	HI	p. a.	Merck
Isopropanol	$\text{CH}(\text{OH})(\text{CH}_3)_2$	z. Synthese	
Lithiumhydroxid Monohydrat	$\text{LiOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$		Acros Organics
Lithiumbromid	LiBr	reinst (> 99 %)	Merck
Lithiumchlorid Monohydrat	$\text{LiCl} \cdot \text{H}_2\text{O}$	98 %	Merck
Lithiumiodid Trihydrat	$\text{LiI} \cdot 3 \text{H}_2\text{O}$		Fluka
Magnesium	Mg	99 %	Merck
Natrium	Na	99 %	Riedel-de Haën
Nickel(II)-bromid Hydrat	$\text{NiBr}_2 \cdot x \text{H}_2\text{O}$	p. a. (98 %)	Acros Organics
Nickel(II)-chlorid Hexahydrat	$\text{NiCl}_2 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$	97 %	Riedel-de Haën
Nickel(II)-hydroxid	$\text{Ni}(\text{OH})_2$		ABCR
Nickel(II)-iodid Hydrat	$\text{NiI}_2 \cdot x \text{H}_2\text{O}$		ABCR

Wenn im Folgenden nicht anders angegeben, wurden diese Chemikalien ohne Reinigung eingesetzt.

2.2.2 Trocknung und Reinigung

2.2.2.1 Lösemittel

Diethylenglycol

1,5 l Diethylenglycol (DEG) werden mit 2,5 g Magnesiumband versetzt. Beim Erwärmen unter Argon löst sich das Magnesium vollständig. Das getrocknete DEG wird nach mehrstündigem Refluxieren unter vermindertem Druck (ca. 10 mbar) bei 140 °C (410 K) abdestilliert.

Glycerin

0,7 l Glycerin werden mit 1 g Magnesiumband oder -spänen versetzt. Nach Entgasen an der Schutzgasanlage wird mehrere Stunden unter Stickstoff auf 80 °C (350 K) erwärmt. Das getrocknete Glycerin wird im Vakuum ($1 \cdot 10^{-3}$ mbar) bei 125 °C (398 K) abdestilliert, wobei die ersten 20 ml verworfen werden.

Isopropanol

1,5 l Isopropanol werden mit 10 g frisch geschnittenen Natriumstücken versetzt. Beim Erwärmen unter Argon (1,1 bar) löst sich das Natrium vollständig. Das getrocknete Isopropanol wird nach mehrstündigem Refluxieren bei 93 °C (366 K) abdestilliert.

2.2.2.2 Nickel(II)- und Cobalt(II)-bromid und -iodid Hydrate

Wenn die Hydrate anhand ihrer Pulverdiffraktogramme nicht als Reinsubstanzen identifiziert werden konnten, wurden sie wie im Folgenden beschrieben umkristallisiert oder selbst hergestellt. Anschließend wurde die Zusammensetzung mittels Pulverdiffraktometrie überprüft.

Cobalt(II)-bromid Dihydrat

Cobalt(II)-bromid Hydrat ($\text{CoBr}_2 \cdot x \text{H}_2\text{O}$) wird unter Erwärmen bis zum Sieden in möglichst wenig Wasser gelöst. Die dabei erhaltene dunkelblaue Lösung wird in ein Eis/Wasserbad gestellt. Nach wenigen Minuten wird die Lösung violett und rotviolette Kristalle beginnen auszufallen. Diese werden – nach Vortrocknen bei vermindertem Druck und wiederholtem Mörsern – im Vakuum ($1 \cdot 10^{-3}$ mbar) an einer Kühlfalle getrocknet, bis man reines Cobalt(II)-bromid Dihydrat ($\text{CoBr}_2 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$) in Form eines rosafarbenen Pulvers erhält. Dieses wird im Exsikkator über Blaugel

aufbewahrt und kann ohne weiteren Reinigungsschritt für Umsetzungen eingesetzt werden.

Cobalt(II)-bromid Monohydrat

Durch Eintrocknen einer wässrigen Lösung von Cobalt(II)-bromid Hydrat ($\text{CoBr}_2 \cdot x \text{H}_2\text{O}$) in einem Trockenschrank bei $85\text{ }^\circ\text{C}$ (358 K) ist blaues Cobalt(II)-bromid Monohydrat ($\text{CoBr}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$) zugänglich. Da diese Verbindung stark hygroskopisch ist und an Luft praktisch sofort zu rosafarbenem Cobalt(II)-bromid Dihydrat ($\text{CoBr}_2 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$) reagiert, wurde das Monohydrat nur verwendet, um zu zeigen, dass es sich prinzipiell als Edukt für die Synthese von Heterocuban-Verbindungen eignet.

Cobalt(II)-bromid

Wird Cobalt(II)-bromid Dihydrat ($\text{CoBr}_2 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$) ohne zusätzliche Kühlfalle direkt an der Schutzgasanlage im Vakuum ($1 \cdot 10^{-3}$ mbar) getrocknet, erhält man nach mehreren Stunden grünes wasserfreies Cobalt(II)-bromid (CoBr_2). Dieses kann in einer Glove-Box oder unter Argon in Ampullen eingeschmolzen aufbewahrt werden, an Luft reagiert es wieder zu rosafarbenem Cobalt(II)-bromid Dihydrat ($\text{CoBr}_2 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$).

Nickel(II)-bromid Hexahydrat

Röntgenographische Untersuchungen des von ABCR vertriebenen Nickel(II)-bromid Hydrats ($\text{NiBr}_2 \cdot x \text{H}_2\text{O}$) zeigen, dass zumindest die untersuchten Chargen praktisch vollständig aus Nickel(II)-bromid Hexahydrat ($\text{NiBr}_2 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$) bestehen. Diese wurden anfangs als Edukt bei der Synthese von entsprechenden Heterocuban-Verbindungen eingesetzt.

Alternativ lässt sich Nickel(II)-bromid Hexahydrat ($\text{NiBr}_2 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$) auch folgendermaßen herstellen: Nickel(II)-hydroxid ($\text{Ni}(\text{OH})_2$) wird in einem Überschuss an wässriger Bromwasserstoffsäure (48 %) gelöst. Die grüne Lösung wird sehr stark eingeeengt. Beim Abkühlen auf RT fallen nadelförmige olivgrüne Kristalle von Nickel(II)-bromid Hexahydrat ($\text{NiBr}_2 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$) aus, die bei vermindertem Druck an einer Kühlfalle vorsichtig wenige Minuten lang getrocknet werden können.

Nickel(II)-bromid Hexahydrat ($\text{NiBr}_2 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$) ist vergleichsweise wenig hygroskopisch, zersetzt sich allerdings bereits bei $28,5\text{ }^\circ\text{C}$ (301,7 K) unter Wasserabgabe zu Nickel(II)-bromid Trihydrat ($\text{NiBr}_2 \cdot 3 \text{H}_2\text{O}$). Da diese Zersetzungstemperatur bereits an wärmeren Sommertagen oder schon beim intensiven Mörsern überschritten werden kann, wurde es bei späteren Umsetzungen nicht

2 Allgemeiner Teil

mehr verwendet.

Nickel(II)-bromid Dihydrat

Nickel(II)-bromid Hydrat ($\text{NiBr}_2 \cdot x \text{H}_2\text{O}$) wird in Wasser gelöst. Die grüne Lösung wird unter Erwärmen zum Sieden bis fast zur Trockene eingeeengt. Die dabei ausgefallenen olivgrünen Kristallnadeln, die aus Nickel(II)-bromid Hexahydrat ($\text{NiBr}_2 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$) bestehen, werden an der Schutzgasanlage bei vermindertem Druck vorgetrocknet. Nach wiederholtem Mörsern in einem – um eine Zersetzung der Kristalle zu vermeiden – von außen mit Eis gekühlten Achatmörser wird das grüne Pulver im Vakuum ($1 \cdot 10^{-3}$ mbar) an einer Kühlfalle getrocknet, bis man reines maisgelbes Nickel(II)-bromid Dihydrat ($\text{NiBr}_2 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$) erhält. Das Dihydrat kann im Exsikkator über Blaugel aufbewahrt und ohne weitere Reinigung als Edukt verwendet werden.

Nickel(II)-iodid Hexahydrat

Unter Erwärmen bis zum Sieden wird Nickel(II)-iodid Hydrat ($\text{NiI}_2 \cdot x \text{H}_2\text{O}$) in möglichst wenig Wasser gelöst. Beim starken Einengen der dunkelolivgrünen Lösung beginnen sich Kristallnadeln zu bilden, die in der Kälte zu großen bläulich-grünen Kristallbündeln von Nickel(II)-iodid Hexahydrat ($\text{NiI}_2 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$) weiterwachsen. Diese können auf saugfähigen fusselfreien Papiertüchern getrocknet werden.

Alternativ kann Nickel(II)-iodid Hexahydrat ($\text{NiI}_2 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$) auch folgendermaßen hergestellt werden: Nickel(II)-hydroxid ($\text{Ni}(\text{OH})_2$) wird in etwas Wasser aufgeschlämmt und mit einem Überschuss an wässriger Iodwasserstoffsäure (min. 57 %) versetzt. Unter Erhitzen bis zum Sieden wird solange Wasser zugegeben, bis sich alles gelöst hat. Die schwarz-braune Lösung wird stark eingeeengt. Sobald Kristalle ausgefallen sind, werden diese aus der Lösung entnommen und zwischen zwei saugfähigen fusselfreien Papiertüchern getrocknet. Dabei werden auch anhaftende Reste der braunen Iodwasserstoffsäure entfernt. Nach Umkristallisieren in heißem Wasser erhält man bläulich-grünliche Kristallnadeln, die nach Mörsern nochmals zwischen zwei Papieren getrocknet werden. Das bläulich-grünliche Nickel(II)-iodid Hexahydrat ($\text{NiI}_2 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$) kann im Exsikkator über Blaugel nur wenige Stunden aufbewahrt werden. Über mehrere Wochen haltbar ist dagegen eine 0,5-M-Lösung in DEG, wie sie auch für die beschriebenen Umsetzungen verwendet wurde.

Nickel(II)-iodid

Wasserfreies schwarzes Nickel(II)-iodid (NiI_2) erhält man innerhalb weniger Minuten, wenn man fein gemörstertes Nickel(II)-iodid Hexahydrat ($\text{NiI}_2 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$) im Vakuum ($1 \cdot 10^{-3}$ mbar) trocknet.

2.3 Charakterisierungsmethoden

In diesem Kapitel werden die physikalischen Grundlagen und die praktische Durchführung der verwendeten Charakterisierungsmethoden beschrieben. Besonders ausführlich wird dabei auf die Methoden eingegangen, die für eine Identifizierung oder Strukturaufklärung eines Stoffes in der vorliegenden Arbeit von besonderer Wichtigkeit waren: Röntgenbeugung (Einkristallstrukturanalyse und Pulverdiffraktometrie) und Rasterelektronenmikroskopie (und damit verbunden energiedispersive Röntgenspektroskopie). Bei den in den Kapiteln 2.4.2 und 3.2 vorgestellten Heterocuban-Verbindungen diente in erster Linie die Einkristallstrukturanalyse der Strukturaufklärung, die durch Pulvermessungen überprüft wurde. Ergänzende Informationen zum Molekülaufbau lieferte die Schwingungsspektroskopie. In Einzelfällen (siehe Kapitel 2.4.2.7) wurde die Zusammensetzung mittels energiedispersiver Röntgenspektroskopie überprüft. Thermische Untersuchungen, magnetische Messungen und UV-Vis-Spektroskopie rundeten die Charakterisierung ab. Die Bismut-Partikel (siehe Kapitel 2.4.1 und 3.1) wurden intensiv im Rasterelektronenmikroskop hinsichtlich ihrer Größe und ihres thermischen Verhaltens untersucht. Bestimmt wurde ihre Zusammensetzung durch Pulverdiffraktometrie, ihr hydrodynamischer Durchmesser durch dynamische Lichtstreuung.

2.3.1 Rasterelektronenmikroskopie (SEM)

Eine Faustregel¹ besagt, dass das Auflösungsvermögen eines Mikroskops ungefähr der halben Wellenlänge des verwendeten Lichts entspricht. Ein Lichtmikroskop kann demnach nur Objekte auflösen, deren Mindestgröße im Bereich der Wellenlänge des sichtbaren Lichts liegt (also maximal etwa 200 nm). Höhere Auflösungen erreicht man, wenn Materiewellen mit deutlich kleineren Wellenlängen verwendet werden. Für mit einer Spannung U beschleunigte Elektronen ergibt sich eine De-Broglie-Wellenlänge von $\lambda = h/p = h/(m_e v) = h/(2m_e eU)^{1/2}$ (e : Elementarladung, m_e : Elektronenmasse). Elektronenmikroskope lassen sich aufgrund ihres Strahlengangs in zwei Arten einteilen: Transmissions- (TEM) und Rasterelektronenmikroskope (SEM, REM). Bei Transmissionselektronenmikroskopen durchstrahlt der Elektronenstrahl das untersuchte Objekt und fällt dann auf einen Detektor, bei Rasterelektronenmikroskopen werden dagegen an der Oberfläche

1 Der genaue Zusammenhang zwischen dem Auflösungsvermögen δ , der Wellenlänge λ , dem Brechungsindex n zwischen Objekt und Objektiv und dem halben Öffnungswinkel α des Objektivs ist nach der Interferenztheorie von Abbe $\delta = \lambda/(2n \sin \alpha)$ [56].

der Probe entstandene Elektronen detektiert. Transmissionselektronenmikroskope werden mit deutlich höheren Beschleunigungsspannungen betrieben und erreichen eine höhere Auflösung ($\sim 0,5$ nm, ausreichend für die Darstellung von kristallographischen Netzebenen) als Rasterelektronenmikroskope, die dafür jedoch die Topographie einer Probe abbilden können. Mit einem SEM ist es möglich, zwei Teilchen noch im Abstand von wenigen Nanometern zu unterscheiden^[56].

Der schematische Aufbau eines Rasterelektronenmikroskops ist in Abbildung 2 (links) dargestellt. Die Elektronen werden von einer Elektronenkanone freigesetzt – durch Glühemission bei Glühkathoden (z. B. Wolframdraht) oder durch „Heraustunneln“ nach Anlegen eines starken elektrischen Feldes bei Feldemissionskathoden – und von einem Potentialfeld zwischen Kathode und Anode beschleunigt. Für eine hohe Auflösung ist ein möglichst stark gebündelter Elektronenstrahl notwendig, den man durch eine Fokussierung mit Elektronenlinsen (magnetische Linsen, Kondensatorlinsen) erhält. Um störende Wechselwirkungen mit Gasmolekülen zu vermeiden, wird im Vakuum gearbeitet. Der gebündelte Primärelektronenstrahl wird dann zeilenweise über die Probe gerastert. Durch Wechselwirkung mit Atomen der Probenoberfläche setzen die Primärelektronen Sekundärelektronen mit deutlich niedrigerer Energie frei, die von einem Detektor (z. B. Everhart-Thornley-Detektor) gesondert für die jeweilige Position des

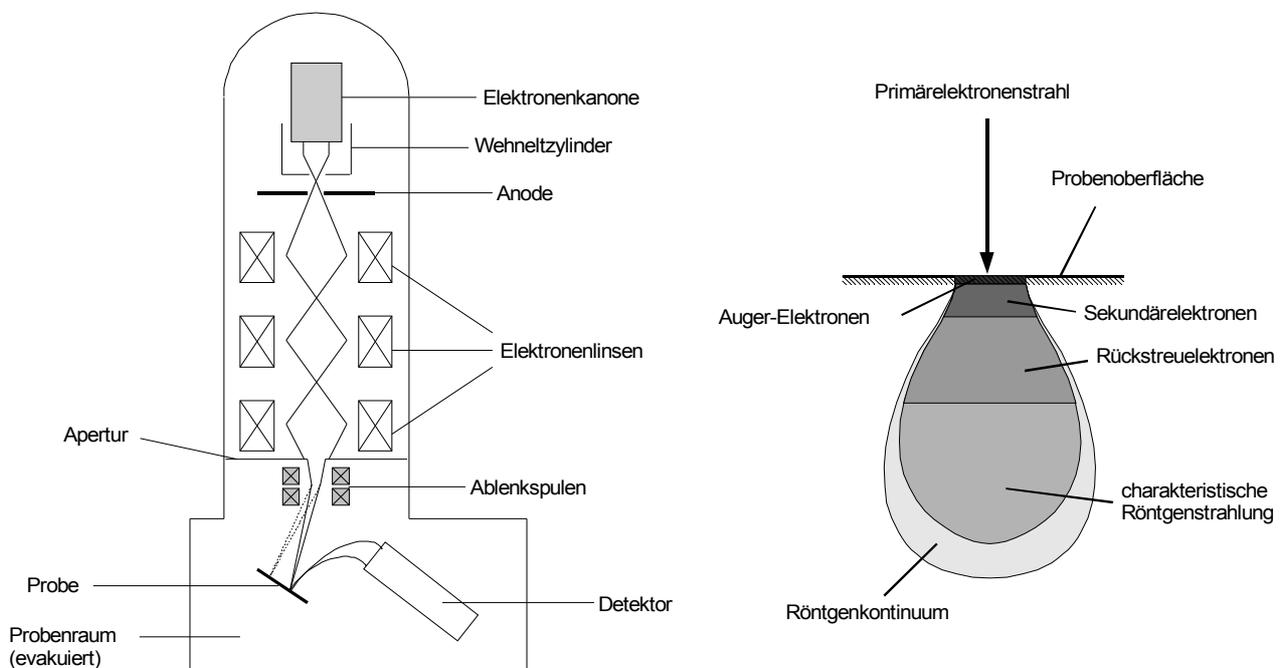


Abbildung 2: Allgemeine schematische Darstellung eines Rasterelektronenmikroskops (links) und der „Anregungsbirne“^[57] (rechts).

2 Allgemeiner Teil

Primärelektronenstrahls registriert werden. Für eine bildliche Darstellung wird Punkt für Punkt die im Detektor gemessene Stromstärke in eine Grauskala übertragen^[56, 58].

Wie in Abbildung 2 (rechts) anhand der „Anregungsbirne“, einem schematischen Querschnitt durch das so genannte Wechselwirkungsvolumen, gezeigt treten eine Vielzahl von Wechselwirkungen auf, wenn der Primärelektronenstrahl auf die Probe trifft. Eindringtiefe („Reichweite“) des Elektronenstrahls und Form der Anregungsbirne hängen in erster Linie von der Ordnungszahl des Probenmaterials und der Beschleunigungsspannung ab: Mit zunehmender Anregungsenergie können Elektronen tiefer in das untersuchte Material eindringen, bei schwereren Elementen ist die Eindringtiefe geringer und die Form des Wechselwirkungsvolumens entspricht eher einer Halbkugel. Für eine Bilderzeugung werden – wie bereits erwähnt – normalerweise die Sekundärelektronen genutzt, die durch Kollision des Elektronenstrahls mit den Probenatomen aus diesen herausgeschlagen werden und mit unter 50 eV eine deutlich geringere Energie als die Primärelektronen haben. Die freigesetzten Sekundärelektronen stammen nur aus der oberen Schicht der Probe. Werden sie direkt an der Stelle frei, wo der Primärelektronenstrahl auf die Probe trifft, werden sie als SE1-Elektronen bezeichnet. SE2-Elektronen entstehen durch Mehrfachstreuung in unmittelbarer Nähe und machen den Hauptanteil der detektierten Sekundärelektronen aus. SE3-Elektronen werden von Rückstreuelektronen weit entfernt vom Primärstrahlzentrum aus der Probe herausgeschlagen und tragen zum Rauschen bei. Die geringe Austrittstiefe erklärt, warum SE2-Aufnahmen vor allem Topologie-Kontraste zeigen. Der besonders plastische Eindruck von SE2-Bildern, die mit einem Everhart-Thornley-Detektor aufgenommen werden, entsteht dadurch, dass Sekundärelektronen, die auf der dem Detektor abgewandten Seite entstehen, nur in deutlich geringerem Maß detektiert werden können und an steilen Kanten – insbesondere bei sehr hohen Beschleunigungsspannungen – mehr Sekundärelektronen freigesetzt werden als auf ebenen Flächen („Kanteneffekt“). Dies führt zu kontrastreichen Bildern mit hellen, betonten Kanten, die neben einer höheren Auflösung eine im Vergleich zu Lichtmikroskopaufnahmen auch beträchtlich höhere Schärfentiefe aufgrund der sehr viel kleineren Apertur auszeichnet. An einem Everhart-Thornley-Detektor liegt eine Gleichspannung („Kollektorspannung“) an, so dass er üblicherweise positiv geladen ist und Sekundärelektronen von der Probe sozusagen „absaugt“. Wird die Polung verändert, können nur noch energiereichere Elektronen detektiert werden. Diese kommen aus tieferen Schichten, entstehen durch elastische Streuung, werden als Rückstreuelektronen (BSE) bezeichnet und haben laut Definition eine Minimalenergie von 50 eV. Da in Elementen höherer Ordnungszahl mehr Rückstreuelektronen entstehen („Rückstreukoeffizient“), kann man sie als Träger der

Materialinformation ansehen. Ein als Rückstreuelektronen-Detektor „missbraucher“ Everhart-Thornley-Detektor kann also in geringem Maß Materialkontraste abbilden. Besser geeignet sind natürlich spezielle BSE-Detektoren (normalerweise Szintillator-Photomultiplier-Kombinationen oder Halbleiter-Detektoren), die direkt über der Probe angebracht sind. Schwere Elemente erscheinen auf BSE-Aufnahmen heller als leichte. Die laterale Auflösung ist im Vergleich zu SE2-Abbildungen schlechter. Aus noch tieferen Schichten stammt die charakteristische Röntgenstrahlung, die mit EDX- oder WDX-Detektoren ausgewertet wird und als Ergänzung zur reinen Abbildung eine Identifikation der in der Probe vorkommenden Elemente erlaubt (Näheres in Kapitel 2.3.2). Der Mechanismus, bei dem Auger-Elektronen freigesetzt werden, ähnelt dem Entstehungsprozess der charakteristischen Röntgenstrahlung. Die Energie, die frei werden muss, wenn ein Elektron aus einer äußeren Schale die Lücke in Kern-Nähe auffüllt, wird jedoch nicht als Röntgenstrahlung emittiert, sondern auf ein anderes Elektron übertragen, welches dann das Atom verlässt. Dieser Prozess kann nur in der obersten Schicht der Probe und bei leichten Elementen auftreten. Die erhaltenen Daten sind oberflächenspezifisch. Mit geeigneten Detektoren lässt sich auch Kathodolumineszenz (CL) nachweisen^[57, 58].

Alle Untersuchungen wurden mit einem ZEISS SUPRA 40 VP-Rasterelektronenmikroskop (Carl Zeiss SMT AG, Oberkochen) durchgeführt. Der Elektronenstrahl wird von einer thermischen Feldemissionskathode (FEG, FEK) aus Wolfram erzeugt, einem Schottky-Emitter, in dessen äußerst dünne Spitze (feingeätzter (100)-orientierter Wolframeinkristall) während des Betriebs Zirkoniumoxid aus einem Reservoir diffundiert und sie so noch weiter verfeinert. Da es sich um eine „warme“ Feldemission handelt, bei der die Kathode zusätzlich zum Anlegen einer hohen elektrischen Feldstärke auf etwa 1800 K (1500 °C) geheizt wird, ist die Intensität des emittierten Elektronenstrahls recht hoch. Eine Besonderheit dieses Gerätes ist, dass ein so genannter „Strahlbooster“ hinter der Anode den Elektronenstrahl bis zu einer Beschleunigungsspannung von 20 kV (maximal sind 30 kV möglich) mit zusätzlichen 8 kV beschleunigt, um die Empfindlichkeit des Strahls gegen magnetische Streufelder zu vermindern und ihn stärker zu bündeln. Erst kurz vor dem Austritt aus der Objektivlinse wird der Strahl durch eine elektrostatische Linse wieder auf den gewünschten Wert abgebremst. Besonders bei sehr geringen Anregungsenergien soll diese Art der Strahlführung zu einer erhöhten Auflösung führen. Das Gerät ist mit zwei Sekundärelektronendetektoren (Everhart-Thornley- („SE2“) und In-Lens-Detektor („InLens“)), einem Rückstreuelektronen- (Robinson-Detektor („RBSD“)), einem lichtempfindlichen VPSE- und einem EDX-Detektor (näheres in Kapitel 2.3.2) ausgestattet. Der In-Lens-Detektor sitzt direkt im

2 Allgemeiner Teil

Strahlengang und liefert daher im Vergleich zum Everhart-Thornley-Detektor Bilder mit einem geringeren Topologie-Kontrast, aber deutlich höherer Auflösung. Bei Bedarf kann der Robinson-Detektor unter den Polschuh geschoben werden. Im normalen Hochvakuum-Betrieb liegt der Druck in der Probenkammer, die mit zwei Vorvakuumpumpen und einer Turbomolekularpumpe (TMP) gepumpt wird, in einem Bereich von $10^{-5} - 10^{-6}$ mbar, im Kathodenraum, der zusätzlich mit einer Ionengerterpumpe (IGP) ausgestattet ist, bei etwa $3 \cdot 10^{-10}$ mbar. Mit dem SUPRA 40 VP sind auch Untersuchungen im Niedervakuumbereich (bis maximal 1,33 mbar) möglich, der VPSE-Detektor nutzt das bei Stößen von Sekundärelektronen mit Restgas-Molekülen emittierte Fluoreszenzlicht zur Bilderzeugung. Diese Messmethode erlaubt die Untersuchung von Proben, die sich im Hochvakuum zu stark aufladen würden. Positiv geladene Ionen, die bei Stößen energiereicher Primär- und Rückstreuelektronen mit Gasmolekülen entstehen, können nämlich den Elektronenüberschuss der Probe ausgleichen. Die Probenkammer ist mit einer Durchführung für die Anschlüsse des in Kapitel 2.3.1.1 und 2.3.1.2 beschriebenen Zubehörs ausgestattet, das Arbeiten mit luft- und feuchtigkeitsempfindlichen Substanzen und die Durchführung von Heizversuchen ermöglicht^[57].

Die Proben wurden folgendermaßen vorbereitet: Für Standardproben wurden aufgrund der äußerst glatten Oberfläche Abschnitte von Siliciumwafern (<100>-Orientierung, p-dotiert, poliert, Dicke 0,12 mm, CrysTec GmbH Kristalltechnologie, Berlin) mit Leitsilber (PLANO GmbH, Wetzlar) auf Aluminiumprobentellern (Durchmesser 1,4 mm, PLANO GmbH, Wetzlar) befestigt. Die so vorbereiteten Probenteller wurden in eine Aluminiumplatte mit passenden Bohrungen als Halterung gesetzt und auf einer Heizplatte auf etwa 150 °C erhitzt. Pulverproben wurden in Isopropanol resuspendiert und mit einer Pasteurpipette auf die heißen Siliciumplättchen getropft. Nach Verdampfen des Lösemittels ließ man die Probenteller abkühlen. Für Heizversuche wurden die ebenfalls in Isopropanol resuspendierten Proben durch Auftropfen auf ausreichend große Abschnitte von Metallfolien (Aluminium, Kupfer) aufgebracht, die direkt auf einer Heizplatte auf 150 °C erwärmt wurden. Nach Abkühlen wurden die Metallfolien auf dem Heizmodul (Kapitel 2.3.1.1) befestigt. Da mit Bismutpartikeln hauptsächlich metallische (und damit leitfähige) Proben untersucht wurden, war eine Besputterung der Proben mit Platin, um eine ausreichende Leitfähigkeit zu erhalten, unnötig.

2.3.1.1 Heizmodul

Die *in situ* Heizversuche an Bismutpartikeln (Kapitel 3.1.2) im Rasterelektronenmikroskop (Kapitel

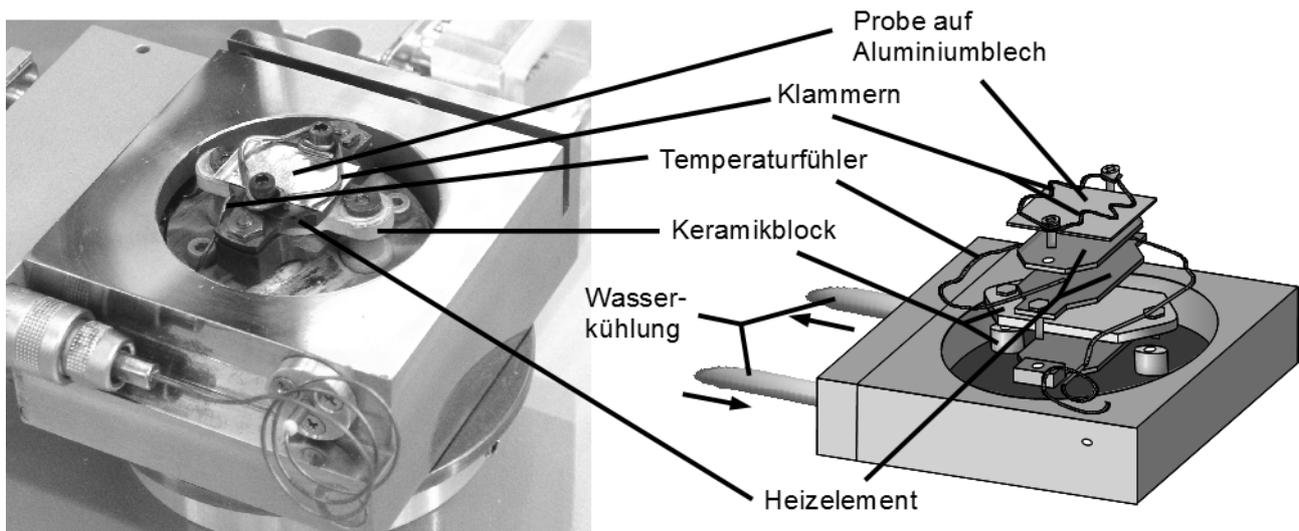


Abbildung 3: Foto (links) und schematischer Aufbau (rechts) des Heizmoduls^[60].

2.3.1) wurden mit dem in Abbildung 3 dargestellten Heizmodul der Firma Kammrath & Weiss GmbH (Dortmund) durchgeführt. Die auf einem dünnen Metallblech (z. B. Aluminium, Kupfer) aufgebrachte Probe wird mit zwei Klammern aus Konstantan (geringer Ausdehnungskoeffizient) auf dem Heizelement befestigt, das nach unten hin durch einen Keramikblock (Al_2O_3) thermisch isoliert ist. Zusätzlich wird die Bodenplatte durch Wasser gekühlt, das über vakuumdichte Schläuche durch eine Durchführung an der Probenkammertür zugeführt wird, um eine Wärmeübertragung auf das Rasterelektronenmikroskop (SEM) zu verhindern. Die Temperatur wird mit einem Temperaturfühler (Ni-CrNi) gemessen, der im Heizelement steckt. Prinzipiell können Heizversuche bei Temperaturen bis $800\text{ }^\circ\text{C}$ (1070 K) durchgeführt werden, ab $500\text{ }^\circ\text{C}$ (770 K) treten jedoch starke Vibrationen auf, welche die SEM-Aufnahmen unscharf erscheinen lassen. Im Bereich von RT bis etwa $400\text{ }^\circ\text{C}$ (670 K) können Partikel mit einem

Tabelle 2: Vergleich der im Rasterelektronenmikroskop im Hochvakuum gemessenen Schmelzpunkte der Referenzmetalle mit Literaturangaben (für Normaldruck).

Probe	Unterlage	Schmelzpunkt (gemessen <i>in situ</i>)	Literaturwert ^[59]
Indium	Aluminium	148	157
Zinn	Aluminium	224	232
Bismut	Aluminium	264	271
Bismut	Kupfer	243	271
Blei	Aluminium	298	327

2 Allgemeiner Teil

Durchmesser über 150 nm mit ausreichender Schärfe abgebildet werden. Um die Genauigkeit der Temperaturangaben des Heizfühlers in diesem Temperaturbereich zu überprüfen, wurden im Vorfeld Heizversuche mit kleinen Abschnitten niedrigschmelzender Metalle unternommen, die mit Leitsilber auf Aluminium- bzw. Kupferunterlagen befestigt wurden. Die Ergebnisse sind in Tabelle 2 zusammengefasst.

2.3.1.2 Transfermodul

Luft- und feuchtigkeitsempfindliche Proben (z. B. Kristalle von Heterocubanverbindungen, Kapitel 3.2) wurden für SEM- und EDX-Untersuchungen (Kapitel 2.3.1 und 2.3.2) in einer Glove-Box unter Argon präpariert und dort in ein Transfermodul von Kammrath & Weiss GmbH (Dortmund) eingebracht. Wie in Abbildung 4 zu erkennen, lässt sich dieses mit einem beweglichen Deckel, der mit einem Viton-Dichtungsring versehen ist, druck- und vakuumdicht verschließen. Der Deckel wird mit einem Elektromotor bewegt, der sich von außen über ein Kabel steuern lässt. Im Inneren des Transfermoduls befindet sich eine durchbohrte Metallplatte, auf der die üblichen Aluminiumprobenteller (Kapitel 2.3.1) befestigt werden können. Sobald das Transfermodul im Rasterelektronenmikroskop richtig ausgerichtet war, wurde die Probenkammer auf $10^{-3} - 10^{-4}$ mbar evakuiert und das Transfermodul langsam in mehreren Schritten geöffnet, um einen zu hohen und schnellen Druckanstieg in der Probenkammer zu verhindern. Einmal geöffnet konnten dann alle Untersuchungen wie in den entsprechenden Kapiteln (2.3.1, 2.3.2) für Standardproben beschrieben durchgeführt werden.

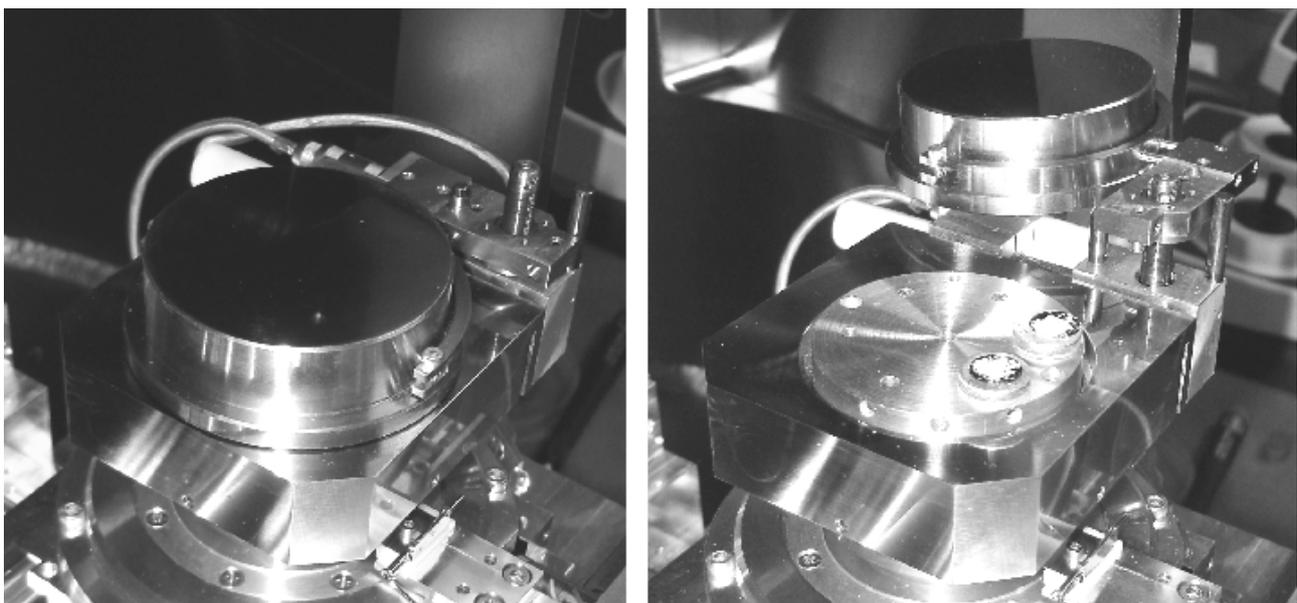


Abbildung 4: Fotos des Transfermoduls im geschlossen (links) und geöffneten (rechts) Zustand.

2.3.2 Energiedispersive Röntgenspektroskopie (EDX, EDS)

Trifft ein Elektronenstrahl mit ausreichender Energie (Größenordnung: 1 – 100 keV) auf eine Probe, wird Röntgenstrahlung freigesetzt. Es entsteht zum einen ein kontinuierliches Emissionsspektrum („Bremsstrahlung“), das nicht vom Probenmaterial, sondern nur von der kinetischen Energie der Elektronen ($E_{\text{kin}} = eU$, U : Anregungsspannung) abhängt (minimale Wellenlänge $\lambda_{\text{min}} = hc/eU$). Es wird durch starkes Abbremsen der Elektronen bei Stoßprozessen erzeugt, da jede beschleunigte Ladung – demnach auch jede abgebremste (negativ beschleunigte) Ladung – elektromagnetische Strahlung aussendet, deren Energie vom Betrag der Beschleunigung abhängt^[61]. Zum anderen kann ein materialspezifisches Linienspektrum, das so genannte charakteristische Spektrum, beobachtet werden, welches das Bremsstrahlungsspektrum überlagert und eine Elementidentifikation ermöglicht^[62, 63]. Eine schematische Darstellung eines typischen Röntgen-Emissionsspektrums zeigt Abbildung 5 (links).

Hervorgerufen werden die elementspezifischen Emissionslinien folgendermaßen: Ein Elektron in Kern-Nähe wird von einem Elektron mit hoher kinetischer Energie herausgeschlagen. Das entstandene „Loch“ wird von einem Elektron aus einer weiter außen liegenden (energiereicheren) Schale gefüllt, wobei Röntgenquanten einer bestimmten Energie (entsprechend der jeweiligen Energiedifferenz) emittiert werden. Die Emissionslinien werden nach ihrer Energie zu Reihen zusammengefasst und erhalten ihre Bezeichnung angelehnt an das Schalenmodell der Atome. Ein lateinischer Großbuchstabe (K, L, M, ...) bezeichnet die Schale n_1 (Hauptquantenzahl $n = 1, 2, 3, \dots$), aus der das Elektron herausgeschlagen wurde; ein griechischer Kleinbuchstabe (α, β, \dots) als Index gibt an, wie groß der Abstand Δn ($\Delta n = n_2 - n_1 = 1, 2, \dots$) zur Schale n_2 ist, aus welcher der

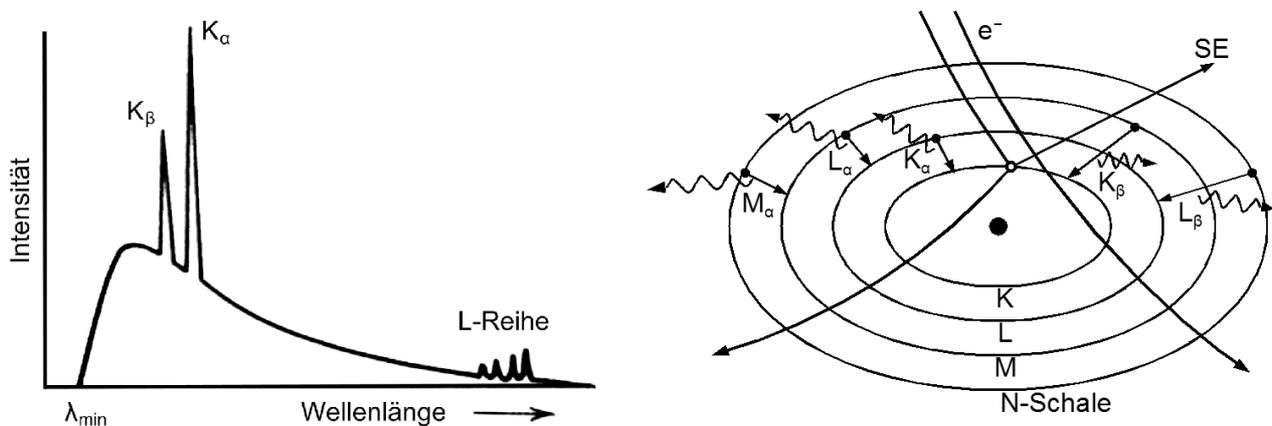


Abbildung 5: Typisches Röntgen-Emissionsspektrum^[63] (links) und Schema des Schalenmodells (rechts).

2 Allgemeiner Teil

Übergang erfolgt (Schema in Abbildung 5, rechts). Mit einer Nummer (1, 2, 3, ...) wird eine weitere feine Aufspaltung dieser Linien gekennzeichnet, z. B. bei K_{α} in ein Dublett von K_{α_1} und K_{α_2} .

Bei der energiedispersiven Röntgenspektroskopie (manchmal auch als energiedispersive Röntgenanalytik bezeichnet) wird – im Gegensatz zur wellenlängendispersiven Röntgenspektroskopie (WDS, WDX) – über den gesamten Energiebereich gleichzeitig gemessen. Für eine qualitative Analyse genügt es, die Peakpositionen mit den bekannten charakteristischen Linienspektren einzelner Elemente zu vergleichen. Prinzipiell können so alle Elemente ab Ordnungszahl $Z = 3$ (Lithium) nachgewiesen werden. Eine quantitative Auswertung der Peakintensitäten ist ebenfalls möglich, erfordert jedoch Emissionsspektren von ausreichender Qualität. Für die heute übliche standardlose Quantifizierung muss nach Untergrundkorrektur und Peakentfaltung eine Korrektur der gemessenen Intensitäten durchgeführt werden. Verbreitet sind so genannte ZAF-Korrekturen, die die Ordnungszahl Z , die Absorption A und die Fluoreszenz F des Elements berücksichtigen. Die EDX wird häufig – wie auch in der vorliegenden Arbeit – in Verbindung mit einem Rasterelektronenmikroskop eingesetzt. So ist es möglich, neben einer qualitativen und quantitativen Materialanalyse auch Elementverteilungen sichtbar zu machen. Die laterale Auflösungsgrenze der Elementverteilungsbilder liegt allerdings in einem Bereich von etwa $1 \mu\text{m}$ und ist damit weitaus schlechter als die Auflösung entsprechender Rasterelektronenmikroskopaufnahmen (ca. 10 nm).

Alle Messungen in dieser Arbeit wurden mit einem für ein SUPRA 40VP-Rasterelektronenmikroskop angepasstes EDS-Si(Li)-Detektor-System „Sapphire“ PV7715/89 (Variante mit 10 mm^2 Detektorquerschnitt) der Firma EDAX, Inc. (Mahwah, NJ, USA) durchgeführt. Besonderheit dieses Systems ist die Verwendung eines auch im niedrigen Energiebereich (z. B. für Bor- K_{α} -Strahlung) durchlässigen Polymerfensters (Super Ultra Thin Window, SUTW) von Moxtek, Inc. (Orem, UT, USA), das – zumindest qualitativ – einen Nachweis von Leichtelementen ab Bor ermöglicht. Der mit flüssigem Stickstoff gekühlte Halbleiter-Detektor besteht aus einem mit Lithium gedrifteten Siliciumkristall, an dem eine Spannung angelegt wird. Durch Absorption der ankommenden Photonen entstehen dort freie Ladungsträger ($3,6 \text{ eV}$ pro Elektron-Loch-Paar nötig), die ein elektrisches Signal auslösen, das mittels eines Analog-Digital-Wandlers (4096 Kanäle, Breite 10 eV) in ein energieabhängiges Spektrum übersetzt wird. Aufgrund dieser Bauweise können störende Phänomene auftreten: Summenpeaks mit einer vermeintlich doppelt so hohen Energie entstehen, wenn zwei Photonen gleichzeitig (innerhalb von 3 ns) auf den Detektor treffen; Escape-Peaks haben eine um $1,74 \text{ eV}$ verminderte Energie, wobei diese Differenz

genau einem Silicium-Röntgenquant entspricht. Beides wird in den gemessenen Spektren nicht automatisch korrigiert. Die Auswertung der Spektren gliedert sich in mehrere Schritte. Zunächst müssen alle Peaks richtig identifiziert sein, dann wird mit Hilfe dieser Informationen durch „Holographic Peak Deconvolution“ (HPD, Peakentfaltung) ein Spektrum berechnet, das sowohl in den Peakpositionen als auch in den -intensitäten möglichst genau dem gemessenen Spektrum entspricht. Nur dieses berechnete Spektrum wird für eine quantitative Analyse herangezogen. Für Elemente mit $Z \geq 10$ (Neon) wird eine standardlose ZAF-Korrektur verwendet, für Leichtelemente ($Z < 10$) dagegen detektorspezifische empirische Korrekturfaktoren.

Für eine aussagekräftige Quantifizierung müssen verschiedene Voraussetzungen erfüllt sein. Eine Faustregel besagt, dass die Energie des Primärelektronenstrahls mindestens das zwei- bis dreifache der Energie der angeregten Röntgenemissionslinie betragen muss. Ab einer etwa zwanzigfachen Überspannung nimmt die Intensität der Emission jedoch wieder sehr stark ab, für Kohlenstoff also bereits ab 6 kV. Die zur Messung und Auswertung der Spektren genutzte Software (Genesis 4.52^[64]) kann dies bis zu einem gewissen Grad durch eine Kalibrierung mit binären Verbindungen bekannter Zusammensetzung für Leichtelemente bis einschließlich Fluor ($Z = 9$) ausgleichen. Bei den schweren Elementen können für eine grobe Abschätzung auch die L- oder M-Linien ausgewertet werden. Wirklich verlässlich ist jedoch nur ein Vergleich ausreichend angeregter K-Linien. In der Praxis kommt es vor allem bei Proben zu Problemen, die leichte und zugleich sehr schwere Elemente enthalten; dennoch lassen sich im Allgemeinen zumindest die Verhältnisse der schweren Elemente zueinander bestimmen.

Untersucht wurden zum einen gewöhnliche SEM-Proben (Probenvorbereitung siehe Kapitel 2.3.1), zum anderen bis zu millimetergroße Kristalle, die entweder direkt mit Leitsilber auf Aluminiumprobenteller oder auf beidseitig selbstklebende und elektrisch leitfähige Leit-Tabs der Firma PLANO GmbH (Wetzlar) aufgebracht wurden. Die verwendeten Leit-Tabs bestehen nach Herstellerangaben aus einer 30 μm dicken Graphit-Kleber-Schicht auf einer 0,2 mm-Polycarbonat-Trägerfolie und können ebenfalls auf Aluminiumprobenteller geklebt werden. EDX-Untersuchungen zeigen bei üblichen Anregungsspannungen für leere Leit-Tabs neben Kohlenstoff als Hauptbestandteil einen bis zu zehnpromtigen Anteil an Sauerstoff, was bei der qualitativen und quantitativen Auswertung der Probenspektren berücksichtigt werden muss.

2.3.3 Röntgenbeugung (XRD)

Grundlage dieser Charakterisierungsmethode ist die Wechselwirkung von Röntgenstrahlung mit der Elektronenhülle von Atomen (siehe auch Kapitel 2.3.2). Beugung von Röntgenstrahlung tritt auf, wenn ein entsprechend periodisch aufgebauter Festkörper vorliegt, der als Beugungsgitter dient. Untersucht werden können mit dieser Methode also Kristalle, da deren Gitterparameter und interatomare Abstände mit etwa 100 – 300 pm in der Größenordnung der Wellenlänge λ von Röntgenstrahlung (ca. 1 – 1000 pm) liegen^[62, 65, 66]. Strukturelle Informationen erhält man durch die Betrachtung der auftretenden Interferenzerscheinungen. Unter welchen Bedingungen konstruktive Interferenz beobachtet werden kann, beschreibt die Bragg-Beziehung (Gleichung 1). Diese sieht die Beugung von Röntgenstrahlung formal als eine Reflexion an Netzebenenscharen² an und stellt einen Zusammenhang zwischen der Wellenlänge λ der eingestrahlten Röntgenstrahlung, dem Glanzwinkel (halber Beugungswinkel) θ und dem Netzebenenabstand d des Kristalls her: Nur wenn der Gangunterschied einem ganzzahligen Vielfachen n der Wellenlänge λ entspricht (Abbildung 6, links), kommt es zu konstruktiver Interferenz und Reflexe können detektiert werden^[65–67]. Bei einem ausreichend großen kristallinen Festkörper kommt es unter allen anderen Winkeln zur vollständigen Auslöschung. Nanoskalige Kristallite, die nur eine relativ geringe Anzahl von parallelen Netzebenen aufweisen, zeigen eine deutliche Verbreiterung der Reflexe^[68].

$$n \cdot \lambda = 2 d \cdot \sin(\theta)$$

Gleichung 1: Bragg-Gleichung (n: Ordnung, λ : Wellenlänge, d: Netzebenenabstand, θ : Glanzwinkel).

Von zentraler Bedeutung für die Strukturaufklärung mittels Beugungsexperimenten ist – wie die Bragg-Beziehung zeigt – die Verwendung von monochromatischer Röntgenstrahlung ($\lambda = \text{const.}$). Jede Röntgenröhre strahlt jedoch Photonen unterschiedlicher Energie (kontinuierliche Bremsstrahlung und charakteristisches Linienspektrum) ab, wobei die maximale Intensität von der K_{α} -Strahlung erreicht wird. Will man nur diese verwenden, müssen andere Wellenlängen herausgefiltert werden. Eine Möglichkeit besteht in der Verwendung von Filtern: Um die störende

2 Um ihre Orientierung im Gitter zu beschreiben, trägt jede Netzebenenschar eine eindeutige Bezeichnung, nämlich die sogenannten Miller-Indices hkl (h , k und l sind ganze Zahlen). Man erhält die Miller-Indices als reziproke Achsenabschnitte aus den Schnittpunkten einer Netzebene mit den Achsen der Elementarzelle. Die Koordinaten der Schnittpunkte sind also: $(1/h|0|0)$ auf der a-Achse, $(0|1/k|0)$ auf der b-Achse und $(0|0|1/l)$ auf der c-Achse. Bei der Kennzeichnung einer Netzebene oder Netzebenenschar stehen die Miller-Indices in Klammern, bei den zugehörigen Reflexen nicht⁶⁵.

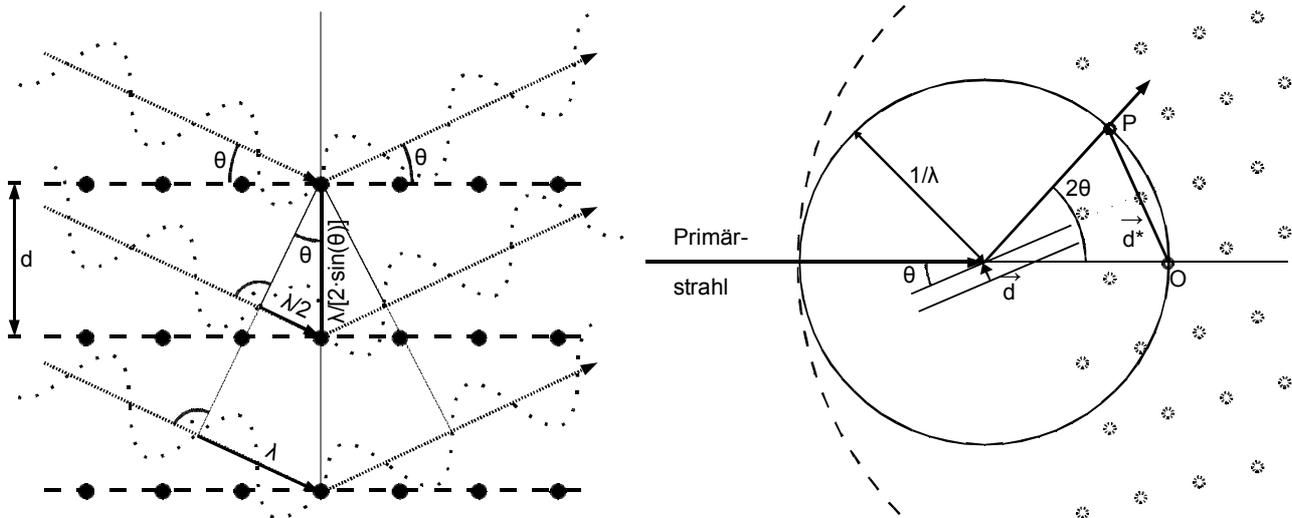


Abbildung 6: Schematische Darstellung der Bragg-Reflexion im direkten Gitter^[63, 65] (links) und der Ewald-Konstruktion mit dem reziproken Gitter^[65] (rechts).

K_{β} -Strahlung eines Elements mit Ordnungszahl Z durch Absorption zu entfernen, wird als Filtermaterial das Element mit Ordnungszahl $Z - 1$ eingesetzt, das in diesem Energiebereich eine Absorptionskante besitzt³. Besser geeignet sind jedoch Einkristall-Monochromatoren, da diese auch den Bremsstrahlungsanteil eliminieren und teilweise (z. B. Quarz- und Germanium-Monochromatoren) darüber hinaus noch eine Trennung von K_{α_1} - und K_{α_2} -Strahlung ermöglichen. Sie werden im Strahlungsgang so orientiert, dass nur für die erwünschte Wellenlänge konstruktive Interferenz auftritt. Wenn sie außerdem gebogen sind, wird der Röntgenstrahl zudem noch fokussiert, bevor er auf die Probe trifft^[65, 67].

Zwischen den gemessenen Reflexen und dem in der Kristallographie gebräuchlichen reziproken Gitter besteht ein Zusammenhang, den die Ewald-Konstruktion aufzeigt (Abbildung 6, rechts). Um den untersuchten Kristall wird eine Kugel mit Radius $1/\lambda$ konstruiert. Die Verlängerung des Primärstrahls schneidet die Ewald-Kugel im Ursprung O des reziproken Gitters. Ist eine der Netzebenenscharen mit dem Netzebenenabstandsvektor \mathbf{d} so orientiert, dass die Bragg-Bedingung erfüllt ist, durchbricht der gebeugte Röntgenstrahl die Kugel in P , einem weiteren Punkt des reziproken Gitters. Der Streuvektor („reziproker Gittervektor“) \mathbf{d}^* , die Sekante von O nach P im reziproken Raum, ist immer parallel zu \mathbf{d} im realen Raum. Durch Drehen des Kristalls um seinen Mittelpunkt erfüllen andere Netzebenen die Reflexionsbedingungen, so dass weitere Punkte des reziproken Gitters, das sich dabei um O dreht, auf der Ewaldkugel zu liegen kommen. Das

³ Die K_{α} -Strahlung wird dagegen von Elementen mit $Z - 2$ und $Z - 3$ stark absorbiert, die sich daher nur schlecht untersuchen lassen.

2 Allgemeiner Teil

gemessene inversionssymmetrische Beugungsbild auf einem Flächendetektor entspricht also einer intensitätsgewichteten Projektion des reziproken Gitters^[65-67].

$$I_{hkl} \propto |F_{hkl}|^2 = \left| \sum_j f_j \exp\{i\Phi_j\} \right|^2 = \left| \sum_j f_j \exp\{-2\pi i \vec{d}_{hkl}^* \vec{r}_j\} \right|^2$$

Gleichung 2: Zusammenhang zwischen gemessener Intensität I des hkl-Reflexes und dem Strukturfaktor F^[63, 65].

Es ist das Kristallgitter mit seinen Netzebenenabständen, das festlegt, unter welchen Winkeln ein Reflex auftritt. Das bedeutet im Gegenzug, dass aus der Position der Reflexe (und dem Fehlen von Reflexen durch systematische Auslöschungen) auf Raumgruppe und Zellparameter geschlossen werden kann. Um jedoch herauszufinden, welche Atome in der Elementarzelle wie angeordnet sind, muss die Intensität I der gemessenen Reflexe ausgewertet werden. Wie Gleichung 2 zeigt, ist diese abhängig vom Strukturfaktor F, der für eine betrachtete Netzebene die resultierende Streuwelle der gesamten Kristallstruktur beschreibt. Man erhält F durch Addition der Beiträge jedes einzelnen Atoms in der Elementarzelle (Atomformfaktoren f multipliziert mit einem Term, der die jeweilige Phasenverschiebung angibt). Die Atomformfaktoren f wiederum sind eine Funktion der Zahl der Elektronen (und damit auch der Ordnungszahl) eines Atoms und des Beugungswinkels θ und können in den International Tables^[69] nachgeschlagen werden^[65].

Da der Strukturfaktor F die Fouriertransformierte der Elektronendichteverteilung ρ ist, sollte man aus F durch eine Fouriersynthese auch wieder auf ρ und damit die Kristallstruktur zurückrechnen können (Gleichung 3). Da F allerdings eine komplexe Größe ist, kann nur ihr Betragsquadrat (nämlich die Intensität) gemessen werden. Dieses trägt jedoch keinerlei Information bezüglich der Phasenbeziehung mehr, so dass die Elektronendichteverteilung nicht exakt bestimmt werden kann. Dies ist als „Phasenproblem“ bekannt. Es gibt jedoch Lösungsmethoden, die dieses Problem umgehen, indem sie ein Strukturmodell annehmen, daraus Strukturfaktoren F_c berechnen, mit den gemessenen Strukturfaktoren F_o (bzw. den gemessenen Intensitäten I_o), vergleichen und die Unterschiede zu minimieren versuchen, um ein verfeinertes Strukturmodell zu erhalten^[65].

$$\rho(\vec{r}) = \frac{1}{V} \sum_{\vec{d}^*} F(\vec{d}^*) \exp\{-2\pi i \vec{d}^* \vec{r}\}$$

Gleichung 3: Elektronendichteverteilung $\rho(\mathbf{r})$ als Fouriersynthese des Atomformfaktors $F(\mathbf{d}^)$.*

2.3.3.1 Einkristallstrukturanalyse

Wie bereits beschrieben (Kapitel 2.3.3) zeigt das Beugungsbild eines Einkristalls eine intensitätsgewichtete Projektion des reziproken Gitters. Es sind jedoch immer nur die Reflexe derjenigen Netzebenen zu sehen, welche relativ zum monochromatischen Primärstrahl so orientiert sind, dass sie die Reflexionsbedingungen der Bragg-Gleichung erfüllen. Um einen für eine Strukturlösung ausreichend großen Datensatz unabhängiger Reflexe zu erhalten, muss der Kristall während der Messung bewegt werden. Bei Diffraktometern mit fest positionierten Flächendetektoren (CCD-Kameras, Bildplatten) wird der Kristall – je nach Bauart um eine bis drei Achsen – rotiert. Eine Messung kann prinzipiell ohne Vorkenntnisse zur Metrik der Zelle ablaufen, wenn über den gesamten zugänglichen Winkelbereich gemessen wird. In der Praxis wird dennoch eine Indizierung anhand weniger kurzer Aufnahmen durchgeführt, um vorab das vermutliche Kristallsystem zu bestimmen. Dadurch ist es möglich, nur über einen kleineren Winkelbereich zu messen und so die Messzeit stark zu verringern, da das Vorhandensein symmetrieäquivalenter Reflexe ausgenutzt werden kann. Aus den Rohdaten werden anschließend die Netto-Intensitäten ermittelt^[65].

Als Vorbereitung auf eine Strukturlösung müssen alle Reflexe indiziert und daraus Zellparameter und Raumgruppe bestimmt werden. Erst danach können verschiedene Methoden zur Lösung des Phasenproblems, das sich bei zentrosymmetrischen Raumgruppen zu einem Vorzeichenproblem vereinfacht, zur Anwendung kommen. Patterson-Methoden nutzen aus, dass interatomare Abstandsvektoren auch ohne Phaseninformationen zugänglich sind. Damit lassen sich in metallorganischen Verbindungen zunächst die Positionen von Schweratomen relativ einfach bestimmen („Schweratommethode“). Leichtatome tauchen dann als Maxima in einer Differenz-Fouriersynthese auf^[65, 67]. Weite Verbreitung in Programmpaketen zur Strukturlösung und -verfeinerung wie SHELX^[70] oder SIR^[71] finden heute direkte Methoden, mit denen sich auch organische Verbindungen, die nur Leichtelemente enthalten, recht einfach lösen lassen. Sie beruhen darauf, dass mit relativ hoher Wahrscheinlichkeit die Phasen von – zumindest stärkeren – Reflexen durch Ableitung von einem Startsatz, der Reflexe mit bereits bekannten Phasen enthält, vorhergesagt werden können^[65]. Man erhält ein Strukturmodell, das noch optimiert werden muss (z. B. durch Einführung anisotroper Auslenkungsparameter). Programme zur Strukturverfeinerung bedienen sich Differenz-Fouriersynthesen, die jeweils die Quadrate der berechneten (F_c) mit denen der gemessenen (F_o) Strukturfaktoren vergleichen, um das Strukturmodell in mehreren Schritten immer weiter zu vervollständigen und die Fehler mittels der Methode der kleinsten Fehlerquadrate

2 Allgemeiner Teil

zu minimieren. Verbreitet ist die Angabe von so genannten R-Werten und Gütefaktoren („GooF“), um die Übereinstimmung eines Modells mit den Messdaten einzuschätzen (siehe Gleichung 4). Da Wasserstoffatome nur ein einziges Elektron besitzen, das in Bindungen zudem noch stark in Richtung des Bindungspartners verschoben sein kann, ist ihre Position mit Röntgenbeugung nur schlecht zu bestimmen⁴. Sie werden daher häufig durch Berechnung auf geometrisch und chemisch sinnvolle Positionen gesetzt. Eine abschließende Prüfung der Restelektronendichte zeigt, ob z. B. Lösungsmittelmoleküle wie Wasser bisher noch unberücksichtigt geblieben sind^[65].

$$R_1 = \frac{\sum_{hkl} \left| |F_o| - |F_c| \right|}{\sum_{hkl} |F_o|}, \quad wR_2 = \sqrt{\frac{\sum_{hkl} w(F_o^2 - F_c^2)^2}{\sum_{hkl} w(F_o^2)^2}}$$
$$GooF = S = \sqrt{\frac{\sum_{hkl} w \left(\left| |F_o^2| - |F_c^2| \right| \right)^2}{m - n}}$$

Gleichung 4: Formeln zur Berechnung des konventionellen R-Werts R_1 , des gewichteten R-Werts wR_2 (w : Wichtungsfaktor) und des Gütefaktors S (m : Zahl der Reflexe, n : Zahl der verfeinerten Parameter)^[65].

Unter einem Stereo-Lichtmikroskop wurden für Röntgenbeugungsexperimente geeignete Einkristalle nach Waschen und Trocknen in einer Glove-Box ausgewählt oder direkt aus der Mutterlauge entnommen. Sie wurden unter Inertöl (Kel-F) isoliert und entweder auf einem Glasfaden befestigt oder in Kapillaren eingeschmolzen und auf einem Goniometerkopf montiert. Die Kristalle wurden im Stickstoffstrom bei etwa 200 K (–70 °C) an Einkristalldiffraktometern der Firma STOE & Cie GmbH (Darmstadt) untersucht. Gemessen wurde entweder mit Silber- oder Molybdän- K_α -Strahlung an einem IPDS 1 oder mit Molybdän- K_α -Strahlung an einem IPDS 2. Beide Geräte sind mit Graphit-Monochromatoren ausgestattet. Nähere Angaben zu weiteren Messparametern finden sich für jede der untersuchten Verbindungen im Anhang (Kapitel 7.1). Aus systematischen Auslöschungen wurden die Raumgruppen mit dem Programm XPREP (Programmpaket SHELXTL^[72]) bestimmt, die Strukturlösung und -verfeinerung erfolgte mit

⁴ Neutronenbeugung beruht auf Wechselwirkung von Neutronen mit Atomkernen. Sie ermöglicht daher – bei allerdings deutlich größerem experimentellem Aufwand und längeren Messzeiten – eine genaue Lokalisierung von Wasserstoffatomen. Für Bindungen, an denen Wasserstoffatome beteiligt sind, liefert sie auch verlässlichere Bindungsabstände (bei Röntgenstrukturanalysen erscheinen diese Abstände wegen eines Maximums der Aufenthaltswahrscheinlichkeit von Bindungselektronen zwischen den Bindungspartnern verkürzt).

SHELXS-97^[73] und SHELXL-97^[74]. Da die Wasserstoffatome nicht bei allen Verbindungen lokalisiert werden konnten, wurden ihre idealisierten Positionen für CH₂- und OH-Gruppen berechnet („riding model“). Cif-Dateien wurden über den ACTA-Befehl in SHELXL-97 erstellt und in enCIFer^[75, 76] bearbeitet und ergänzt. Alle Abbildungen der Kristallstrukturen in dieser Arbeit wurden mit dem Programm DIAMOND^[77] angefertigt (die Schwingungsellipsoide entsprechen einer Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 50 %). Aus Einkristallstrukturdaten konnten mit THEO aus dem Programmpaket WinXPow^[78] Pulverdiffraktogramme errechnet und mit gemessenen verglichen werden.

2.3.3.2 Pulverdiffraktometrie

Ein kristallines Pulver enthält eine Vielzahl kleiner Kristalle in zufälliger Ausrichtung, was bedeutet, dass auch die Netzebenen statistisch verteilt vorliegen. Verstärkt wird dieser Effekt, wenn die Probe während der Messung rotiert wird. Fällt ein monochromatischer Röntgenstrahl auf eine solche Probe, wird er in konzentrischen Kreiskegeln mit einem Öffnungswinkel von 4θ gebeugt, da die Bragg-Beziehung gleich für mehrere Netzebenen erfüllt ist (Abbildung 7, links). Auf einem zweidimensionalen Flächendetektor – früher üblicherweise photographischer Film, heute Bildplatten – hinterlassen die Kegelmäntel ein Muster aus konzentrischen Kreisen (Abbildung 7, rechts). Bei der ursprünglich für zylindrische Filmkameras entwickelten Debye-Scherrer-Messgeometrie wird ein gebogener streifenförmiger ortsaufgelöster Detektor (Film, Bildplatte,

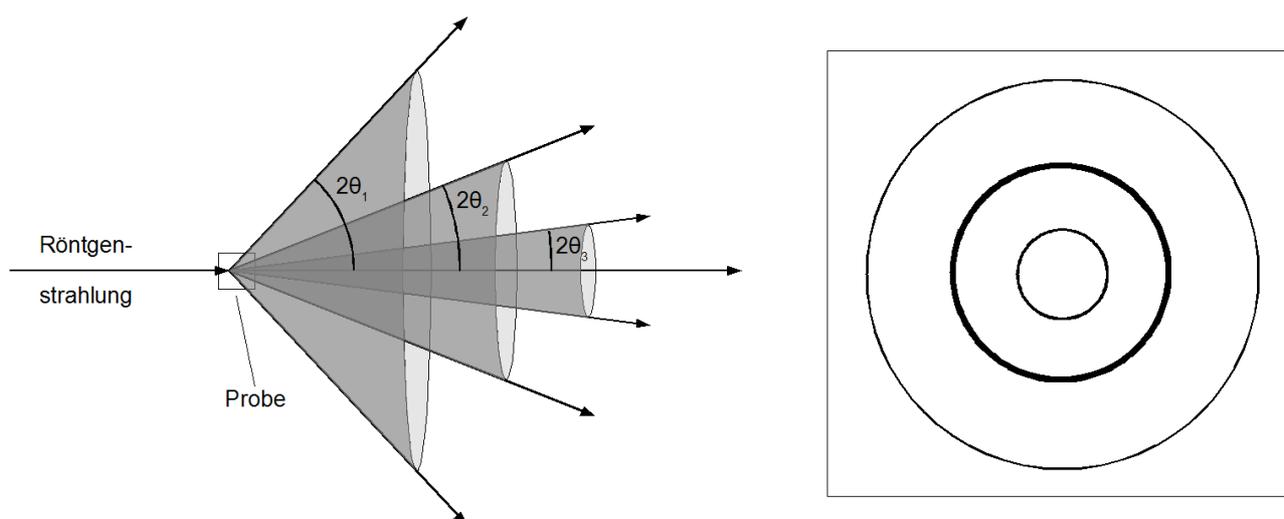


Abbildung 7: Schematische Darstellung von Beugungskegeln (der Übersichtlichkeit wegen nur in Vorwärtsrichtung) einer Pulverprobe (links)^[63, 66] und Projektion der Beugungskegel auf einen Flächendetektor (rechts).

2 Allgemeiner Teil

Zählgas-, Szintillationsdetektor, etc.) auf einem Kreis mit dem Radius R um die in der Zylinderachse sitzende stäbchenförmige Pulverprobe herum angebracht, die dann senkrecht zur Zylinderachse vom monochromatischen Primärstrahl getroffen wird. Der Beugungswinkel 2θ wird aus dem Durchmesser S des Beugungskegels, der auf dem Detektor dem Abstand zweier zusammengehöriger Beugungslinien („Debye-Scherrer-Linien“) entspricht, zu $2\theta = S \cdot 180^\circ / 2R\pi$ ermittelt. Es kann sowohl in Transmission ($-90^\circ < 2\theta < 90^\circ$) als auch in Reflexion ($|2\theta| > 90^\circ$) gemessen werden. Die Intensität I der Beugungsreflexe wird gegen den Beugungswinkel 2θ aufgetragen. Man erhält Pulverdiffraktogramme, die einer Projektion des intensitätsgewichteten reziproken Gitters auf eine Dimension entsprechen. Über die Bragg-Beziehung lassen sich die Netzebenenabstände d berechnen. Eine Indizierung der Reflexe ist im Vergleich zu Messungen an Einkristallen schwieriger, da sich – vor allem bei Kristallsystemen mit niedriger Symmetrie und/oder bei zunehmenden 2θ -Werten – Reflexe häufig überlagern^[65–67, 79–81].

Hauptanwendung der Pulverdiffraktometrie ist die Identifikation untersuchter Proben durch Vergleich gemessener Pulverdiffraktogramme mit Referenzdiffraktogrammen. Übereinstimmen sollten dabei sowohl Reflexlagen als auch -intensitäten, wobei letztere eventuell durch Textureffekte Abweichungen zeigen können. Textureffekte beobachtet man, wenn anisotrope Kristalle (Stäbchen, Plättchen) in der Probe eine bevorzugte Orientierung einnehmen, so dass keine gleichmäßige Verteilung der Netzebenen mehr besteht. Eine Verbreiterung von Reflexen, z. B. bei Nanopartikeln, kann zur Berechnung der Kristallitgröße herangezogen werden („Scherrer-Formel“^[68, 82]). Außerdem können Pulverdiffraktogramme von sehr guter Qualität zur Strukturaufklärung genutzt werden, auch wenn dies eher selten gemacht wird, da Strukturlösungen aus Einkristalldaten – soweit zugänglich – normalerweise weitaus weniger aufwendig sind. Die Auswertung der Reflexlage mittels Programmpaketen, die eine Reihe verschiedener Algorithmen (Louër^[83], Visser^[84], Werner^[85, 86]) einsetzen, um die Reflexe zu indizieren, liefert Raumgruppe und Zellparameter der untersuchten Verbindung. Bei einer anschließenden Strukturverfeinerung nach der Rietveld-Methode^[87, 88] benötigt man ein geeignetes Strukturmodell, aus dem ein Pulverdiffraktogramm berechnet wird, das unter Berücksichtigung von Geräte-, Untergrund-, Profil-, Textur- und Strukturparametern nach und nach an das gemessene angepasst wird. Unterschiede werden wie bei der Einkristallstrukturanalyse mit der Methode der kleinsten Fehlerquadrate minimiert, bis das Strukturmodell so weit wie möglich optimiert ist. Die Rietfeldverfeinerung findet außerdem in der quantitativen Analyse eine weitere Anwendung. Aus Pulverdiffraktogrammen können nämlich die Anteile bekannter kristalliner Phasen in einem

Gemisch bestimmt werden ^[79–81, 89].

Beim verwendeten STADI P-Pulverdiffraktometer (STOE & Cie GmbH, Darmstadt) handelt es sich um ein Gerät mit Debye-Scherrer-Geometrie (Abbildung 8), das mit einem gebogenen ortsempfindlichen Image-Plate-Detektor (IP-PSD) ausgestattet ist, der einen Winkelbereich von ungefähr 130° umfasst. Als Röntgenquelle dient eine Langfeinfocus-Kupferröhre, die mit 40 kV bei 40 mA betrieben wird. Die Röntgenstrahlung wird am Strichfokus abgegriffen. Ein gebogener Germanium(111)-Kristall sorgt als Monochromator für reine Kupfer- K_{α_1} -Strahlung ($\lambda = 154,051 \text{ pm}$). Die Messungen erfolgen in Transmission, wobei sowohl Kapillar-Proben als auch Flachpräparate untersucht werden können. Letztere werden in einen Transmissionsprobenhalter eingespannt, wo sie sich senkrecht zum Röntgenstrahl drehen. Kapillaren werden auf einem Goniometerkopf zentriert und rotieren um ihre Längsachse. Bei allen Messungen wurde der Detektor so positioniert, dass die Intensität von Reflexen im Bereich von $-65^\circ \leq 2\theta \leq +65^\circ$ gemessen wurden. Die so erhaltenen spiegelsymmetrischen Diffraktogramme wurden mit RAWDAT aus dem Programmpaket WinXPow^[78] in der Mitte gefaltet, um ein besseres Signal-zu-Rausch-Verhältnis zu erhalten. Durch Vergleich mit Referenzdiffraktogrammen aus der ICDD-PDF-2-Datenbank (Stand 2005) wurden die gemessenen Pulverdiffraktogramme – falls möglich – identifiziert.

Luft- und feuchtigkeitsempfindliche Substanzen wurden in einer Glove-Box fein gemörsert und in Glaskapillaren („Markröhrchen“, Hilgenberg GmbH, Malsfeld) gefüllt, die abgeschmolzen und

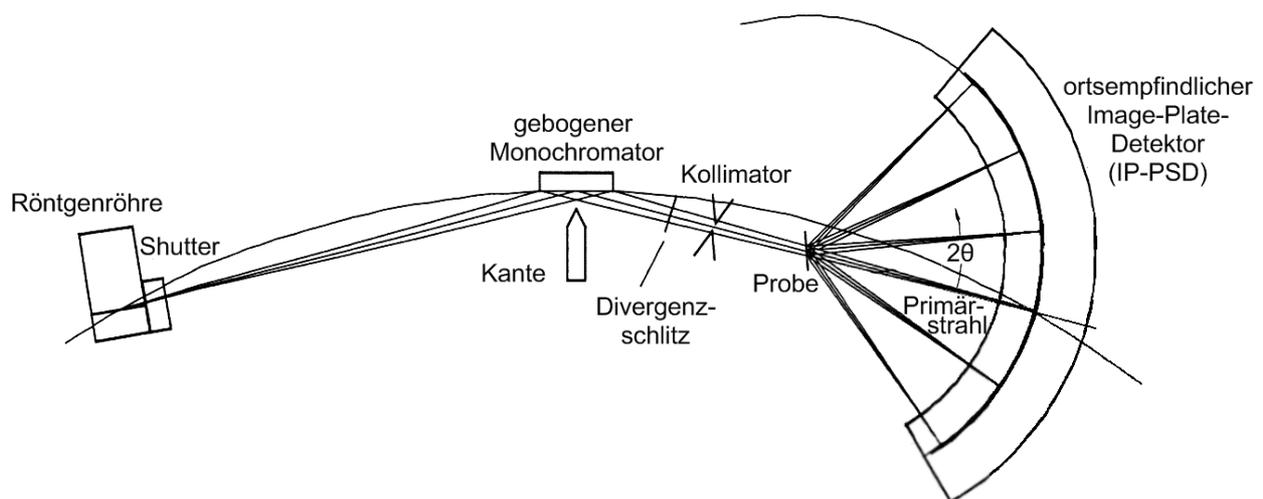


Abbildung 8: Schematische Darstellung des Strahlengangs eines STOE Stadi P-Pulverdiffraktometers mit Debye-Scherrer-Geometrie^[90].

2 Allgemeiner Teil

zusätzlich an den Enden mit Teer versiegelt wurden. Aufgrund der starken Absorption von Kupfer- K_{α} -Strahlung durch Cobalt wurden Verbindungen mit diesem Element in Kapillaren mit einem Durchmesser von höchstens 0,2 mm gemessen. Ansonsten wurden meistens 0,3 mm-Kapillaren – je nach Beschaffenheit der Proben aber auch Kapillaren mit bis zu 0,5 mm Durchmesser – benutzt. Unempfindliche Substanzen wurden entweder ebenfalls in Glaskapillaren abgefüllt oder als Flachpräparat gemessen, das man erhält, indem eine Spatelspitze der Probe auf ein passend zurecht geschnittenes Stück Scotch[®] Magic[™]-Klebeband (3M, St. Paul, MN, USA)⁵ gestreut und mit einem Acetat-Plättchen abgedeckt wird.

2.3.4 Dynamische Lichtstreuung (DLS)

Mit Hilfe der dynamischen Lichtstreuung (DLS) – auch als Photonenkorrelationspektroskopie (PCS) oder quasi-elastische Lichtstreuung (QELS) bezeichnet⁶ – kann der hydrodynamische Radius von Partikeln in einer Suspension oder kolloidalen Lösung bestimmt werden. Der hydrodynamische Radius eines beliebig geformten Partikels entspricht dem Radius, den eine hypothetische harte Kugel mit gleichem Diffusionsverhalten hätte. Selbst bei sphärischen Partikeln kann sich der hydrodynamische Radius vom tatsächlichen unterscheiden, da die Solvathülle mit berücksichtigt wird^[91].

Grundlage der dynamischen Lichtstreuung ist die Streuung von monochromatischem kohärentem Laser-Licht an kolloidalen Teilchen in flüssiger Phase. Sind die untersuchten Partikel im Vergleich zur Wellenlänge λ des Lichts klein ($< \lambda/20$), spricht man von Rayleigh-Streuung, liegt der Durchmesser der Partikel in der Größenordnung der Wellenlänge, beschreibt man die Wechselwirkung als Mie-Streuung. Letztere ruft in kolloidalen Lösungen die unter der Bezeichnung „Tyndall-Effekt“ bekannten Streukegel hervor. Jedes Streuzentrum, das von einer elektromagnetischen Welle getroffen und polarisiert wird, sendet als oszillierender Dipol dann selbst Kugelwellen der gleichen Frequenz aus. Diese interferieren mit den Kugelwellen anderer Streuzentren. Mit zunehmender Größe der Partikel ergibt sich so eine von der Partikelform abhängige charakteristische Winkelverteilung des gestreuten Lichts. Bewegen sich die Streuzentren, wird eine Frequenzverschiebung („Doppler-Effekt“) beobachtet, die Rückschlüsse auf die Geschwindigkeit und das Diffusionsverhalten der Partikel zulässt^[56, 91, 92].

Bei der statischen Lichtstreuung wird über einen längeren Zeitraum gemessen, so dass lediglich ein

5 Andere Transparent-Klebebänder zeigen störende Reflexe.

6 Seltener sind die Bezeichnungen Intensitätsfluktuationsspektroskopie und Laser-Doppler-Spektroskopie.

Mittelwert der Streuintensität ermittelt wird. Auf einer hinreichend kurzen Zeitskala betrachtet, fluktuiert die Streuintensität jedoch, da aufgrund der Diffusion durch die Brownsche Bewegung die momentane Partikelkonzentration (und damit auch der Brechungsindex) im Streuvolumen variiert. Diese Fluktuationen können zeitaufgelöst erfasst und in eine Autokorrelationsfunktion⁷ umgesetzt werden. Bei der Messung mit einem DLS-Gerät wird diese Aufgabe von einem so genannten Korrelator übernommen. Vereinfacht erklärt vergleicht dieser das Intensitätsmuster zu einem Zeitpunkt t mit dem zu einem Zeitpunkt $t + \delta t$ ($\delta t = \tau, 2\tau, 3\tau$, usw.) wenige Nano- oder Mikrosekunden später und gibt den Verlauf der Ähnlichkeit („Korrelation“) als Funktion in Abhängigkeit von δt („Korrelationsfunktion“) an. Bei völliger Übereinstimmung nimmt diese Funktion den Wert 1 an, herrscht keinerlei Ähnlichkeit mehr, entspricht dies 0. Natürlich nimmt die Korrelation im Lauf der Zeit ab, und zwar umso schneller, je rascher sich die Partikel bewegen. Da die Geschwindigkeit der Diffusion unter anderem auch abhängig von der Partikelgröße ist, kann aus dem Verlauf der Korrelationsfunktion auf die Partikelgröße geschlossen werden. Über die Stokes-Einstein-Beziehung (Gleichung 6) lässt sich für monodisperse harte Kugeln ein Zusammenhang zwischen dem Diffusionskoeffizienten D , dem hydrodynamischen Radius R_h , der Viskosität η , und der Temperatur T herstellen. Es zeigt sich, dass größere Teilchen kleinere Diffusionskoeffizienten besitzen, sich also langsamer bewegen und die Autokorrelationsfunktion somit auch langsamer abklingt^[56, 91].

$$D = \frac{k_B T}{6 \pi \eta R_h}$$

Gleichung 5: Diffusionskoeffizient D einer harten Kugel (Stokes-Einstein-Beziehung).

Da die Streuintensität I vom Partikelradius r mit der sechsten Potenz abhängt ($I \propto r^6$), streuen größere Partikel das Licht außerdem stärker als kleinere, so dass bereits eine kleine Anzahl großer Partikel eine stärkere Streuintensität hervorrufen kann als eine große Anzahl kleiner Teilchen. Das bedeutet allerdings auch, dass Messergebnisse bereits durch eine geringe Probenkontamination, z.B. durch Staubteilchen oder Agglomerate, verfälscht werden können^[91].

Die DLS-Messungen wurden mit einem Zetasizer Nano ZS⁸ (ZEN3600, Malvern Instruments Ltd.,

7 Die Autokorrelationsfunktion ist abhängig von Form (Kugel, Stäbchen, Knäuel, ...) und Polydispersität der untersuchten Partikel⁹².

8 Neben dem hydrodynamischen Radius in einem Bereich von 0,6 bis 6000 nm kann mit diesem Gerät auch das Molekulargewicht (über statische Lichtstreuung) und das Zetapotential bestimmt werden. Für die vorliegende Arbeit wurden diese Möglichkeiten jedoch nicht genutzt.

2 Allgemeiner Teil

Worcestershire, UK) durchgeführt. Dazu wurden die Proben folgendermaßen vorbereitet: Eine Mikrospatelspitze des zu untersuchenden Pulvers wurde in etwa 3 ml Isopropanol resuspendiert (Ultraschallbad); nach Sedimentation eventuell vorhandener Agglomerate wurden etwa 1,5 ml der überstehenden Suspension in eine Polystyrol-Einmal-Küvette (SARSTEDT AG & Co, Nümbrecht) gefüllt und der hydrodynamische Durchmesser der Partikel durch Messung im Zetasizer Nano ZS bestimmt. In diesem Gerät dient ein He-Ne-Laser mit einer Wellenlänge von $\lambda = 633 \text{ nm}$ als Lichtquelle. Die Größenbestimmung erfolgt durch Auswertung des in einem Winkel von 173° zurückgestreuten Lichts. Im Vergleich zur sonst üblichen Auswertung des im rechten Winkel gestreuten Lichts bietet diese Messanordnung (NIBS[®], non-invasive-back-scatter) einige Vorteile: Die Auswirkung der Mehrfachstreuung (ein Problem, besonders in stark konzentrierten Proben) wird verringert, da der Weg, den das Licht bei Rückstreuung durch die Probe zurücklegt, kürzer ist. Außerdem fällt die Störung durch Staub oder Agglomerate geringer aus, denn gerade verhältnismäßig große Teilchen streuen bevorzugt in Vorwärtsrichtung. Bewegliche Linsen ermöglichen es zudem, auch intensiv gefärbte oder stark getrübe Proben zu messen, indem in diesem Fall der Fokussierungspunkt weiter an den Probenrand verlagert und somit die Absorption des Streulichts bzw. wiederum die Mehrfachstreuung durch Verkleinerung des Streuvolumens verringert wird. Standardmäßig wird die Partikelgröße als Intensitätsverteilung (Auftragung der Streuintensität gegen die Partikelgröße) ausgegeben. Über die Mess-Software DTS^[93, 94] ist jedoch eine Umrechnung in eine Volumen- oder Anzahlverteilung möglich. Um einen einfachen Vergleich der mittleren Partikelgröße und der Monodispersität verschiedener Proben zu ermöglichen, werden das so genannte Z-Mittel (ein intensitätsgemittelter Durchmesser) und der Polydispersitätsindex (PDI) angegeben. Z-Mittel und PDI werden aus den Fit-Parametern der Kumulantenanalyse, einer Anpassung in Form eines Polynoms an die logarithmierte Korrelationsfunktion, errechnet. Als streng monodispers gelten Proben nur bis zu einem PDI von 0,05. Bis 0,1 spricht man noch von monomodal breit. Bei höheren PDI-Werten handelt es sich um breite oder sehr breite Verteilungen.

2.3.5 IR-Schwingungsspektroskopie (IR)

Molekülschwingungen lassen sich durch elektromagnetische Strahlung im mittleren und nahen Infrarotbereich anregen. Da die absorbierte Energie von der Art der Bindung (Einfach-, Doppelbindung, ...), der beteiligten Atome, ihrem Abstand zueinander und der Art der Schwingung (Streck-, Deformationsschwingung, ...) abhängt, hilft die Schwingungsspektroskopie bei der Strukturaufklärung. Sie eignet sich gut, funktionelle Gruppen organischer Verbindungen zu

identifizieren, da diese charakteristische Absorptionsbanden in einem bestimmten Energiebereich hervorrufen. Bei Mischungen bekannter Verbindungen kann die Intensität der Absorptionsbanden zur quantitativen Bestimmung eines oder mehrerer Bestandteile herangezogen werden.

Quantenmechanisch kann der Schwingungsvorgang bei zweiatomigen Molekülen mit dem Modell des anharmonischen Oszillators⁹ beschrieben werden. Bei mehratomigen Molekülen lassen sich alle Schwingungen auf eine Linearkombination so genannter Normalmoden (auch als Normalschwingungen bezeichnet) zurückführen, für die wiederum stark vereinfachend auf eine näherungsweise Beschreibung als harmonischer Oszillator ($E = h\nu(v + \frac{1}{2})$) zurückgegriffen wird. Durch Absorption elektromagnetischer Strahlung angeregte Übergänge zwischen verschiedenen Schwingungszuständen können nur stattfinden, wenn sich dabei das Dipolmoment ändert, was z. B. bei zweiatomigen homonuklearen Molekülen wie N_2 nicht möglich ist. Die erlaubten Übergänge werden als IR-aktiv bezeichnet und unterliegen der Auswahlregel $\Delta v = \pm 1$, die aufgrund der Anharmonizität jedoch nicht streng gilt, sondern für $\Delta v = \pm 2, \pm 3, \dots$ schwache Obertonschwingungen zulässt. All diese Übergänge finden sich als Absorptionsbanden in den Infrarotschwingungsspektren wieder. Eine weitere Art der Schwingungsspektroskopie, die Ramanspektroskopie, die auf inelastischer Streuung von Photonen beruht, kann – sofern sich bei einem Übergang die Polarisierbarkeit ändert – ebenfalls Normalschwingungen, nämlich die so genannten Raman-aktiven, sichtbar machen. Im Gegensatz zur IR-Spektroskopie arbeitet man bei der Ramanspektroskopie jedoch mit monochromatischem Licht (z. B. Laser) und detektiert die Wellenlängenverschiebung zwischen eingestrahlem und gestreutem Licht. Für jede Molekülsymmetrie existieren Charaktertafeln, aus denen sich ablesen lässt, welche Schwingungen IR-aktiv sind. Bei inversionssymmetrischen Molekülen gilt das Alternativverbot: Eine Schwingung ist entweder IR-aktiv oder Raman-aktiv, so dass sich die Informationen, die man aus IR- und Raman-Spektren gewinnt, ergänzen^[63, 95, 96].

Als IR-Strahlungsquelle dient üblicherweise ein Schwarzkörperstrahler (Wolfram, Nernst-Stift, Globar, ...), der ein kontinuierliches Spektrum liefert. Bei den heute verbreiteten FT-IR-Spektrometern wird der polychromatische Strahl in ein Michelson-Interferometer eingekoppelt. Dabei fällt das IR-Licht auf einen Strahlteiler (einen halbdurchlässigen Spiegel) und wird in zwei Strahlen aufgeteilt, die jeweils nach einer bestimmten Laufweite L von einem Spiegel wieder zum Strahlteiler zurückreflektiert werden und dort interferieren. Einer der Spiegel ist beweglich gelagert und kann so verschoben werden ($L + x$), dass über den Gangunterschied ($2x$) die

⁹ $E_{\text{vib}} = h\nu_e[(v + \frac{1}{2}) - x_e(v + \frac{1}{2})^2 + y_e(v + \frac{1}{2})^3 + \dots]$, $\nu_e, x_e, y_e = \text{const.}$, $v = 0, 1, 2, \dots$.

2 Allgemeiner Teil

Phasenverschiebung eingestellt werden kann. Der modulierte Strahl wechselwirkt mit der Probe und fällt schließlich auf den Detektor, der die Intensität des Signals in Abhängigkeit von der Spiegelverschiebung aufnimmt ($I(x) = \int S(\tilde{\nu}) \cdot \cos(2\pi\tilde{\nu}x) d\tilde{\nu}$). Durch eine anschließende Fouriertransformation (FT) wird aus dem Interferogramm $I(x)$ ein von der Wellenzahl abhängiges Spektrum $S(\tilde{\nu})$ errechnet. Das Spektrum der gemessenen Verbindung erhält man nach Division des Einstrahl-Probenspektrums durch das Einstrahl-Referenzspektrum. Im Vergleich zu konventionellen Spektrometern vereinigen FT-IR-Spektrometer hohe Auflösung („Connes-Vorteil“) und sehr gutes Signal-zu-Rausch-Verhältnis („Fellgett-Vorteil“) – unter anderem auch durch hohe Signalintensität („Jacquinot-Vorteil“) – mit hoher Messgeschwindigkeit. Messungen erfolgen bei Verwendung von Folien oder Presslingen in Transmission, undurchlässige oder hochkonzentrierte Proben können auf ATR-Kristallen gemessen werden. Vor einer ATR-Messung wird die Probe mit einem Stempel auf den Kristall gepresst, um eine möglichst ebene Grenzfläche zu erreichen. Entsprechend der klassischen Optik müsste der Lichtstrahl an der Grenzfläche zur Probe vollständig reflektiert werden. Tatsächlich bildet sich hinter der Grenzfläche jedoch ein sogenanntes evaneszentes Feld aus, so dass der Lichtstrahl ein wenig in die Probe eindringen und von ihr absorbiert werden kann, weshalb man von abgeschwächter Totalreflexion (ATR) spricht. Die Eindringtiefe des Lichts liegt in der Größenordnung der Wellenlänge, so dass man mit ATR nur Oberflächeninformationen erhält.

Die untersuchten Proben wurden mit getrocknetem Kaliumbromid (Aldrich, 99+% f. d. IR-Spektroskopie) verrieben und zu Tabletten gepresst. Die Messungen wurden im Stickstoffstrom gegen reine Kaliumbromid-Presslinge als Referenz mit einem VERTEX 70-FT-IR-Spektrometer der Firma Bruker Optik GmbH (Ettlingen) durchgeführt. Aufgenommen wurden Transmissionsspektren in einem Bereich von 7000 bis 370 cm^{-1} . Die Auswertung erfolgte mit der Mess-Software OPUS^[97].

2.3.6 UV-Vis-Spektroskopie (UV/Vis)

Valenzelektronen können durch Licht im sichtbaren oder nahen UV-Bereich (entsprechend einer Energie $E = hc/\lambda$ von wenigen Elektronenvolt) aus dem Grundzustand in einen angeregten Zustand angehoben werden. Solche elektronischen Übergänge können mit der UV-Vis-Spektroskopie näher untersucht werden. In welchem Wellenlängenbereich Wechselwirkungen mit der Probe auftreten, kann gemessen werden, indem in Abhängigkeit von der Wellenlänge λ die Anfangsintensität I_0 des eingestrahnten Lichts mit der Restintensität I nach Kontakt mit der Probe verglichen wird. Licht, das nicht von einer Probe absorbiert wird, muss entweder reflektiert, gestreut oder transmittiert werden. Bei flüssigen Proben wird nur das transmittierte Licht (T) gemessen, um die Absorption bzw.

Extinktion E zu ermitteln (die Reflexion wird als vernachlässigbar eingestuft, die Streuung bei klaren Lösungen ebenfalls). Ausreichend verdünnte Lösungen befolgen das Lambert-Beer-Gesetz ($E_\lambda = -\log(T) = \log(I_{0,\lambda}/I_\lambda) = \varepsilon_\lambda \cdot c \cdot l$), das eine Berechnung der Konzentration c erlaubt, wenn die Schichtdicke l der Küvette und der molare spektrale Absorptionskoeffizient ε des Stoffes bekannt sind^[98]. Bei kompakten Feststoffen wird dagegen nur das reflektierte Licht ausgewertet. Da die Oberfläche derartiger Proben häufig eine gewisse Rauheit aufweist, tritt neben regulärer auch diffuse Reflexion auf. Um die Gesamtintensität des reflektierten Lichts zu erfassen, werden Integrationskugeln (Ulbricht-Kugeln) eingesetzt, deren Innenseite aus einem äußerst stark (diffus) reflektierenden Material besteht, so dass das gesamte Licht durch eine kleine Öffnung gebündelt auf den Detektor trifft. Die mit dem bloßen Auge wahrgenommene Farbe eines Stoffes entspricht der Wellenlänge des reflektierten bzw. der Komplementärfarbe des absorbierten Lichts.

Die Farbe von Übergangsmetallkomplexen hängt – wie in der Ligandenfeld- und Molekülorbitaltheorie beschrieben – zum einen vom Übergangsmetall und seiner Ladung ab („spektrochemische Reihe der Metalle“), zum anderen wird sie stark von der Anordnung, Zahl und Art der Liganden beeinflusst: Die Energieaufspaltung zwischen dem im Grundzustand höchsten besetzten Zustand (HOMO) und dem niedrigsten unbesetzten (LUMO) ist abhängig von der „Stärke“ des Liganden („spektrochemische Reihe der Liganden“), also seiner Fähigkeit die d -Orbitale eines Übergangsmetalls energetisch aufzuspalten und so deren Entartung aufzuheben. Die genaue energetische Abfolge der Terme kann für jede d^n -Elektronenkonfiguration in Orgel- oder Tanabe-Sugano-Diagrammen abgelesen werden. Die beobachtete Intensität der Absorptionsbanden hängt davon ab, ob es sich um erlaubte elektronische Übergänge handelt, für welche die folgenden Auswahlregeln gelten: 1.) Der Gesamtspin S bzw. die Multiplizität $2S + 1$ darf sich nicht ändern ($\Delta S = 0$, „Interkombinationsverbot“). 2.) Die Parität – gerade (g) oder ungerade (u) – der am Übergang beteiligten Orbitale muss sich bei Komplexen mit Symmetriezentrum ändern ($g \leftrightarrow u \rightarrow \Delta l = \pm 1$, „Regel von Laporte“, „Paritätsverbot“). Mit jedem Verstoß gegen eines dieser Verbote, nimmt die Intensität um mehrere Größenordnungen ab. Charge-Transfer-Übergänge sind erlaubt und erscheinen dementsprechend intensivitätsstark.

Dass häufig keine scharfen Absorptionsbanden zu erkennen sind, liegt daran, dass das Franck-Condon-Prinzip gilt: Jeder elektronische Übergang aus dem Grundzustand in einen angeregten Zustand erfolgt so schnell, dass sich dabei die Bindungslänge nicht ändert (Born-Oppenheimer-Näherung). Somit können eine ganze Reihe von vibronischen Übergängen mit entsprechenden Absorptionslinien stattfinden. Aufgelöst werden diese Linien nur im Gaszustand, in flüssiger und

2 Allgemeiner Teil

fester Phase erhält man breite Banden ohne Feinstruktur^[59, 63, 95, 96].

In UV-Vis-Spektrometern werden als Lichtquelle üblicherweise zwei Lampen mit einem kontinuierlichen Spektrum verwendet, eine für den sichtbaren und eine für den UV-Bereich, wobei die Umschaltung im Bereich von etwa 400 nm erfolgt. Während der Messung werden die einzelnen Wellenlängen von einem Monochromator ausgewählt. Aufgenommen werden die Spektren ausgehend von der größeren zur kleineren Wellenlänge hin. In Einstrahl-Spektrometern müssen Proben- und Referenzspektrum nacheinander gemessen werden; in Zweistrahl-Spektrometern ist nur ein Messdurchgang erforderlich, da der einfallende Lichtstrahl so aufgeteilt wird, dass er abwechselnd direkt auf einen Detektor trifft bzw. zuerst noch mit der Probe wechselwirkt.

Pulverproben wurden in einer Glove-Box unter Argon fein gemörsert und anschließend in einen Probenhalter gepresst (Probendicke ca. 3 mm), der mit einer UV-durchlässigen Quarzglas-Scheibe abgedeckt wurde. Untersucht wurden diese Proben mit einem Cary 100 Scan-UV-Vis-Spektrometer (Varian Inc., Palo Alto, CA, USA) das mit einer Ulbricht-Kugel aus Spectralon der Firma Labsphere Inc. (North Sutton, NH, USA) ausgestattet war. Gemessen wurde in Reflexion von 850 bis 200 nm, als Weißstandard dienten Spectralon und Bariumsulfat. Die Spektren wurden mit dem Mess-Programmpaket Cary WinUV^[99] ausgewertet.

2.3.7 Thermische Analyse (DTA/TG)

Unter thermischer Analyse versteht man eine Reihe von Analyseverfahren, bei denen Eigenschaften einer Probe in Abhängigkeit von der Temperatur gemessen werden. Diesen Verfahren gemeinsam ist, dass sich in einem abgeschlossenen Ofenraum eine Probe im thermischen Gleichgewicht mit einer Referenz befindet. Referenz und Probe werden demselben Heizprogramm unterworfen, wobei Veränderungen einer physikalischen Eigenschaft (Gewicht, Temperatur, ...) registriert werden. Welche Messgröße untersucht wird, hängt von der Charakterisierungsmethode ab. Auf Thermogravimetrie (TG) und Differentialthermoanalyse (DTA) bzw. dynamische Differentialkalorimetrie (differential scanning calorimetry, DSC) wird im Folgenden näher eingegangen^[56].

Wie es die Bezeichnung schon nahe legt, werden bei der Thermogravimetrie Gewichtsveränderungen während des Aufheizens aufgezeichnet. Probe und Referenz werden im Gasstrom mit konstanter Heizrate erwärmt und dabei ständig gewogen, so dass sich verfolgen lässt, bei welcher Temperatur ein Prozess einsetzt, der mit einer Gewichtsveränderung verbunden ist.

Arbeitet man unter Schutzgas, handelt es sich entweder um einen rein physikalischen Effekt wie Sublimation oder Verdampfen oder aber eine chemische Reaktion (z. B. Zersetzung). Durch Verwendung eines anderen Gases lassen sich gezielt Reaktionen hervorrufen: Unter Luft oder Sauerstoff können Oxidationen eintreten, Reduktionen dagegen beispielsweise unter Wasserstoff oder Formiergas. Flüchtige Bestandteile werden durch den ständigen Gasstrom aus dem System entfernt und können – falls vorhanden – in einem nachgeschalteten Massenspektrometer analysiert werden. Entscheidend für eine aussagekräftige Messung ist bei dieser Methode, dass die Waage Gewichtsänderungen relativ zum Anfangsgewicht der Probe mit genügender Genauigkeit bestimmen kann. Außerdem muss gewährleistet sein, dass aufgrund des unterschiedlich großen Gasraums über Probe und Referenz eventuell auftretende Auftriebseffekte, die die Messung verfälschen können, korrigiert werden. Phasenübergänge wie Schmelzen oder Kristallisation, die nicht mit einer Gewichtsänderung einhergehen, können mit der Thermogravimetrie nicht nachgewiesen werden. In diesem Fall helfen die DTA oder die DSC, die im Allgemeinen in Kombination mit der TG durchgeführt werden. Mit beiden Methoden lässt sich feststellen, ob eine Reaktion oder ein Phasenübergang exo- oder endotherm verläuft. Bei der DTA wird dazu während des Heizvorgangs die Temperatur von Referenz und Probe mit je einem Thermoelement bestimmt und verglichen. Sobald sich die Temperaturdifferenz ändert, beginnt eine Phasenumwandlung. Steigt die Temperatur der Referenz weiterhin konstant an, während sich die Temperatur der Probe nicht mehr weiter erhöht, handelt es sich um einen endothermen Prozess wie z. B. einen Schmelzvorgang. Exotherm ist eine Reaktion oder ein Phasenübergang, wenn die Temperatur der Probe schneller als die der Referenz steigt. Die gleichen Informationen erhält man auch durch DSC-Messungen. Allerdings ist bei dieser Messmethode nicht die Temperatur sondern der Wärmestrom (Wärmeänderung pro Zeit) die Messgröße. Sind Geräte- und Messparameter bekannt, lassen sich beide Größen ineinander umrechnen. Üblicherweise werden in Thermogrammen die Daten, die mit kombinierten DTA/TG- bzw. DSC/TG-Geräten gemessen werden, als Heizleistungsunterschied pro Masseneinheit gegen die Temperatur aufgetragen. Enthalpieänderungen können erst nach einer Kalibrierung des Geräts berechnet werden. Zu große Probenmengen sind bei DTA bzw. DSC eine mögliche Fehlerquelle, besonders wenn außerdem die Wärmekapazitäten von Probe und Referenz stark voneinander abweichen und sehr schnell aufgeheizt wird^[56].

Die untersuchten Proben wurden nach Mörsern unter Argon in einen Korundtiegel mit durchbohrtem Aufliegedeckel gefüllt und nach gründlichem Evakuieren des Probenraums an einem Netzsch STA 409-DTA/TG-Gerät (Erich NETZSCH GmbH & Co. Holding KG, Selb) im

2 Allgemeiner Teil

Stickstoffstrom mit 20 K/min auf 870 K (600 °C) erwärmt. Als Referenz diente ein leerer Korundtiegel. Auftriebseffekte wurden mit einer Korrekturmessung unter den gleichen Bedingungen berichtigt.

2.3.8 Magnetische Messungen

Im Inneren eines Körpers, der sich in einem homogenen Magnetfeld der Feldstärke H befindet, herrscht eine andere magnetische Flussdichte B_{innen} als außerhalb ($B_{\text{außen}}$). Besteht der Körper aus einem Stoff, der ausschließlich gepaarte Elektronen enthält, also diamagnetisch ist, gilt $B_{\text{innen}} < B_{\text{außen}}$. Dies liegt daran, dass aufgrund der Elektronenbewegung in Atomen oder Molekülen ein Kreisstrom induziert wird, der ein Magnetfeld hervorruft, das entsprechend der „Lenzschen Regel“ dem äußeren Magnetfeld entgegen gerichtet ist. Bei paramagnetischen Stoffen wird B_{innen} dagegen verstärkt, weil die ungepaarten Elektronen zusätzlich ein magnetisches Moment verursachen, dass sich in Richtung des äußeren Magnetfeldes ausrichtet. In einem inhomogenen Magnetfeld hat dies die folgenden Auswirkungen: Paramagnetische Stoffe werden weiter in das Magnetfeld hineingezogen, diamagnetische abgestoßen. Dies ist die Grundlage für eine Bestimmung der Suszeptibilität¹⁰ χ nach den klassischen Methoden von Gouy und Faraday. Beide beruhen darauf, dass die Kraft, die in einem inhomogenen Magnetfeld auf eine Probe wirkt, dadurch bestimmt werden kann, dass durch Wiegen mit und ohne angelegtem Magnetfeld die scheinbare „Massenänderung“ im Magnetfeld gemessen wird. Nach einer Kalibrierung kann daraus die Suszeptibilität berechnet werden. Viel genauer lassen sich magnetische Eigenschaften mit einem SQUID (superconducting quantum interference device) bestimmen. Zugrunde liegt dieser Methode die magnetische Flussquantisierung in einem supraleitenden Ring, also der Umstand, dass als Folge des Meißner-Ochsenfeld-Effekts¹¹ in einem Ring aus supraleitendem Material der magnetische Fluss nur ein ganzzahliges Vielfaches des magnetischen Flussquants $\Phi_0 = h/2e$ („Fluxon“) betragen kann. Die Messgröße ist eine Änderung des magnetischen Flusses. Die Probe muss zunächst in einem homogenen Magnetfeld magnetisiert werden. Durch eine gekühlte supraleitende Mess-Spule

10 Die Suszeptibilität χ ist ein Maß für die Fähigkeit eines Stoffes zur Magnetisierung M in einem magnetischen Feld H . Es gelten folgende Zusammenhänge: $\mathbf{B} = \mu_0 (1 + \chi) \mathbf{H}$, $\mathbf{M} = \chi \mathbf{H}$. Stoffe mit negativer Suszeptibilität sind diamagnetisch, solche mit positiver paramagnetisch.

11 Wird ein Supraleiter in einem externen Magnetfeld unter seine kritische Temperatur T_c („Sprungtemperatur“) abgekühlt, wird das magnetische Feld aus dem Inneren des supraleitenden Materials „herausgedrängt“ – dies wird als Meißner-Ochsenfeld-Effekt bezeichnet. Bleibt das externe Magnetfeld unterhalb der kritischen Feldstärke H_c , verhält sich der Supraleiter wie ein perfekter Diamagnet ($B_{\text{innen}} = 0$, $\chi = -1$).

wird sie dann schrittweise weiter bewegt, wobei sie in der Spule einen Strom induziert. Je nach Bauweise wird dann im SQUID-Sensor (ein mit Helium gekühlter supraleitender Ring mit einem (rf-SQUID) oder zwei (dc-SQUID) Josephson-Kontakten¹²⁾ entweder direkt oder über eine zweite in Reihe geschaltete supraleitende Spule ein periodisch wechselnder Strom induziert. Über einen an den Sensor gekoppelten Schwingkreis wird dieser als Spannung abgegriffen. Dieser Messvorgang muss für den gesamten Temperaturbereich und für jede Feldstärke wiederholt werden. Aufgrund der hohen Empfindlichkeit von SQUIDs ist eine Messung von guter Qualität nur möglich, wenn die Proben eine hohe Reinheit aufweisen. Besonders ferromagnetische Verunreinigungen können jede Aussagekraft zunichte machen. Deshalb muss darauf geachtet werden, dass die Probe während der Vorbereitung nicht mit Metall- sondern nur mit Kunststoffspateln in Berührung kommt^[59, 62, 63, 95, 100].

Große Bedeutung hat die Untersuchung der magnetischen Eigenschaften bei Komplexverbindungen, um Hinweise auf die Wertigkeit des Zentralatoms und auf die Anzahl und Anordnung der Liganden zu erhalten. Zumindest im Fall von Übergangsmetall- und Seltenerdkomplexen besitzen die Zentralatome häufig nur unvollständig besetzte d- und f-Orbitale. Besonders wenn es nicht möglich ist, nur mit Hilfe der Ligandenfeldtheorie abzuschätzen, ob ein High- oder Low-Spin-Komplex vorliegt, kann eine Betrachtung des resultierenden magnetischen Moments zeigen, wie viele ungepaarte Elektronen dieser Komplex besitzt. Meistens werden für einen Komplex aufgrund der Ergebnisse anderer Charakterisierungsmethoden (z. B. UV-Vis-Spektroskopie) ein oder mehrere Modelle erstellt, für die näherungsweise ein effektives magnetisches Moment berechnet wird. Dieses wird mit dem gemessenen verglichen, um herauszufinden, welches der Modelle der tatsächlichen Konfiguration am nächsten kommt. Die Messungen werden üblicherweise bei verschiedenen Temperaturen durchgeführt, da die Spinkonfiguration sich in Abhängigkeit von der Temperatur ändern kann^[59, 95].

Bei Temperaturen unterhalb einer Grenztemperatur kann die durch die thermische Bewegung ausgelöste statistische Verteilung der magnetischen Momente in einem paramagnetischen Material auch ohne Anlegen eines magnetischen Feldes aufgehoben werden. Die magnetischen Dipole beginnen untereinander zu wechselwirken und zeigen kooperative Effekte, sie beginnen zu „koppeln“. Ordnen sich die magnetischen Dipole innerhalb der sogenannten „Weisschen Bezirke“

¹² Ein Josephson-Kontakt besteht aus einem nicht-supraleitendem Material, das ein supraleitendes Material unterbricht, aber so dünn ist, dass Elektronen (Cooper-Paare) die Unterbrechungsstelle durchtunneln können. Die Bewegung der Elektronen ist zunächst zufällig, so dass kein Netto-Stromfluss gemessen werden kann. Wird dann ein Gleichstrom an die Josephson-Kontakte angelegt, kann ein Netto-Strom nachgewiesen werden (Gleichstrom-Josephson-Effekt).

2 Allgemeiner Teil

parallel zueinander an, geht das Curie-Gesetz ($\chi = C/T$) für paramagnetische Stoffe in das Curie-Weiss-Gesetz ($\chi = C/(T - \Theta)$) über, man spricht in diesem Fall von Ferromagnetismus. Der Übergang erfolgt bei der Curie-Temperatur T_C . Ist die Anordnung der magnetischen Dipole antiparallel zueinander, spricht man von Antiferromagnetismus (bzw. Ferrimagnetismus, wenn nicht alle magnetischen Momente gleich groß sind und die resultierenden magnetischen Momente folglich parallel ausgerichtet sind). Die Übergangstemperatur zwischen paramagnetischem und antiferromagnetischem Verhalten wird Néel-Temperatur T_N genannt. Für eine vollständige parallele Ausrichtung aller magnetischen Momente ist bei ferromagnetischen (und ferrimagnetischen) Körpern ein äußeres Magnetfeld nötig. Wird es abgeschaltet, bleibt eine Restmagnetisierung zurück („Remanenz“). Eine Besonderheit der antiferromagnetischen Kopplung ist die „Spinfrustration“. Sie tritt immer auf, wenn aus geometrischen Gründen die durchgehende antiparallele Ausrichtung der magnetischen Dipole unmöglich ist (z. B. bei zweidimensionaler dreieckiger Anordnung)^[59, 95].

Die Messung der magnetischen Eigenschaften erfolgte mit einem MPMS-XL SQUID-Magnetometer der Firma Quantum Design (San Diego, CA, USA). Die Kühlung erfolgte mit flüssigem Helium. Untersucht wurden Pulverproben bei Temperaturen von 1,8 bis 300 K (-271 – 27 °C); angelegt wurden Magnetfelder bis 7 T. Suszeptibilitätsmessungen wurden bei einem mit 1000 Hz um 3 Oe ($3 \cdot 10^{-4}$ T) oszillierenden Wechselfeld durchgeführt. Korrekturen für Probenhalter und diamagnetischen Beitrag wurden berücksichtigt.

2.4 Durchführung der Synthesen

2.4.1 Synthese und Modifizierung von Bismutpartikeln

Polyole wie DEG oder Glycerin erfüllen bei der hier beschriebenen Synthese von mesoskaligen Bismutpartikeln mehrere Funktionen: Sie sind Lösungsmittel, Reduktionsmittel und Stabilisator (Näheres dazu in Kapitel 1). Als Bismutprecursor eignen sich prinzipiell Bismut(III)-halogenide wie Bismut(III)-chlorid oder Bismut(III)-iodid, aber auch Bismut(III)-alkoholate, Bismut(III)-acetat oder Bismut(III)-nitrat, die sich in Polyolen recht gut lösen lassen. Um die reduzierenden Eigenschaften von DEG oder Glycerin im Fall des Bismuts, eines relativ edlen Metalls ($\text{Bi}^0/\text{Bi}^{3+}$: $E_0 = +0,32 \text{ V (pH = 0)}$ bzw. $-0,45 \text{ V (pH = 14)}$ ^[59]), nutzen zu können, muss die Reaktion bei ausreichend hohen Temperaturen durchgeführt werden. Bei Verwendung von DEG muss außerdem ein Hydroxid wie Natrium- oder Kaliumhydroxid zugesetzt werden, um eine ausreichende Reduktionskraft zu erreichen. Im Fall von Glycerin dagegen genügt es, bei Temperaturen über 210 °C (480 K) zu arbeiten. Wenn auf Zusatz von Stabilisatoren wie PVP verzichtet wird, liefert konventionelles (langsames) Erhitzen der Reaktionslösungen mit einem Heizpilz submikrometergroße Bismutpartikel mit sehr breiter Größenverteilung (80 – 5000 nm). Um die Keimbildungsphase möglichst kurz zu halten und ein möglichst gleichmäßiges Keimwachstum zu gewährleisten – was zu einer engen Größenverteilung führen sollte – ist eine kontrollierte und vor allem kurze Aufheizphase nötig. Diese Anforderung erfüllt ein Mikrowellenofen, der im Gegensatz zu einer handelsüblichen Haushaltsmikrowelle einem vorprogrammierten Heizprogramm folgen kann. Die besten Ergebnisse im Hinblick auf Monodispersität in Verbindung mit relativ geringem Partikeldurchmesser (200 – 300 nm) liefert, wenn mit einem Mikrowellenofen (siehe Kapitel 2.1.2) gearbeitet wird, Bismut(III)-nitrat Pentahydrat als Precursor in getrocknetem Glycerin.

In Kapitel 2.4.1.1 wird eine Synthese beschrieben, die zu überwiegend monodispersen Bismutpartikeln mit einem mittleren Durchmesser von ungefähr 250 nm führt. Der jeweils tatsächlich erhaltene Partikeldurchmesser ist allerdings abhängig vom genauen Temperaturverlauf während der Aufheizphase. Da sich dieser – trotz gleichen Heizprogramms – nie genau reproduzieren lässt, kann diese Synthese auch Partikel mit einem etwas größeren oder kleineren mittleren Durchmesser liefern (üblicher Bereich: 200 bis 300 nm). Bei gleicher Aufheizgeschwindigkeit und gleichem Lösungsmittelvolumen lässt sich der mittlere Durchmesser in gewissem Umfang durch Veränderung der Bismut(III)-nitratkonzentration und/oder der Dauer

2 Allgemeiner Teil

der gesamten Heizphase (Aufheizphase + Haltezeit) steuern (genauer in Kapitel 2.4.1.1 beschrieben). Die Grenzen dieser Synthesemethode zeigen sich, wenn mit größeren Lösemittelvolumina, die sich nicht gleichmäßig erwärmen lassen, oder sehr viel höheren Precursorkonzentrationen gearbeitet wird. In diesen Fällen nimmt zum einen die Polydispersität stark zu, zudem können unerwünschte Nebenprodukte entstehen.

Durch Oxidation an Luft bei Temperaturen über 180 °C (450 K) lassen sich die mesoskaligen Bismutpartikel vollständig in Bismut(III)-oxidpartikel gleicher Größe überführen (Gleichung 6). Geeignete Reaktionsbedingungen werden in Kapitel 2.4.1.2 beschrieben.



Gleichung 6: Reaktionsgleichung für die Oxidation von Bismut mit Luftsauerstoff.

2.4.1.1 Bismutpartikel für Heizversuche

In einem 250-ml-Dreihalskolben werden 0,060 g (0,00012 mol) Bismut(III)-nitrat Pentahydrat unter Rühren bei RT in 25 ml getrocknetem Glycerin gelöst. Die farblose Lösung wird im Mikrowellenofen (Heizleistung begrenzt auf 1000 W) unter Rühren in ungefähr 60 s auf eine Maximaltemperatur von ca. 240 °C (510 K) erhitzt. Ab etwa 220 °C (490 K) kann eine mit einer Graufärbung verbundene Trübung der Reaktionslösung beobachtet werden. Nach Erreichen der Maximaltemperatur wird die graue Suspension ungefähr 30 s in einem Temperaturbereich zwischen 230 und 240 °C (500 – 510 K) gehalten. Darauf folgt eine Abkühlperiode von 20 Minuten, während der die Temperatur auf 70 – 80 °C (ca. 350 K) abfällt. Die hellgraue Suspension wird noch warm zentrifugiert (45 min, 25000 U). Das hellgelbe Zentrifugat wird verworfen, der graue Rückstand von Bismutpartikeln mehrmals mit Isopropanol gewaschen. Getrocknet wird der graue Feststoff bei 85 °C (358 K) im Trockenschrank. Bezogen auf die eingesetzte Bismutprecursormenge beträgt die Ausbeute 8 % nach Reinigung. Die Bismutpartikel können im Ultraschallbad problemlos wieder in polaren Lösemitteln wie Isopropanol oder Ethanol, aber auch in unpolarem Toluol resuspendiert werden.

2.4.1.2 Oxidation von Bismutpartikeln zu Bismut(III)-oxidpartikeln

0,005 g der mesoskaligen Bismutpartikel werden in ein offenes 2-ml-Schraubfläschchen gefüllt, das in ein Schlenkgefäß gesteckt wird. An Luft wird das geöffnete Schlenkgefäß in einem Röhrenofen mit 0,5 – 1 K/min auf 230 °C (500 K) erwärmt (ab 180 °C (450 K) ist eine leichte Gelbfärbung des

vorher grauen Pulvers zu erkennen). Nach drei Tagen wird der nun orangegelbe Feststoff, der aus Bismut(III)-oxidpartikeln besteht, mit 0,5 – 1 K/min auf RT abgekühlt. Das orangegelbe Pulver kann mittels Ultraschall in Isopropanol dispergiert werden.

2.4.2 Synthese von Verbindungen mit (M₄O₄)-Heterocubaneinheiten

Wie in den Kapiteln 2.4.2.1 bis 2.4.2.6 beschrieben, können alle hier vorgestellten Verbindungen der allgemeinen Zusammensetzung M₄X₄(OCH₂CH₂OCH₂CH₂OH)₄ durch Reaktion eines zweiwertigen Übergangsmetallhalogenids (MX₂, M = Fe, Co, Ni, X = Cl, Br, I) mit Lithiumhydroxid in DEG über den folgenden Syntheseweg dargestellt werden:



Gleichung 7: Allgemeine Reaktionsgleichung für die Synthese von M₄X₄(OCH₂CH₂OCH₂CH₂OH)₄.

DEG dient dabei sowohl als Lösungsmittel wie auch als Ligand. Für ein Gelingen der Synthese entscheidend ist, dass ein Teil der DEG-Moleküle vor der Reaktion deprotoniert wird. Beim hier gezeigten Syntheseweg (Gleichung 7) wird dies durch die Zugabe von einem Äquivalent Lithiumhydroxid gewährleistet. Alternativ gelingt dies auch mit Kalium- oder Natriumhydroxid bzw. – insbesondere wenn wasserfrei gearbeitet werden soll – mit elementaren Alkalimetallen wie z. B. Lithium in getrocknetem DEG. Unabhängig davon, ob unter Schutzgasbedingungen die wasserfreien Übergangsmetallhalogenide in Kombination mit nach dem Trocknen destilliertem und durch ein Alkalimetall deprotoniertem DEG oder ob die entsprechenden Hydrate in zuvor nicht getrocknetem DEG eingesetzt werden, erhält man die gleichen Produkte in vergleichbarer Ausbeute. Da sich allerdings die Hydrate (MX₂ · x H₂O, LiOH · H₂O) bedeutend schneller in DEG lösen lassen, wurden sie als Edukte bevorzugt. Eine Übersicht der verwendeten Edukte und typischen Reaktionsbedingungen (Konzentrationen, Reaktionszeit, -temperatur) findet sich in Tabelle 3. Durch Variation der Reaktionsbedingungen lässt sich steuern, in welcher Form das Produkt anfällt: kontinuierliches Rühren begünstigt erwartungsgemäß die Bildung von Pulvern, Kristalle erhält man dagegen z. B. beim Überschichten einer Lösung des Übergangsmetallhalogenids in DEG mit teilweise deprotoniertem DEG. Die Reaktionstemperatur beeinflusst darüber hinaus, wie sich die M₄X₄(OCH₂CH₂OCH₂CH₂OH)₄-Moleküle im Festkörper anordnen, also ob die Produkte im monoklinen (C2/c) oder tetragonalen (P $\bar{4}$ 2₁c) Kristallsystem auskristallisieren. Aus diesem Grund werden für jede Modifikation der Verbindungen jeweils

2 Allgemeiner Teil

Tabelle 3: Übersicht der Synthesebedingungen zur Darstellung von Kristallen und Pulvern.

	$M_4X_4(OCH_2CH_2OCH_2CH_2OH)_4$									
Übergangsmetall M	Fe	Co		Co		Ni		Ni		Ni
Halogenid X	Cl	Cl		Br		Cl		Br		I
Bezeichnung	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
Raumgruppe	$\bar{P}4_2/c$	C2/c	$\bar{P}4_2/c$	C2/c	$\bar{P}4_2/c$	C2/c	$\bar{P}4_2/c$	C2/c	$\bar{P}4_2/c$	$\bar{P}4_2/c$
Lösemittel	DEG									
$MX_2 \cdot x H_2O, x =$	4	6	6	2	2	6	6	6 / 2	6 / 2	6
$c(MX_2 \cdot x H_2O)$	0,5 M	0,5 M	0,5 M	0,5 M	0,5 M	0,5 M	0,5 M	0,5 M	0,5 M	0,5 M
$c(LiOH \cdot H_2O)$	0,5 M	0,5 M	0,5 M	0,5 M	0,5 M	0,5 M	0,5 M	0,5 M	0,5 M	0,5 M
$n(MX_2) : n(LiOH)$	1 : 1	1 : 1	1 : 1	1 : 1	1 : 1	1 : 1	1 : 1	1 : 1	1 : 1	1 : 1
Reaktionstemperatur	RT	4 °C 277 K	120 °C 393 K	4 °C 277 K	120 °C 393 K	RT	165 °C 438 K	4 °C 277 K	165 °C 438 K	80 °C 353 K
Reaktionszeit	14 d	3 d	16 h	7 d	15 h	3 d	3 d	7 d	16 h	7 d
Ausbeute	—	95 %	87 %	90 %	89 %	84 %	85 %	86 %	87 %	74 %

mehrere Synthesewege beschrieben: 1.) Synthese der in der Einkristallstrukturanalyse untersuchten Einkristalle, 2.) Synthese von phasenreinen makroskopischen Kristallen, 3.) Synthese von phasenreinen kristallinen Pulvern. Die Reaktionsbedingungen bei der Synthese von Einkristallen können dabei deutlich von den in Tabelle 3 angegebenen Werten für die Synthese von Pulvern und Kristallen abweichen. Alle hier vorgestellten Heterocubanverbindungen reagieren an Luft hygroskopisch – die Eisen- und Cobaltverbindungen dabei sehr viel schneller als die Nickelverbindungen. Stabil sind sie dagegen in der Reaktionslösung, auch wenn diese neben dem Hauptbestandteil DEG noch Wasser enthält, das zum einen aus den Edukten (bei Verwendung von ungetrocknetem DEG oder Hydraten der Übergangsmetallhalogenide und Alkalimetallhydroxide) stammen kann, zum anderem bei der Deprotonierung von DEG aus dem eingesetzten Alkalimetallhydroxid entsteht. Die Aufarbeitung der Produkte muss daher unter Schutzgas mit getrockneten Lösemitteln (z. B. Isopropanol) erfolgen, die Probenvorbereitung für eine umfassende Charakterisierung der Verbindungen in einer Glove-Box.

Nahe liegend erscheint die Möglichkeit, neben den „Reinprodukten“ der Zusammensetzung $M_4X_4(OCH_2CH_2OCH_2CH_2OH)_4$ auch „Mischverbindungen“ wie z. B. die gemischten Halogenide $M_4X_{4x}Y_{4(1-x)}(OCH_2CH_2OCH_2CH_2OH)_4$ synthetisieren zu können. Durch Zusatz von

Tabelle 4: Vergleich der Synthesebedingungen zur Darstellung von Kristallen und Pulvern der allgemeinen Zusammensetzung $Ni_4Cl_{4x}Br_{4(1-x)}(OCH_2CH_2OCH_2CH_2OH)_4$.

	$Ni_4Cl_{4x}Br_{4(1-x)}(OCH_2CH_2OCH_2CH_2OH)_4$					
x	1		0,67	0,5	0	
Bezeichnung	6	7	11	12	8	9
Raumgruppe	C2/c	$P\bar{4}2_1c$	C2/c	$P\bar{4}2_1c$	C2/c	$P\bar{4}2_1c$
Lösemittel	DEG					
c(NiCl ₂ · 6 H ₂ O)	0,5 M	0,5 M	—	—	—	—
c(NiBr ₂ · 2 H ₂ O)	—	—	0,5 M	0,5 M	0,5 M	0,5 M
c(LiCl · H ₂ O)	—	—	0,5 M	0,5 M	—	—
c(LiOH · H ₂ O)	0,5 M	0,5 M	0,5 M	0,5 M	0,5 M	0,5 M
n(Ni(Cl/Br) ₂) : n(LiOH)	1 : 1	1 : 1	1 : 1	1 : 1	1 : 1	1 : 1
n(NiCl ₂) : n(LiCl) : n(NiBr ₂)	1 : 0 : 0	1 : 0 : 0	0 : 1 : 1	0 : 1 : 1	0 : 0 : 1	0 : 0 : 1
→ n(Ni ²⁺) : n(Cl ⁻) : n(Br ⁻)	1 : 2 : 0	1 : 2 : 0	1 : 1 : 2	1 : 1 : 2	1 : 0 : 2	1 : 0 : 2
Reaktionstemperatur	RT	165 °C	4 °C	165 °C	4 °C	165 °C
		438 K	277 K	438 K	277 K	438 K
Reaktionszeit	3 d	3 d	3 d	3 d	7 d	16 h
Ausbeute	84 %	85 %	80 %	84 %	86 %	87 %

Alkalimetallhalogeniden lässt sich auf einfache Weise ein zweites Halogenid in den Reaktionsverlauf einbringen. So ist bei einer ansonsten zur Synthese der „Reinprodukte“ vergleichbaren Reaktionsführung $Ni_4Cl_{4x}Br_{4(1-x)}(OCH_2CH_2OCH_2CH_2OH)_4$ zugänglich durch Kombination von Lithiumchlorid als Chloridquelle und Nickel(II)-bromid als Bromid- und zugleich Nickelquelle (siehe Kapitel 2.4.2.7). Einen groben Vergleich der Reaktionsbedingungen gestattet Tabelle 4.

2.4.2.1 $Fe_4Cl_4(OCH_2CH_2OCH_2CH_2OH)_4$

Während die entsprechenden Cobalt(II)- und Nickel(II)verbindungen je nach Reaktionsbedingungen in monokliner oder tetragonaler Modifikation ausfallen, kann bislang nur das tetragonale $Fe_4Cl_4(OCH_2CH_2OCH_2CH_2OH)_4$ (**1**) hergestellt werden. Im Gegensatz zu diesen Verbindungen lässt sich **1** (M = 785,7 g/mol) zudem nicht phasenrein darstellen. Eine mögliche Erklärung findet sich in Kapitel 3.2.1.

2 Allgemeiner Teil

Tetragonale Phase

Einkristalle für die Strukturbestimmung:

0,994 g (0,005 mol) Eisen(II)-chlorid Tetrahydrat wurden mit 10 ml DEG versetzt. Die gelbe Lösung, die noch ungelösten Feststoff enthielt, wurde mit 10 ml einer 0,5-M-Lösung von Lithiumhydroxid in DEG überschichtet. Nach einem Monat wurde die zweiphasige Lösung mit 5 ml Isopropanol versetzt. Im Verlauf eines halben Jahres kristallisierten langsam wachsende leicht grünliche Stäbchen von **1** aus.



Abbildung 9:

$Fe_4Cl_4(OCH_2CH_2OCH_2CH_2OH)_4$ -Kristalle.

Kristalle:

1,0 g (0,005 mol) Eisen(II)-chlorid Tetrahydrat werden unter Rühren in 10 ml DEG gelöst. Nach kurzer Zeit erhält man eine gelbe Lösung, die mit 10 ml einer 0,5-M-Lösung von Lithiumhydroxid Monohydrat in DEG überschichtet wird. Nach zwei Wochen kann man in der unteren – inzwischen grün-schwarzen – Phase sehr kleine grünliche Kristalle erkennen. Im Verlauf des nächsten Monats bildet sich zusätzlich ein voluminöser dunkler Niederschlag, in dem die grünlichen Kristalle von **1** eingebettet sind.

2.4.2.2 $Co_4Cl_4(OCH_2CH_2OCH_2CH_2OH)_4$

Wird die Synthese von $Co_4Cl_4(OCH_2CH_2OCH_2CH_2OH)_4$ ($M = 798,0$ g/mol) bei niedrigeren Reaktionstemperaturen (-15 °C bis 40 °C ($260 - 315$ K)) durchgeführt, bildet sich die monokline Modifikation (**2**), im Temperaturbereich von 110 °C bis 190 °C ($380 - 460$ K) die tetragonale (**3**). Dazwischen kann man Gemische von **2** und **3** erhalten. Bei Reaktionstemperaturen über 120 °C (393 K) kann als Nebenprodukt $Co_2(OH)_3Cl$ entstehen; wird nicht gerührt, wandelt sich anfänglich entstandenes $Co_4Cl_4(OCH_2CH_2OCH_2CH_2OH)_4$ sogar um, und man erhält neben vereinzelten Kristallen von **3** $Co_2(OH)_3Cl$ als Hauptprodukt.

Monokline Phase

Einkristalle für die Strukturbestimmung:

Im Stickstoffstrom wurden zu einer farblosen Lösung von 0,30 g (0,007 mol) Lithiumhydroxid

Monohydrat und 0,20 g (0,003 mol) Lithiumchlorid Monohydrat in 45 ml DEG und 1 ml Wasser bei 140 °C (413 K) eine blaue Lösung von 1,20 g (0,005 mol) Cobalt(II)-chlorid Hexahydrat in 5 ml DEG und 20 ml Ethanol getropft. Die dabei entstandene blaugraue Suspension wurde nach Abkühlen auf RT zentrifugiert. Im blauen Zentrifugat wuchsen während der folgenden drei Wochen pinkfarbene Kristalle von **2**.



Abbildung 10:

$\text{Co}_4\text{Cl}_4(\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{OH})_4$ -Kristalle
(monoklin).

Kristalle:

1,19 g (0,005 mol) Cobalt(II)-chlorid Hexahydrat werden unter Rühren in 10 ml DEG gelöst. Nach kurzer Zeit erhält man eine tiefblaue Lösung, die mit 10 ml einer 0,5-M-Lösung von Lithiumhydroxid Monohydrat in DEG überschichtet wird. An der Phasengrenze bilden sich bei RT im Verlauf der nächsten drei Wochen federartig verwachsene pinkfarbene Kristalle von **2**. Diese werden nach Abtrennen der bräunlich-blauen Mutterlauge im Stickstoffgegenstrom auf einer Glasfritte mit getrocknetem Isopropanol gewaschen, bis das Filtrat nicht mehr gefärbt ist, und anschließend im Vakuum getrocknet. Die Ausbeute beträgt 81 %.

Pulver:

Unter Rühren werden 1,19 g (0,005 mol) Cobalt(II)-chlorid Hexahydrat in 10 ml DEG gelöst. Die tiefblaue Lösung wird im Eis-Wasserbad bei 0 °C (273 K) mit 10 ml einer ebenfalls auf 0 °C (273 K) gekühlten 0,5-M-Lösung von Lithiumhydroxid Monohydrat in DEG versetzt. Durch kräftiges Schütteln erhält man eine homogene violette Lösung, die im Kühlschrank bei 4 °C (277 K) aufbewahrt wird. Nach drei Tagen hat sich ein feinkristalliner rotvioletter Niederschlag von **2** in einer violetten Lösung abgesetzt. Nach Abtrennen der hellviolettblauen Mutterlauge wird der rotviolette Feststoff auf einer Glasfritte im Stickstoffgegenstrom mit getrocknetem Isopropanol gewaschen, bis das Filtrat nicht mehr gefärbt ist, und dann im Vakuum getrocknet. Die Ausbeute beträgt 95 %.

Sehr feines Pulver von **2** erhält man, wenn während der Reaktion im Eis-Wasserbad ständig gerührt wird. Dabei bildet sich schon nach fünf Minuten eine rotviolette Suspension. Nur durch Zentrifugieren kann der rotviolette Feststoff von der blauvioletten Lösung abgetrennt werden.

2 Allgemeiner Teil

Getrocknet wird der rotviolette Feststoff ebenfalls im Vakuum. **2** entsteht auf diesem Syntheseweg mit einer Ausbeute von 76 %.

Tetragonale Phase

Einkristalle für die Strukturbestimmung:

Unter Argon wurden 0,09 g (0,00011 mol) des monoklinen $\text{Co}_4\text{Cl}_4(\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{OH})_4$ (**2**) nach Zugabe von 1 ml DEG in einer Ampulle eingeschmolzen. Diese wurde acht Tage lang in einem kleinen Röhrenofen auf 190 °C (463 K) erwärmt. Dabei löste sich ein Teil des Feststoffes und es bildete sich eine tiefblaue Lösung. Die Ampulle wurde mit 20 K/h auf 130 °C (403 K) abgekühlt. Nach 16 Stunden bei 130 °C (403 K)

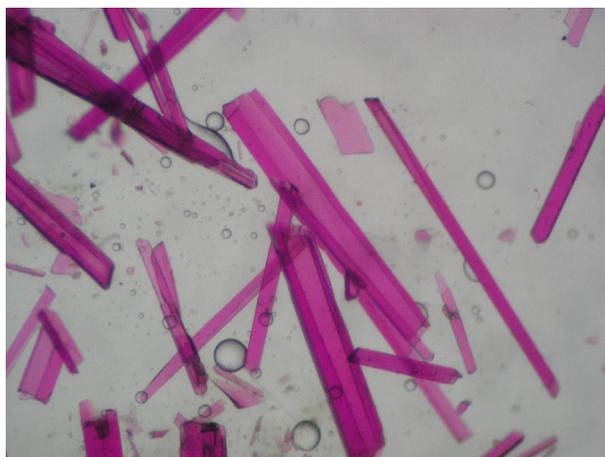


Abbildung 11:

war die Lösung deutlich heller geworden und es waren lange nadelförmige rotviolette Kristalle $\text{Co}_4\text{Cl}_4(\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{OH})_4$ -Kristalle (tetragonal).

gewachsen. Die Temperatur wurde wiederum mit 20 K/h auf RT verringert. Neben den rotvioletten Nadeln von **3** konnte man auch violette bis blaues Pulver erkennen. Nach Abtrennen der hellblauen Mutterlauge wurden die rotvioletten Kristalle im Stickstoffgegenstrom auf einer Glasfritte mit getrocknetem Isopropanol gewaschen (das violette bis blaue Pulver löste sich dabei). Sobald das Filtrat nicht mehr gefärbt war, wurden die Kristalle im Vakuum getrocknet.

Pulver:

1,19 g (0,005 mol) Cobalt(II)-chlorid Hexahydrat werden unter Rühren bei RT in 10 ml DEG gelöst. Die tiefblaue Lösung wird mit 10 ml einer 0,5-M-Lösung von Lithiumhydroxid Monohydrat in DEG versetzt. Bei 120 °C (393 K) wird das Gemisch 16 Stunden lang im Ölbad gerührt, wobei bereits nach zwei Minuten eine violette Suspension entsteht. Nach Abkühlen auf RT setzt sich **3** als pinkfarbener Feststoff in hellblauer Lösung ab. Dieser wird im Stickstoffgegenstrom nach Abtrennen der hellblauen Mutterlauge auf einer Glasfritte mit getrocknetem Isopropanol gewaschen, bis das Filtrat nicht mehr gefärbt ist. Anschließend wird das pinkfarbene Pulver im Vakuum getrocknet. Die Ausbeute beträgt 87 %.

3 ist auch durch Umkristallisieren von **2** zugänglich. Dazu werden 0,05 g des monoklinen

$\text{Co}_4\text{Cl}_4(\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{OH})_4$ (**2**) mit 10 ml DEG versetzt und unter ständigem Rühren in einem $170\text{ }^\circ\text{C}$ (443 K) heißen Ölbad erwärmt. Innerhalb weniger Minuten wird aus einer pinkfarbenen Suspension eine blaue Lösung. Nach Abkühlen auf $140\text{ }^\circ\text{C}$ (413 K) bildet sich in einer Stunde eine blauviolette Suspension. Verringert man nach fünf Stunden die Temperatur auf zunächst $100\text{ }^\circ\text{C}$ (373 K), wird die Suspension violett. Nach 17 Stunden wird auf RT abgekühlt. Man erhält eine rotviolette Suspension, die zentrifugiert werden muss, um den rotvioletten Feststoff von **3** vom rosafarbenen Zentrifugat zu trennen. Mit getrocknetem Isopropanol wird gewaschen, bis das Zentrifugat nicht mehr gefärbt ist. Getrocknet wird das pinkfarbene Pulver im Vakuum.

2.4.2.3 $\text{Co}_4\text{Br}_4(\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{OH})_4$

Wie die entsprechende Chlorverbindung $\text{Co}_4\text{Cl}_4(\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{OH})_4$ ist auch $\text{Co}_4\text{Br}_4(\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{OH})_4$ ($M = 975,8\text{ g/mol}$) in phasenreiner Form zugänglich. Es existieren ebenfalls zwei Modifikationen: **4** kristallisiert im monoklinen Kristallsystem, **5** im tetragonalen. Welche der beiden entsteht, hängt von der gewählten Reaktionstemperatur ab. Dabei zeigt sich die schon beschriebene Tendenz: Niedrige Temperaturen begünstigen die Bildung des monoklinen (**4**), hohe Temperaturen die des tetragonalen Produkts (**5**). Unerwünschte Nebenprodukte entstehen – anders als $\text{Co}_2(\text{OH})_3\text{Cl}$ bei der Synthese von **3** – auch bei Reaktionstemperaturen über $160\text{ }^\circ\text{C}$ (430 K) nicht.

Monokline Phase

Einkristalle für die Strukturbestimmung:

1,274 g (0,005 mol) Cobalt(II)-bromid Dihydrat wurden unter Rühren bei $50\text{ }^\circ\text{C}$ (320 K) in 10 ml DEG gelöst. Die blaue Lösung wurde nach Abkühlen im Eis-Wasserbad mit 10 ml einer ebenfalls auf $0\text{ }^\circ\text{C}$ (273 K) gekühlten 0,5-M-Lösung von Lithiumhydroxid Monohydrat in DEG versetzt. Nach kräftigem Schütteln wurde die rotviolette Lösung bei $4\text{ }^\circ\text{C}$ (277 K) im

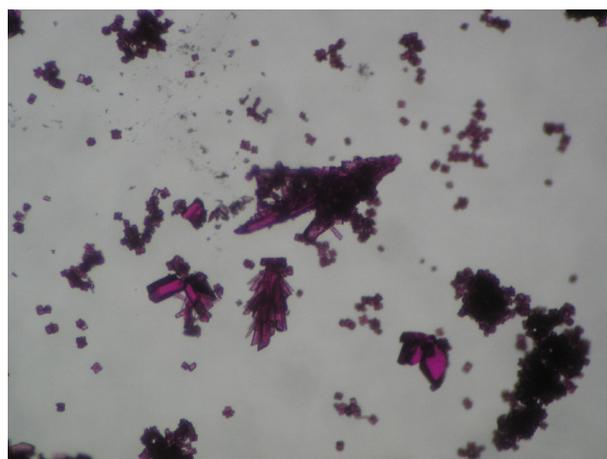


Abbildung 12:

$\text{Co}_4\text{Br}_4(\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{OH})_4$ -Kristalle hatten sich neben einem feinkristallinen (*monoklin*).

rotvioletten Feststoff einige kleine federartig verwachsene rotviolette Kristalle von **4** gebildet.

2 Allgemeiner Teil

Kristalle und Pulver:

Unter Rühren bei RT werden 1,27 g (0,005 mol) Cobalt(II)-bromid Dihydrat in 10 ml DEG gelöst. Man erhält eine violettblaue Lösung, die im Eis-Wasserbad bei 0 °C mit 10 ml einer 0,5-M-Lösung von Lithiumhydroxid Monohydrat in DEG versetzt wird. Durch kräftiges Schütteln erhält man eine homogene rotviolette Lösung, die bei 4 °C (277 K) im Kühlschrank aufbewahrt wird. Im Verlauf einer Woche setzt sich **4** als feinkristalliner rotvioletter Feststoff in einer rotvioletten Lösung ab. Mit getrocknetem Isopropanol wird nach Abtrennen der rotvioletten Mutterlauge der rotviolette Feststoff im Stickstoffgegenstrom auf einer Glasfritte gewaschen, bis das Filtrat nicht mehr gefärbt ist. Anschließend wird der Feststoff, der mit 90 % Ausbeute anfällt, im Vakuum getrocknet.

Äußerst feines Pulver von **4** erhält man, wenn obige Reaktion bei -15 °C (258 K) im Gefrierschrank durchgeführt wird. Die Abtrennung von der rotvioletten Mutterlauge muss durch Zentrifugieren erfolgen. Waschen mit getrocknetem Isopropanol und anschließendes Trocknen im Vakuum schließen die Aufarbeitung ab.

Tetragonale Phase

Einkristalle für die Strukturbestimmung:

0,637 g (0,0025 mol) Cobalt(II)-bromid Dihydrat wurden unter Rühren bei RT in 10 ml DEG gelöst. Man erhielt eine blaue Lösung, die mit 5 ml einer 0,25-M-Lösung von Lithiumhydroxid Monohydrat in DEG überschichtet wurde. Die zweiphasige Lösung wurde in ein 140 °C (413 K) heißes Ölbad gehängt. Die beiden Phasen vermischten sich rasch. Nach vier Stunden hatten sich in einer dunkelblauen Lösung kleine rotviolette Kristallnadeln von **5** abgesetzt.

Kristalle:

Unter Rühren bei 80 °C (350 K) werden 1,27 g (0,005 mol) Cobalt(II)-bromid Dihydrat in 10 ml DEG gelöst. Die violettblaue Lösung wird nach Abkühlen auf RT mit 10 ml einer 0,5-M-Lösung von Lithiumhydroxid Monohydrat in DEG versetzt und zehn Minuten lang in einem 120 °C (393 K) warmen Ölbad gerührt. Dabei bildet sich eine rotviolette Suspension. Ohne Rühren setzt sich



Abbildung 13:
 $\text{Co}_4\text{Br}_4(\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{OH})_4$ -Kristalle
(tetragonal).

innerhalb weniger Minuten ein rotvioletter Feststoff in einer dunkelblauen Lösung ab. Nach 15 Stunden lässt man das Reaktionsgefäß auf RT abkühlen. In der nun rosafarbenen Lösung kann man kleine rotviolette Kristalle erkennen. Nach Abtrennen der leicht rosafarbenen Mutterlauge werden die rotvioletten Kristalle von **5** im Stickstoffgegenstrom auf einer Glasfritte mit getrocknetem Isopropanol gewaschen, bis das Filtrat nicht mehr gefärbt ist, und anschließend im Vakuum getrocknet. Die Ausbeute beträgt 86 %.

Pulver:

Die Synthese entspricht der für Kristalle beschriebenen. Allerdings wird die Reaktionslösung 15 Stunden lang bei 120 °C (393 K) ununterbrochen gerührt. Es bildet sich eine rotviolette Suspension. Nach Abkühlen auf RT setzt sich **5** als rotvioletter Feststoff in einer leicht rosafarbenen Lösung ab. Die leicht rosafarbene Mutterlauge wird durch Filtrieren vom rotvioletten Feststoff abgetrennt, der dann im Stickstoffgegenstrom auf einer Glasfritte mit getrocknetem Isopropanol gewaschen wird, bis das Filtrat nicht mehr gefärbt ist. Nach Trocknen im Vakuum erhält man das rotviolette Pulver in einer Ausbeute von 89 %.

2.4.2.4 $Ni_4Cl_4(OCH_2CH_2OCH_2CH_2OH)_4$

Analog zur entsprechenden Cobaltverbindung $Co_4Cl_4(OCH_2CH_2OCH_2CH_2OH)_4$ gibt es sowohl ein monoklines $Ni_4Cl_4(OCH_2CH_2OCH_2CH_2OH)_4$ (**6**), das bei tiefen Temperaturen (–15 – 60 °C (260 – 335 K)) entsteht, als auch eine tetragonale „Hochtemperatur“-Modifikation (**7**), die man bei Temperaturen über 120 °C (390 K) erhält. Phasenrein lassen sich beide Modifikationen (M = 797,1 g/mol) gewinnen, allerdings besteht bei Reaktionstemperaturen über 170 °C (440 K) – vor allem, wenn dabei nicht gerührt wird und es so lokal zu höheren Temperaturen kommen kann – die Gefahr, dass die reduzierenden Eigenschaften des DEG ausreichen, um geringe Mengen Ni^{2+} zu elementarem Nickel zu reduzieren. Als Nebenprodukt anfallendes Nickel lässt sich mit einem Magneten größtenteils entfernen.

Monokline Phase

Einkristalle für die Strukturbestimmung:

0,595 g (0,0025 mol) Nickel(II)-chlorid Hexahydrat wurden unter Rühren und leichtem Erwärmen auf 75 °C (348 K) in 10 ml DEG gelöst. Nach Abkühlen auf RT wurde die hellgrüne Lösung mit 10 ml einer 0,5-M-Lösung von Lithiumhydroxid Monohydrat in DEG überschichtet. Nach einer

2 Allgemeiner Teil

Woche hatte sich **6** in Form hellgrüner stäbchenförmiger Kristalle abgesetzt.

Kristalle:

Unter Rühren bei RT werden 1,19 g (0,005 mol) Nickel(II)-chlorid Hexahydrat in 10 ml DEG gelöst. Man erhält eine grüne Lösung, die mit 10 ml einer 0,5-M-Lösung von Lithiumhydroxid Monohydrat in DEG überschichtet wird.

Verwachsene stäbchenförmige hellgrüne Kristalle von **6** setzen sich im Verlauf von zwei Wochen in der unteren hellgrünen Phase ab. Im Stickstoffgegenstrom werden nach Abtrennen der

hellgrünen Mutterlauge die hellgrünen Kristalle auf einer Glasfritte mit getrocknetem Isopropanol gewaschen, bis das Filtrat nicht mehr gefärbt ist, und anschließend im Vakuum getrocknet. Man erhält das Produkt in einer Ausbeute von 75 %.

Pulver:

1,19 g (0,005 mol) Nickel(II)-chlorid Hexahydrat werden unter Rühren bei RT in 10 ml DEG gelöst. Die grüne Lösung wird mit 10 ml einer 0,5-M-Lösung von Lithiumhydroxid Monohydrat in DEG versetzt. Unter Rühren bildet sich bereits nach fünf Minuten eine hellgrüne Suspension aus. **6** kann als sehr feiner hellgrüner Feststoff nach drei Tagen durch Zentrifugieren von einer hellgrünen Lösung abgetrennt und nach Waschen mit getrocknetem Isopropanol (bis das Zentrifugat nicht mehr gefärbt ist) im Vakuum getrocknet werden. Die Ausbeute beträgt 84 %.

Tetragonale Phase

Einkristalle für die Strukturbestimmung:

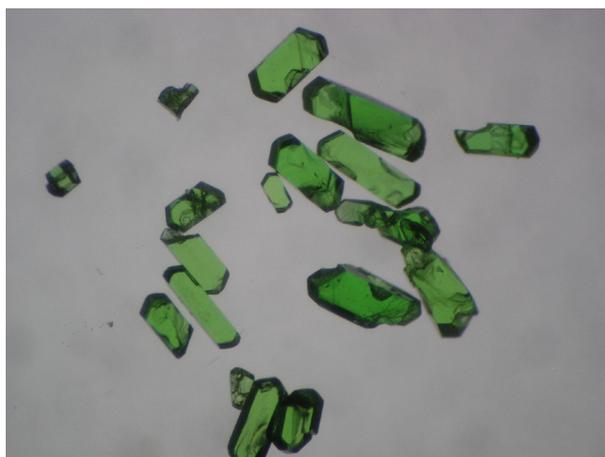
0,05 g (0,00006 mol) des monoklinen $\text{Ni}_4\text{Cl}_4(\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{OH})_4$ (**6**) wurden unter Argon in ein Schlenkgefäß gefüllt. Nach Zugabe von 2 ml DEG im Stickstoffgegenstrom wurde das Schlenkgefäß in einem Röhrenofen fünfzehn Stunden lang auf 130 °C (403 K) erwärmt. Nach sechs Stunden bei 140 °C (413 K) wurde auf 150 °C (423 K) erwärmt. Bei dieser Temperatur beließ man das Schlenkgefäß achtzehn Stunden. Die Temperatur wurde nun schrittweise mit 10 K/h auf 190 °C (463 K) erhöht, wobei sich ab etwa 180 °C (450 K) ein Teil des Feststoffes zu lösen begann und



Abbildung 14:

$\text{Ni}_4\text{Cl}_4(\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{OH})_4$ -Kristalle
(monoklin).

sich eine leicht grünliche Lösung bildete. Nach zwei Stunden bei 190 °C (463 K) wurde schrittweise – wiederum mit 10 K/h – auf 140 °C (413 K) abgekühlt. Bei dieser Temperatur entfärbte sich die Lösung wieder, und es setzten sich innerhalb von drei Tagen recht große grüne Kristalle von **7** ab. Mit 10 K/h wurde die Temperatur schließlich auf RT gesenkt.



Kristalle:

Unter Rühren werden 1,19 g (0,005 mol) Nickel(II)-chlorid Hexahydrat in 10 ml DEG gelöst. Die grüne Lösung wird mit 10 ml einer 0,5-

M-Lösung von Lithiumhydroxid Monohydrat in DEG überschichtet und in ein 165 °C (438 K) heißes Ölbad gehängt. Nach wenigen Minuten setzt eine leichte Gasentwicklung ein, die Phasen durchmischen sich und ein voluminöser hellgrüner Niederschlag fällt aus. Sobald sich dieser abgesetzt hat, beginnt er sich langsam in einen grobkristallinen grünen Feststoff umzuwandeln. Nach drei Tagen ist die Umwandlung abgeschlossen: Es liegen nun in einer gelben Lösung recht große stäbchenförmige grüne Kristalle von **7** vor, die auf RT abgekühlt werden können. Die grünen Kristalle werden nach Abtrennen der gelben Mutterlauge im Stickstoffgegenstrom auf einer Glasfritte mit getrocknetem Isopropanol gewaschen, bis das Filtrat nicht mehr gefärbt ist, und anschließend im Vakuum getrocknet.

Pulver:

Die Synthesevorschrift entspricht der für Kristalle beschriebenen, wobei allerdings während der gesamten Reaktion gerührt wird. **7** setzt sich beim Abkühlen auf RT als grüner Feststoff in gelber Lösung ab. Mit getrocknetem Isopropanol wird nach Abtrennen der gelben Mutterlauge der grüne Feststoff im Stickstoffgegenstrom gewaschen, bis das Filtrat nicht mehr gefärbt ist. Nach Trocknen im Vakuum erhält man das hellgrüne Pulver in 85 % Ausbeute.

2.4.2.5 $Ni_4Br_4(OCH_2CH_2OCH_2CH_2OH)_4$

$Ni_4Br_4(OCH_2CH_2OCH_2CH_2OH)_4$ (M = 974,9 g/mol) kristallisiert ebenso wie die entsprechende Chlorverbindung $Ni_4Cl_4(OCH_2CH_2OCH_2CH_2OH)_4$ bei niedrigeren Reaktionstemperaturen (–15 –

2 Allgemeiner Teil

40 °C (260 – 315 K)) phasenrein im monoklinen Kristallsystem (**8**), bei höheren Temperaturen (ab 120 °C (390 K)) phasenrein im tetragonalen (**9**).

Monokline Phase

Einkristalle für die Strukturbestimmung:

0,837 g (0,0026 mol) Nickel(II)-bromid Hexahydrat wurden unter Rühren und leichtem Erwärmen auf 70 °C (340 K) in 10 ml DEG und 5 ml Isopropanol gelöst. Nach Abkühlen auf RT wurde die hellgrüne Lösung mit 10 ml einer 0,5-M-Lösung von Lithiumhydroxid Monohydrat in DEG unterschichtet. Nach drei Tagen waren an der Phasengrenze erste kleine grüne Kristalle von **8** zu erkennen, die man zwei Wochen in einem Kühlschrank bei 4 °C (277 K) weiter wachsen ließ.



Abbildung 16:

Ni₄Br₄(OCH₂CH₂OCH₂CH₂OH)₄-Kristalle (monoklin).

Kristalle:

Bei 80 °C (350 K) werden 1,27 g (0,005 mol) Nickel(II)-bromid Dihydrat unter Rühren in 10 ml DEG gelöst. Man erhält eine grüne Lösung, die nach Abkühlen im Eis-Wasserbad mit 10 ml einer ebenfalls auf 0 °C (273 K) gekühlten 0,5-M-Lösung von Lithiumhydroxid Monohydrat in DEG versetzt wird. Das Gemisch wird kräftig geschüttelt, um eine homogene grüne Lösung zu erhalten. Diese wird im Kühlschrank bei 4 °C (277 K) aufbewahrt, wo sich im Verlauf einer Woche **8** in Form kleiner federartig verwachsener grüner Kristalle bildet. Nach Abtrennen der gelblich-grünen Mutterlauge werden die grünen Kristalle im Stickstoffgegenstrom mit getrocknetem Isopropanol auf einer Glasfritte gewaschen, bis das Filtrat farblos ist, und anschließend im Vakuum getrocknet. Die Ausbeute beträgt 84 %.

Pulver:

Die Reaktionsführung entspricht der für Kristalle beschriebenen, nur wird das Reaktionsgemisch im Eis-Wasserbad bei 0 °C (273 K) zwei Stunden lang gerührt, wobei nach etwa einer halben Stunde eine hellgrüne Suspension entsteht. Diese wird bei 4 °C (277 K) eine Woche in einen Kühlschrank gestellt, ohne dass sich dabei eine offensichtliche Veränderung beobachten lässt. **8** muss durch Zentrifugieren von der hellgrünen Mutterlauge abgetrennt werden. Der hellgrüne Feststoff wird mit

getrocknetem Isopropanol gewaschen, bis das Zentrifugat nicht mehr gefärbt ist, und anschließend im Vakuum getrocknet. Man erhält das pastellgrüne Pulver in einer Ausbeute von 86 %.

Tetragonale Phase

Einkristalle für die Strukturbestimmung:

Unter Rühren bei RT wurden 1,63 g (0,005 mol) Nickel(II)-bromid Hexahydrat in 10 ml DEG gelöst. Nach zwei Tagen erhielt man eine grüne Lösung, die mit 10 ml einer 0,5-M-Lösung von Lithiumhydroxid Monohydrat in DEG überschichtet und dann in ein 170 °C (443 K) warmes Ölbad gehängt wurde. Die untere Phase färbte sich nach wenigen Minuten olivbraun. Ausgehend von der Phasengrenze begann ein grüner Niederschlag auszufallen, der sich in der unteren Phase absetzte. Die obere Phase wurde



Abbildung 17:

$Ni_4Br_4(OCH_2CH_2OCH_2CH_2OH)_4$ -Kristalle
(tetragonal).

zunächst gelblich, nach zwei Stunden erschien sie leicht bräunlich-grau flockig. Es wurde zunächst auf 140 °C (413 K) abgekühlt, nach fünf Stunden schließlich auf RT. Es lag nun eine gelbbraune Lösung vor, in der sich sehr dünne grüne Kristallnadeln von **9** abgesetzt hatten.

Kristalle:

1,27 g (0,005 mol) Nickel(II)-bromid Dihydrat oder 1,63 g (0,005 mol) Nickel(II)-bromid Hexahydrat werden unter Rühren und Erwärmen auf 80 °C (350 K) in 10 ml DEG gelöst. Es bildet sich eine grüne Lösung, die nach Abkühlen auf RT mit 10 ml einer 0,5-M-Lösung von Lithiumhydroxid Monohydrat in DEG versetzt und bei 165 °C (438 K) im Ölbad zehn Minuten lang gerührt wird. Eine hellgrüne Suspension entsteht, die – ohne Rühren – 16 Stunden bei 165 °C (438 K) im Ölbad bleibt, wobei sich ein hellgrüner Feststoff absetzt, der sich langsam in kleine grüne Kristallnadeln (**9**) umwandelt. Nach Abkühlen auf RT und Abtrennen der gelblichen Mutterlauge werden die grünen Kristalle im Stickstoffgegenstrom auf einer Glasfritte mit getrocknetem Isopropanol gewaschen, bis das Filtrat nicht mehr gefärbt ist. Im Vakuum werden die Kristallnadeln getrocknet. Man erhält **9** auf diese Weise in einer Ausbeute von 87 %.

2 Allgemeiner Teil

Pulver:

Die Synthese entspricht der für Kristalle beschriebenen. Das Reaktionsgemisch wird jedoch im Ölbad bei 165 °C (438 K) 16 Stunden lang gerührt, wobei sich die Lösung bereits nach wenigen Minuten trübt und eine hellgrüne Suspension entsteht. Beim Abkühlen auf RT setzt sich **9** als grüner Feststoff in einer grünlich-gelben Lösung ab. Dieser wird im Stickstoffgegenstrom nach Abtrennen der grünlich-gelben Mutterlauge mit getrocknetem Isopropanol auf einer Glasfritte gewaschen, bis das Filtrat farblos ist, und anschließend im Vakuum getrocknet. Die Ausbeute beträgt 87 %.

2.4.2.6 $Ni_4I_4(OCH_2CH_2OCH_2CH_2OH)_4$

Im Gegensatz zu $Ni_4Cl_4(OCH_2CH_2OCH_2CH_2OH)_4$ und $Ni_4Br_4(OCH_2CH_2OCH_2CH_2OH)_4$, wo jeweils sowohl eine monokline als auch eine tetragonale Modifikation bekannt sind, kann von $Ni_4I_4(OCH_2CH_2OCH_2CH_2OH)_4$ ($M = 1162,8 \text{ g/mol}$) bisher nur die tetragonale Form (**10**) synthetisiert werden. Diese entsteht in einem Temperaturbereich von 30 bis 190 °C (300 – 460 K) unter Synthesebedingungen, die sich – wie im Folgenden zu sehen ist – deutlich von den Bedingungen bei der Synthese aller anderen hier vorgestellten Heterocubanverbindungen unterscheiden.

Tetragonale Phase

Einkristalle für die Strukturbestimmung:

2,11 g (0,005 mol) Nickel(II)-iodid Hexahydrat wurden unter Rühren und leichtem Erwärmen (ca. 60 °C (330 K)) in 10 ml DEG gelöst. Man erhielt eine olivbraune Lösung, die nach Abkühlen auf RT mit 10 ml einer 0,5-M-Lösung von Lithiumhydroxid Monohydrat in DEG überschichtet wurde. Im Verlauf eines halben Jahres wurde die untere Phase zunächst grün, trübte sich dann und wurde schließlich gelartig fest. Dieses zweiphasige Gemisch wurde bei 190 °C (460 K) ins Ölbad gestellt. Nach wenigen Minuten setzte eine leichte Gasentwicklung ein, die zur Durchmischung der Phasen führte, so dass sich der olivgrüne Feststoff im gesamten



*Abbildung 18: $Ni_4I_4(OCH_2CH_2OCH_2CH_2OH)_4$ -
Kristalle (tetragonal).*

Lösemittelvolumen verteilte. 16 Stunden später waren die ersten bräunlich-grünen Kristalle zu erkennen. Es wurde sicher gestellt, dass eventuell entstehender Überdruck entweichen konnte. Nach fünf Tagen bei Temperaturen zwischen 170 und 185 °C (443 – 458 K) hatte das Lösungsmittelvolumen auf etwa ein Zehntel abgenommen. In einer zähen dunkelbraunen Masse war nach Abkühlen auf RT **10** in Form großer olivgrüner nadelförmiger Kristalle zu erkennen. Diese wurden durch Dekantieren und Waschen mit Isopropanol gereinigt und wenige Minuten bei 85 °C (358 K) im Trockenschrank getrocknet. Die dunkelbraunen Verunreinigungen konnten so fast vollständig entfernt werden.

Pulver:

In einem Schlenkgefäß werden 10 ml einer dunkelgrünen 0,5-M-Lösung von Nickel(II)-iodid Hexahydrat in DEG mit 10 ml einer 0,5-M-Lösung von Lithiumhydroxid Monohydrat in DEG versetzt. Durch wiederholtes kurzes Evakuieren und Belüften mit Stickstoff durchmischen sich die beiden Lösungen. Im Vakuum wird bei zunächst 50 °C (323 K) im Ölbad acht Stunden lang ein Teil des Lösemittels entfernt. Nach vier Stunden bei 60 °C (333 K) beginnt sich an der Flüssigkeitsoberfläche eine feste gelbgrüne Schicht abzuscheiden. Die Temperatur wird auf 70 °C (343 K) erhöht. Innerhalb einer Stunde fällt ein apfelgrüner Feststoff aus, während die Lösung heller und gelbgrün wird. Bei 80 °C (353 K) ist die Ausfällung von **10** abgeschlossen. Das Reaktionsgemisch kann, um die Kristallinität zu erhöhen, abschließend noch rasch auf 150 °C (423 K) (entspricht dem Siedepunkt des Lösemittels im Vakuum) geheizt und dann sofort auf RT abgekühlt werden. Nach Abtrennen der gelblich-grünen Mutterlauge wird der apfelgrüne Feststoff im Stickstoffgegenstrom mit getrocknetem Isopropanol auf einer Glasfritte gewaschen, bis das Filtrat nicht mehr gefärbt ist. **10** erhält man nach Trocknen im Vakuum als gelbgrünes Pulver mit einer Ausbeute von 74 %.

2.4.2.7 $Ni_4Cl_{4x}Br_{4(1-x)}(OCH_2CH_2OCH_2CH_2OH)_4$

In Anlehnung an die Synthesen von $Ni_4Cl_4(OCH_2CH_2OCH_2CH_2OH)_4$ und $Ni_4Br_4(OCH_2CH_2OCH_2CH_2OH)_4$ ist es auch möglich, gemischte Heterocubanverbindungen der allgemeinen Zusammensetzung $Ni_4Cl_{4x}Br_{4(1-x)}(OCH_2CH_2OCH_2CH_2OH)_4$ darzustellen. Abhängig von der Reaktionstemperatur lässt sich steuern, welche Modifikation bei ansonsten gleicher Zusammensetzung der Reaktionslösung entsteht: Bei niedrigen Temperaturen erhält man monoklines $Ni_4Cl_{2,7}Br_{1,3}(OCH_2CH_2OCH_2CH_2OH)_4$ (**11**), bei hohen tetragonales $Ni_4Cl_2Br_2(OCH_2CH_2OCH_2CH_2OH)_4$ (**12**).

2 Allgemeiner Teil

Monokline Phase

Einkristalle für die Strukturbestimmung:

Unter Rühren wurden 1,63 g (0,005 mol) Nickel(II)-bromid Hexahydrat und 0,30 g Lithiumchlorid Monohydrat in 10 ml DEG gelöst. Man erhielt eine grüne Lösung, die mit 10 ml einer 0,5-M-Lösung von Lithiumhydroxid Monohydrat in DEG überschichtet wurde. Die zweiphasige Lösung wurde im Kühlschrank bei 4 °C (277 K) aufbewahrt. Im Verlauf der folgenden drei Monate setzten sich kleine grüne verwachsene Kristalle von **11** ab.



Abbildung 19:

$Ni_4Cl_{2.7}Br_{1.3}(OCH_2CH_2OCH_2CH_2OH)_4$ -
Kristalle (monoklin).

Kristalle:

1,27 g (0,005 mol) Nickel(II)-bromid Dihydrat und 0,30 g (0,005 mol) Lithiumchlorid Monohydrat werden unter Rühren bei 80 °C (350 K) in 10 ml DEG gelöst. Die grüne Lösung wird nach Abkühlen im Eis-Wasserbad auf 0 °C (273 K) mit 10 ml einer ebenfalls auf 0 °C (273 K) gekühlten 0,5-M-Lösung von Lithiumhydroxid Monohydrat in DEG versetzt. Durch kräftiges Schütteln erhält man eine homogene hellgrüne Lösung, die im Kühlschrank bei 4 °C (277 K) aufbewahrt wird. Innerhalb von drei Tagen setzt sich **11** in Form verwachsener kleiner grüner Kristalle in einer hellgrünen Lösung ab. Die grünen Kristalle werden nach Abtrennen der hellgrünen Mutterlauge im Stickstoffgegenstrom auf einer Glasfritte mit getrocknetem Isopropanol gewaschen, bis die Waschflüssigkeit nicht mehr gefärbt ist, und anschließend im Vakuum getrocknet. Man erhält **11** in einer Ausbeute von 80 %.

Tetragonale Phase

Einkristalle für die Strukturbestimmung:

1,63 g (0,005 mol) Nickel(II)-bromid Hexahydrat und 0,30 g (0,005 mol) Lithiumchlorid Monohydrat wurden unter Rühren bei RT in 10 ml DEG gelöst. Die grüne Lösung wurde mit 10 ml einer farblosen 0,5-M-Lösung von Lithiumhydroxid Monohydrat in DEG überschichtet und in ein 165 °C (438 K) heißes Ölbad gehängt. Schon nach wenigen Minuten war die untere Phase dunkelgrün, die obere Phase gelb geworden. Im Verlauf einer Stunde flockte in der oberen Phase

ein brauner voluminöser Feststoff aus, in der unteren Phase setzte sich dagegen ein grüner Feststoff ab. Drei Stunden später waren in der unteren Phase bereits recht lange grüne Nadeln zu erkennen, nach einer weiteren Stunde ließ man das Reaktionsgemisch auf RT abkühlen. Dabei setzten sich in einer leicht trüben braunen Suspension die grünen Kristallnadeln von **12** unter einer dünnen hellbraunen Schicht ab.



Abbildung 20:

$Ni_4Cl_2Br_2(OCH_2CH_2OCH_2CH_2OH)_4$ -Kristalle
(tetragonal).

Kristalle:

Unter Rühren bei 80 °C (353 K) löst man 1,27 g (0,005 mol) Nickel(II)-bromid Dihydrat und 0,30 g (0,005 mol) Lithiumchlorid Monohydrat in 10 ml DEG. Die grüne Lösung wird nach Vermischen mit 10 ml einer 0,5-M-Lösung von Lithiumhydroxid Monohydrat in DEG im Ölbad bei 165 °C (438 K) zehn Minuten lang gerührt, wobei sich eine hellgrüne Suspension bildet. Diese wandelt sich – ohne Rühren – im Verlauf von drei Tagen bei dieser Temperatur in große grüne Kristalle von **12** um, die sich in hellgelber Lösung absetzen. Nach Abtrennen der hellgelben Mutterlauge werden die grünen Kristalle im Stickstoffgegenstrom auf einer Glasfritte mit getrocknetem Isopropanol gewaschen, bis die Waschflüssigkeit nicht mehr gefärbt ist. Nach Trocknen im Vakuum erhält man **12** in einer Ausbeute von 84 %.

3 Ergebnisse & Diskussion

3.1 Bismutpartikel

Kennzeichen von meso- und nanoskaligen Partikeln ist die im Vergleich zum Volumen große Oberfläche. Dies ist besonders im Hinblick auf katalytische Anwendungen wichtig, da bei solchen Partikeln die spezifische Oberfläche bei gleichem Materialeinsatz um ein Vielfaches größer ist als beim Bulkmaterial – bei der Verwendung von Edelmetallen ein nicht zu unterschätzender Kostenfaktor. Essentiell ist, dass die große katalytisch aktive Oberfläche während der gesamten Lebenszeit bestehen bleibt. Besonders bei hohen Temperaturen, wie sie z. B. bei der Abgasreinigung in Autokatalysatoren auftreten (ca. 800 °C (1070 K)), sind die Partikel großen Belastungen ausgesetzt^[8]. Sie können dabei beispielsweise sintern, schmelzen, oxidiert werden oder mit dem Substrat reagieren. Diese Effekte werden noch dadurch verstärkt, dass mit abnehmender Partikelgröße üblicherweise die Reaktivität zunimmt und der Schmelzpunkt verringert wird^[101].

Für potentielle Hochtemperaturanwendungen ist Temperaturstabilität also von fundamentaler Bedeutung. Vorteilhaft ist es, die Auswirkungen von Hitze auf die kolloidalen Partikel im Voraus zu kennen. Am meisten lernt man über ein System, wenn man es *in situ* untersucht. Da erscheint es nahe liegend, mittels einer der Standardmethoden zur Untersuchung von nano- und mesoskaligen Strukturen bei RT, nämlich der Rasterelektronenmikroskopie, das Zusammensintern oder Aufschmelzen von Partikeln direkt zu verfolgen. Thermische Untersuchungen in Rasterelektronenmikroskopen sind jedoch noch mit großen technischen Herausforderungen verbunden. Ausgasen, Kontamination, thermische Vibrationen, etc. lassen sich beim Erhitzen in Elektronenmikroskopen nicht verhindern und führen zu einer verminderten Auflösung^[60]. Bislang wurden solche thermischen *in situ* Untersuchungen in Transmissionselektronenmikroskopen durchgeführt^[102–106]. Auf typische Unterschiede zwischen *in situ* TEM- und SEM-Untersuchungen wird in Kapitel 3.1.2 näher eingegangen.

Wie Voruntersuchungen zeigten, erreicht man mit den für die vorliegende Arbeit zur Verfügung stehenden Geräten (Kapitel 2.3.1.1) im SEM eine zufrieden stellende Auflösung, wenn man mit einer mittleren Partikelgröße von 200 – 300 nm bei Temperaturen bis maximal 500 °C (730 K) arbeitet. Aus diesem Grund wurde für eine erste modellhafte Untersuchung an metallischen Systemen nach einem Metall gesucht, das einen Schmelzpunkt im genannten Temperaturbereich

aufweist. Mit einer Schmelztemperatur von 271 °C (544 K)^[59] für das Bulkmaterial erfüllt Bismut diese Anforderung. Hinzu kommt, dass ohne großen Aufwand mittels Polyolmethode mesoskalige Bismutpartikel zugänglich sind.

Im Hinblick auf eine polyolvermittelte Darstellung von mesoskaligen Bismutpartikeln wurde von *Wang* und *Xia* eine Vorgehensweise beschrieben, die sowohl einen Bottom-up- als auch einen Top-down-Zugang zu 100 – 600 nm großen Partikeln bietet^[107]. Die Bildung der sphärischen Partikel wird dabei mit folgenden Modellen erklärt. Beim Bottom-up-Prozess wird eine Lösung von Bismut(III)-acetat und PVP als Stabilisator in Ethylenglycol (EG) zum Sieden erhitzt. Sobald eine Reduktion der Bi³⁺-Ionen durch das Polyol eintritt, entsteht ein Bismutkolloid. Aufgrund der geringen Teilchengröße kommt es zu einer Erniedrigung des ohnehin niedrigen Schmelzpunkts des Metalls (271 °C (544 K)), so dass in siedendem EG (198 °C (471 K)) kleine sphärische Bismutflüssigkeitströpfchen vorliegen, die wegen der Stabilisierung durch PVP eine einheitliche Größe aufweisen. Durch Abschrecken in kaltem Ethanol behalten die Partikel ihre Form auch im festen Zustand. Beim Top-Down-Prozess geht man von Bismutpulver aus, das in siedendem DEG (241 °C (514 K)) aufgeschmolzen wird. Durch Zugabe von PVP werden kleinere Flüssigkeitströpfchen von einheitlicher Größe stabilisiert, die wiederum abgeschreckt werden. Beide Herangehensweisen liefern Partikel hoher Monodispersität (Größenabweichung < 5 %), die sich zum Aufbau photonischer Kristalle eignen^[108]. Nachfolgende Arbeiten zeigten, dass diese Synthesemethode einfach auf weitere niedrigschmelzende Metalle wie Pb, In, Sn, Cd und deren Legierungen ausgedehnt werden kann^[39].

Der große Vorteil dieser Synthesemethode – die hohe Monodispersität der Produkte – wird jedoch (je nach Anwendungsgebiet) mit einem Nachteil erkaufte. Der Stabilisator PVP verbleibt auf der Oberfläche der Partikel (Schichtdicke ca. 10 nm). Verzichtet man dagegen auf Stabilisatoren erhält man polydisperse nano- bis mesoskalige Bismutpartikel^[109, 110]. In den folgenden Kapiteln wird gezeigt, wie ohne Zusatz von Stabilisatoren mittels mikrowellenunterstützter polyolvermittelter Synthese in Glycerin mesoskalige Bismutpartikel mit einheitlicher Größe dargestellt werden können. Zunächst werden die Eigenschaften der Bismutpartikel näher betrachtet (Kapitel 3.1.1). Die Partikel werden dann als ein Modellsystem für thermische Untersuchungen im SEM herangezogen. Wie sich die Partikel *in situ* beim Erwärmen verhalten ist Inhalt des Kapitels 3.1.2. Schließlich wird die gezielte Oxidation der Bismutpartikel beschrieben (Kapitel 3.1.3).

3.1.1 Charakterisierung

Wie in Kapitel 2.1.2 und 2.4.1.1 angesprochen, lässt sich die Soll-Heizgeschwindigkeit und -dauer sowie die Endtemperatur des Mikrowellenofens vorprogrammieren. Die tatsächliche Heizgeschwindigkeit während der Reaktion weicht jedoch von dieser linearen Vorgabe ab und variiert – ebenso wie die Endtemperatur – von Versuch zu Versuch. Aus diesem Grund lässt sich die zu erwartende Größe der Partikel nur auf einen gewissen Größenbereich eingrenzen. Trotzdem ist ein Erwärmen der Reaktionslösungen mit Mikrowellenstrahlung dem konventionellen Widerstandsheizern (z. B. mit Heizpilzen) überlegen, da sich weitaus höhere Heizgeschwindigkeiten bei gleichzeitig homogenerer Temperaturverteilung erreichen lassen. Im Hinblick auf eine möglichst kurze Keimbildungsphase und ein daran anschließendes gleichmäßiges Keimwachstum – beides Bedingung für die Bildung monodisperser Partikel – ist dies besonders wichtig^[33]. Untersuchungen vergleichbarer Synthesen zur Darstellung von Metall- und Metallchalkogenidpartikeln heben deshalb auch enge Größenverteilung und geringe Agglomeration der erhaltenen Produkte als herausragende Vorteile der mikrowellenunterstützten Polyolmethode („Microwave-Polyol Process“) hervor^[40, 47, 111]. Auf der Suche nach idealen Synthesebedingungen für monodisperse kristalline Bismutpartikel von ungefähr 200 bis 300 nm Durchmesser konnten ausgehend von Bismut(III)-nitrat Pentahydrat in Glycerin die in Tabelle 5 zusammengestellten Beobachtungen gemacht werden, die sich folgendermaßen kurz zusammenfassen lassen: Der Partikeldurchmesser erhöht sich mit zunehmender Reaktionstemperatur T , Reaktionsdauer (inkl. Aufheizphase) t und Eduktkonzentration c . Die Größenverteilung ist umso enger, je weniger lang die Aufheizphase dauert (Heizraten von 200 K/min und darüber lassen sich in Glycerin in Verbindung mit dem Mikrowellenofen erreichen). Unter 200 °C (470 K) findet keine Reduktion

Tabelle 5: Übersicht über die erhaltenen Durchmesser der Bismutpartikel bei einer Aufheizzeit von 60 s ausgehend von Bismut(III)-nitrat Pentahydrat in Glycerin.

	T = 210 °C (480 K)	T = 230 °C (500 K)	T = 250 °C (520 K)	T = 270 °C (540 K)
c = 2,5 mmol/l (t = 90 s)	180 – 220 nm	300 – 350 nm		300 – 360 nm
(t = 600 s)				
c = 5 mmol/l (t = 90 s)		210 – 260 nm	330 – 380 nm	350 – 400 nm
(t = 600 s)		400 – 500 nm		

zum elementaren Metall statt, bei Eduktkonzentrationen über 0,005 mol/l und Temperaturen zwischen 200 und 250 °C (470 – 520 K) entstehen plättchenförmige Nebenprodukte (Abbildung 21). Im Rahmen dieser Voruntersuchungen stellte sich heraus, dass die Reaktion am zuverlässigsten bei $T = 230$ °C, $t = 90$ s (davon 60 s Aufheizzeit) und $c = 0,005$ mol/l verläuft. Bei etwa 220 °C (490 K) färbt sich in diesem Fall die zuvor farblose Lösung schlagartig dunkelgrau und trübt sich, was auf eine gerade erfolgte Reduktion zum elementaren

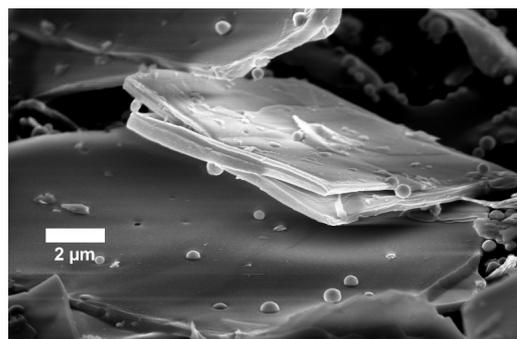


Abbildung 21:
SEM-Aufnahme eines Nebenprodukts
bei hohen Eduktkonzentrationen.

Bismut hindeutet. Nach Abkühlen der grauen Suspension auf RT werden die Bismutpartikel durch Zentrifugieren und anschließendes Waschen mit Isopropanol (wiederholtes Resuspendieren und Zentrifugieren) vom Lösemittel abgetrennt. Der Feststoff kann getrocknet und sowohl in polaren (z. B. Alkohole) als auch unpolaren Lösemitteln (z. B. Toluol) resuspendiert werden. Bei der überwiegenden Zahl solcher Umsetzungen erhält man mittlere Partikeldurchmesser von 210 – 260 nm, nur selten liegen die Durchmesser bei unter 200 nm oder im Bereich von 300 nm. Im Folgenden soll eine typische unter diesen Bedingungen synthetisierte Probe vorgestellt und umfassend charakterisiert werden^[60].

Wie das Pulverdiffraktogramm in Abbildung 22 zeigt, stimmen alle Reflexe mit der Referenz (rhomboedrisches Bismut) überein^[60]. Außerdem sind keine Fremdreiflexe und damit keine Verunreinigungen durch weitere kristalline Substanzen zu erkennen. Dass keine auffallende Verbreiterung der Reflexe auftritt, legt nahe, dass die Bismutpartikel einkristallin und nicht aus kleineren Primärpartikeln zusammengesetzt sind. Dies bestätigen auch die SEM-Aufnahmen (Abbildung 23, aufgenommen mit $U = 5$ keV, $WD = 4$ mm), die einen genaueren Blick auf die Größe und Morphologie der Bismutpartikel ermöglichen. Die sphärischen Partikel bedecken die gesamte Probe in kleineren Gruppen oder mehrlagigen Schichten, aber auch als separierte Partikel und zeigen eine relativ einheitliche Größe.

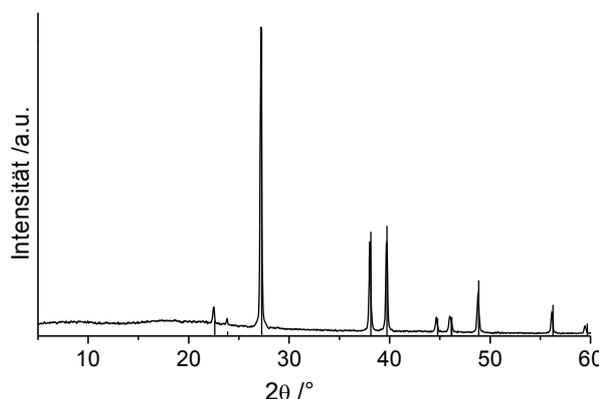


Abbildung 22: Pulverdiffraktogramm der
Bismutpartikel (Referenz:
rhomboedrisches Bismut)^[60].

3 Ergebnisse & Diskussion

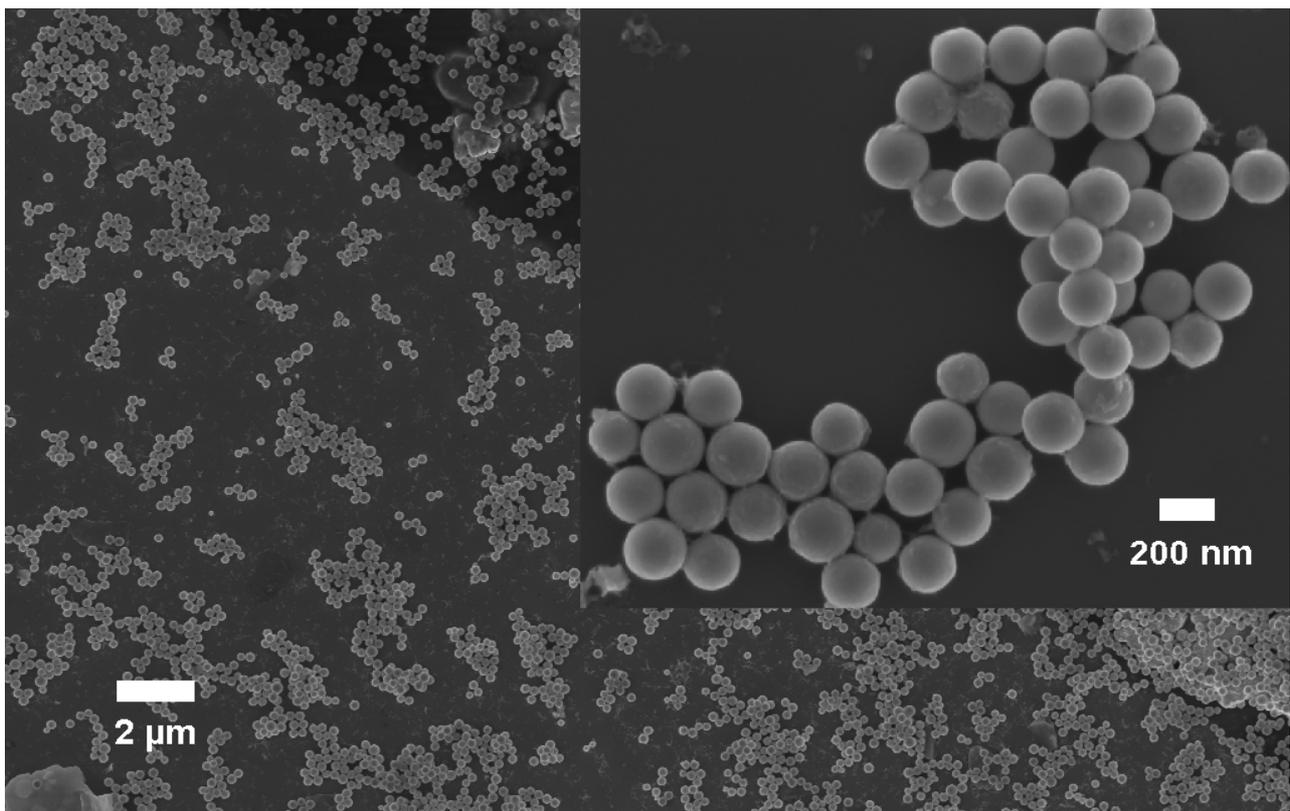


Abbildung 23: SEM-Übersichtsaufnahme und Vergrößerung einer typischen Probe von Bismutpartikeln.

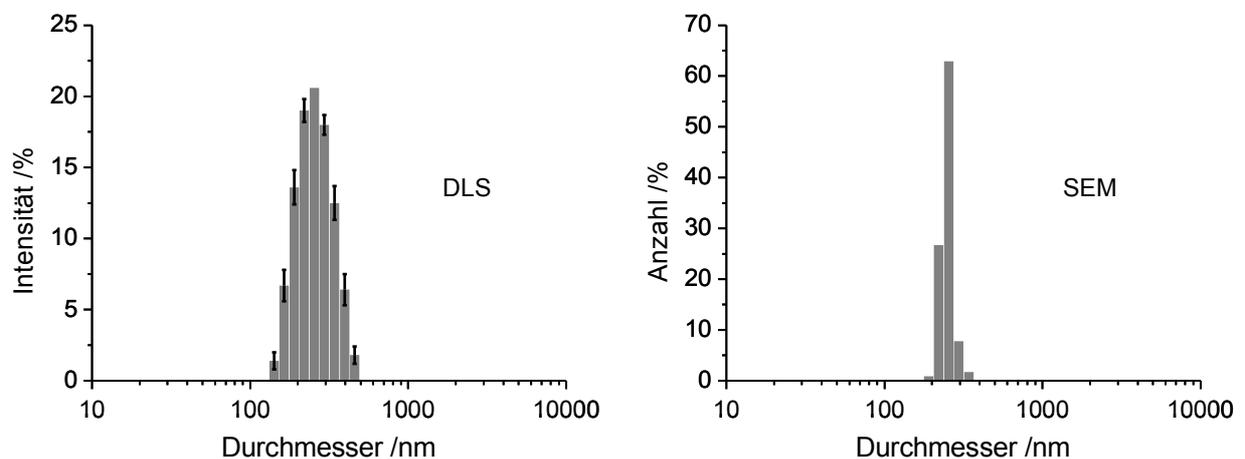


Abbildung 24: Größenverteilung aus DLS-Messungen (links) und aus SEM-Messungen (rechts).

Durch Ausmessen von Partikeln auf SEM-Aufnahmen lassen sich ihre Durchmesser bestimmen. Eine statistische Auswertung von über 100 Partikeln ergibt einen mittleren Durchmesser von etwa 240 (± 20) nm (Abbildung 24, rechts). Dies entspricht ungefähr den Werten für den hydrodynamischen Durchmesser, die man aus DLS-Messungen der in Isopropanol resuspendierten

Bismutpartikel erhält (Abbildung 24, links): $260 (\pm 10)$ nm für das mittlere Intensitätsmaximum bzw. $240 (\pm 10)$ nm für das Maximum der Anzahlverteilung, das Z-Mittel beträgt $250 (\pm 3)$ nm. Dies bedeutet, dass in Suspension keine agglomerierten Partikel vorliegen. Eine Agglomeration wird durch die oberflächenstabilisierenden Eigenschaften des Chelatliganden Glycerin auf der Partikeloberfläche verhindert. Dass der hydrodynamische Durchmesser tendenziell etwas größer ist, hängt damit zusammen, dass hier die Solvathülle mit berücksichtigt wird. Bei sorgfältiger Betrachtung von SEM-

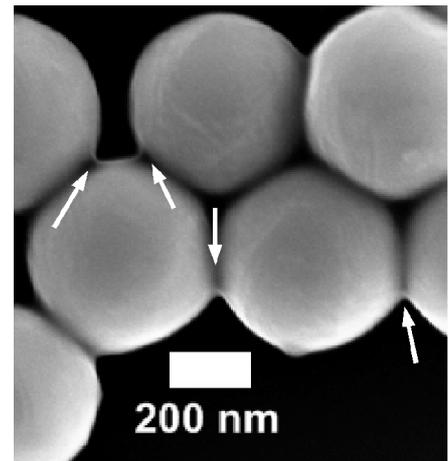


Abbildung 25:

Aufnahmen ist auf der Partikeloberfläche ein dünner, schwach absorbierender diffuser „Schleier“ zu beobachten, der am besten bei starker Vergrößerung zwischen den Partikeln zu erkennen ist.

Organische Schicht auf und zwischen den Bismutpartikeln.

Zur Verdeutlichung sind in Abbildung 25 größere Partikel mit einem Durchmesser von ungefähr 450 nm abgebildet und die entsprechenden Stellen mit Pfeilen gekennzeichnet. Der Schleier kann dem Vorhandensein von Glycerin oder seinen Zersetzungsprodukten, die als Stabilisator auf der Partikeloberfläche haften, zugeschrieben werden. Außerdem besteht die Möglichkeit, dass die Partikel nicht vollständig aus kristallinem Bismut bestehen, sondern von einer dünnen äußeren Schale aus amorphem Material umgeben sind, das sowohl Bismut als auch Glycerin enthält. Eine Oberflächenbelegung aus organischem Material wurde bereits bei oxidischen Materialien mehrfach beobachtet und im Detail beschrieben^[111 – 115].

3.1.2 Thermische Untersuchungen

In der Literatur finden sich eine Reihe von Arbeiten, die sich mit thermischen Untersuchungen an Partikeln niedrigschmelzender Metalle (z. B. Zinn, Indium, Bismut, Blei) in Transmissionselektronenmikroskopen beschäftigen^[116 – 119]. Im Mittelpunkt des Interesses steht dabei häufig, den Schmelzpunkt der Partikel zu bestimmen und einen Zusammenhang mit der Größe der Partikel herzustellen. Der Schmelzpunkt der Partikel wird meist mittels Elektronen- oder Röntgenbeugung als der Punkt festgelegt, bei dem keine Reflexe mehr zu erkennen sind. Ein übereinstimmender Trend, der sich in diesen Arbeiten abzeichnet und von der Theorie vorhergesagt wird, ist eine Erniedrigung des Schmelzpunktes mit abnehmender Partikelgröße (größeres Oberfläche-zu-Volumen-Verhältnis), wobei bei oxidierten Oberflächen diese Tendenz aufgrund

3 Ergebnisse & Diskussion

einer erniedrigten Oberflächenenergie etwas weniger ausgeprägt scheint. Das Verhalten von Bismut weist in dieser Hinsicht Anomalien auf. Für Bismutpartikel mit einem Durchmesser von über 100 nm wird von einem geringen Anstieg (um 8 K) des Schmelzpunktes gegenüber dem Bulkmaterial berichtet, ein Effekt der Oberflächeneffekten zugeschrieben wird, aber nicht abschließend geklärt ist^[116, 118]. Bei sehr kleinen Bismutpartikeln unter 7 nm liegt der Schmelzpunkt zwar deutlich unter dem des Bulkmaterials, aber um etwa 50 K höher als von der Theorie vorhergesagt – auch hier ist der Grund bislang unbekannt^[119].

Von diesen Arbeiten unterscheiden sich die im Folgenden beschriebenen *in situ* Heizversuche in mehreren Punkten:

- 1.) Die Untersuchungen wurden in einem Rasterelektronenmikroskop durchgeführt, was zum einen ein Arbeiten bei niedrigeren Beschleunigungsspannungen ermöglicht und zum anderen eine Untersuchung größerer Probenflächen und damit auch einer größeren Anzahl von Partikeln zulässt.
- 2.) Es wurden Partikel untersucht, die durch eine Flüssigphasensynthese dargestellt wurden und daher eine gewisse Oberflächenbedeckung durch Lösemittelreste aufweisen.
- 3.) Die Partikel wurden nicht auf TEM-Netzchen, sondern auf massive Metallbleche aufgebracht.
- 4.) Der Schmelzpunkt kann nicht durch Elektronenbeugung, sondern muss durch Beobachtung bestimmt werden.

Aufgrund des in Kapitel 2.3.1.1 beschriebenen Aufbaus des Heizmoduls (zum Vakuum hin offen, das Gehäuse nicht im thermischen Gleichgewicht) ist offensichtlich, dass keine Bedingungen herrschen, wie sie für genaue kalorimetrische Untersuchungen optimal sind^[120]. Daher wurden Voruntersuchungen mit Referenzproben (Sn, In, Bi, Pb) durchgeführt, die zeigten, dass die vom Heizmodul gemessenen Schmelzpunkte niedriger ausfallen als die entsprechenden Literaturwerte, wobei eine Schmelzpunkterniedrigung aufgrund des geringen Drucks (10^{-6} – 10^{-5} mbar) oder möglicher Verunreinigungen der Referenzproben nicht vollkommen ausgeschlossen werden kann. Die Temperaturdifferenz zwischen gemessenem Wert und Literaturwert beträgt bei Bismut etwa 10 K und nimmt mit steigender Temperatur zu. Für die Messungen wurden Pulver von 200 – 250 nm großen Bismutpartikeln resuspendiert und auf Metallbleche aufgebracht. Als „eingebaute“ Referenz wurde auf jeder Probe ein etwa millimetergroßer Abschnitt elementaren Bismuts mit Leitsilber befestigt^[60]. Für die Mehrzahl der Untersuchungen wurde als Unterlage Aluminiumfolie (Dicke: 0,1 mm) gewählt, da im System Aluminium-Bismut im untersuchten Temperaturbereich (RT bis maximal 500 °C (770 K)) die Löslichkeit von Aluminium in Bismut vernachlässigbar ist und

auch keine intermetallischen Phasen auftreten^[121, 122]. Für Kupferfolie (Dicke: 0,1 mm), die nur bei wenigen Versuchen als Unterlage verwendet wurde, stellt sich die Situation anders dar: Das System Bismut-Kupfer kennt mit Cu_5Bi_2 eine metastabile intermetallische Phase bei Temperaturen unter 300 °C (570 K)^[123].

Die auf Aluminiumfolie aufgebrauchten Bismutpartikel wurden zunächst mit ungefähr 3 K/min auf 200 °C (470 K) erwärmt, danach mit 1 K/min auf 400 °C (670 K). Im Abstand von 10 K wurden nach einer Wartezeit von jeweils wenigen Minuten, um eine Einstellung des thermischen Gleichgewichts zu ermöglichen, Bilder aufgenommen. Einige dieser Aufnahmen von $20 - 400\text{ °C}$ ($290 - 670\text{ K}$), die jeweils den gleichen Probenausschnitt zeigen, sind in Abbildung 26 zusammengestellt. Dabei fällt auf, dass sich die Partikel in ihrer Morphologie praktisch nicht verändern. Während der kleine Bismutabschnitt, der als Referenz eingebracht wurde, bei ungefähr 260 °C (510 K) schmilzt, zeigen die Bismutpartikel noch nicht einmal bei mehr als 100 K über dem Schmelzpunkt des Bulkmaterials das geringste Zeichen für ein Aufschmelzen oder ein Zusammensintern benachbarter Partikel. Abgesehen von einer Veränderung des Kontrastes und der Helligkeit ist die einzige Veränderung in der Mitte der SEM-Bilder zu erkennen^[60]. Die Partikel scheinen im Lauf der Zeit ein kleines bisschen „aufzuquellen“ und unscharf zu werden. Um immer den gleichen Bildausschnitt aufnehmen zu können, während sich die Probe beim Erwärmen bewegt und „aus dem Bild läuft“, muss dieser ständig neu zentriert werden. Dies geschieht am einfachsten, indem ein kleiner Ausschnitt des Bildes ununterbrochen vom Elektronenstrahl abgerastert wird. In diesem Bereich tritt daher eine vermehrte „Kontamination“ durch abgeschiedenen Kohlenstoff auf, ein Vorgang, den man

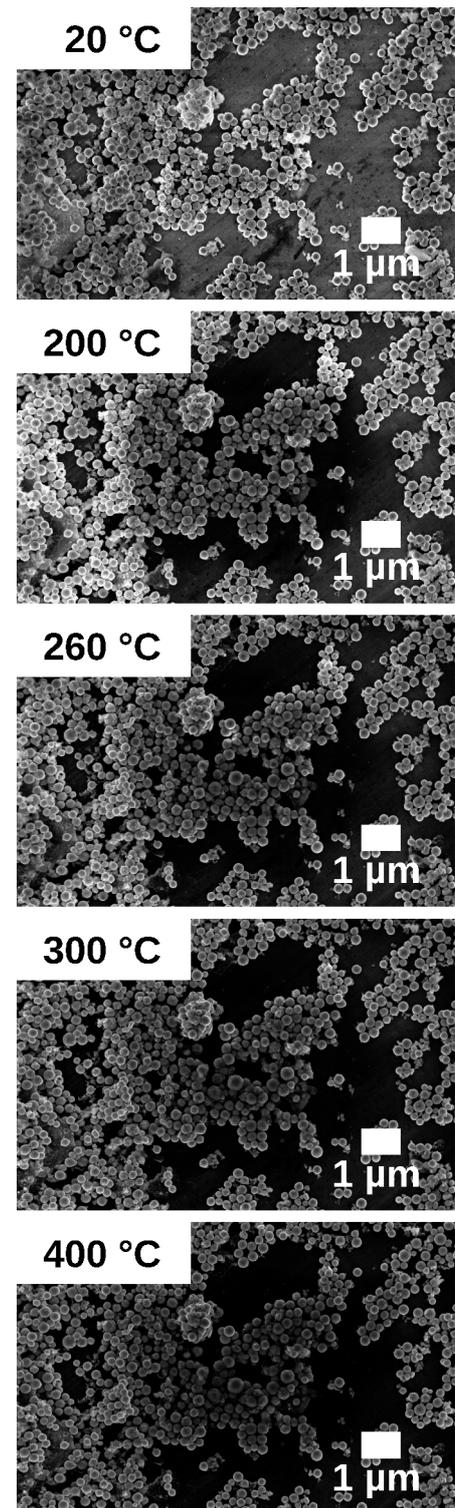


Abbildung 26:
SEM-Aufnahmen der
Bismutpartikel bei verschiedenen
Temperaturen.

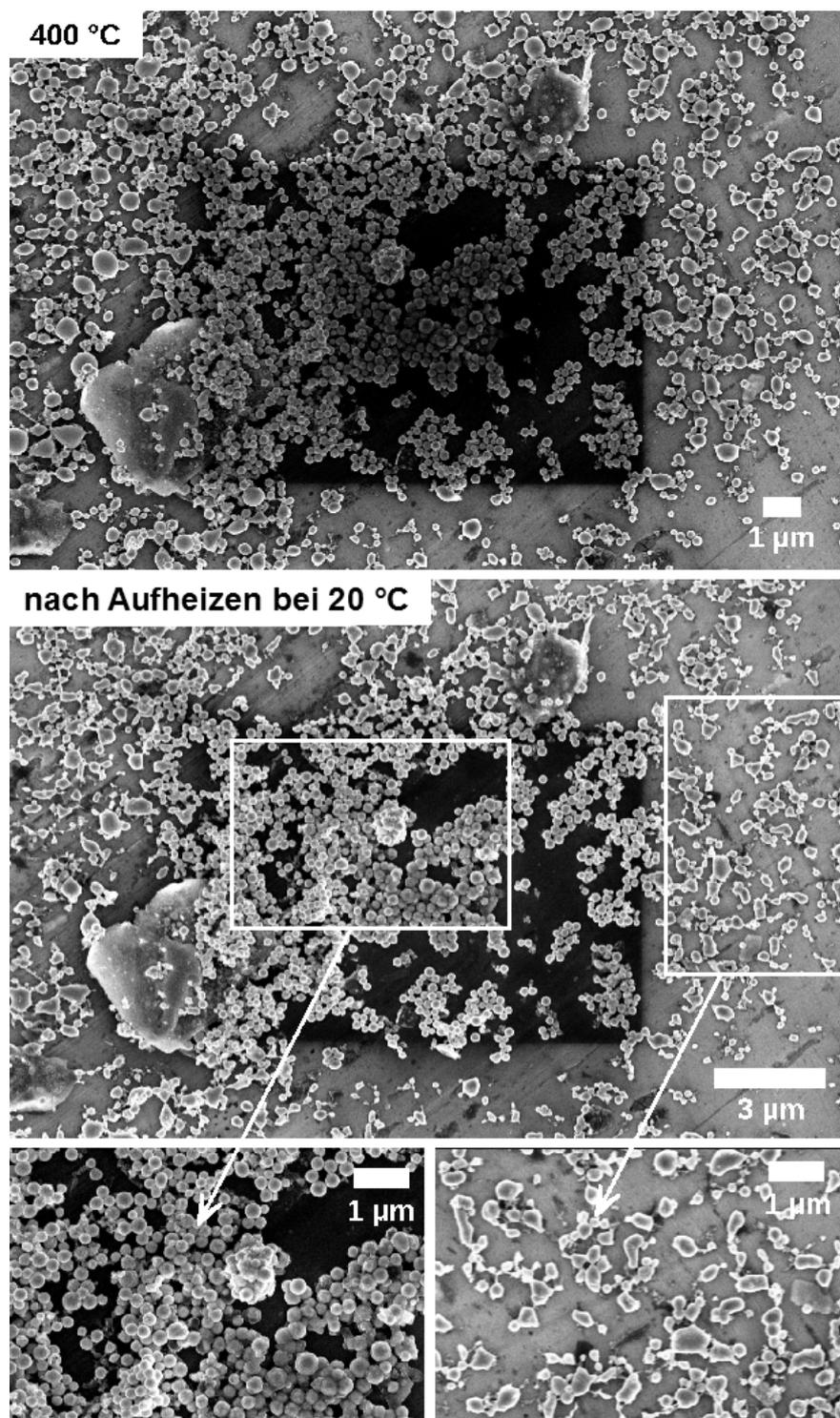


Abbildung 27: Größerer Ausschnitt der Probe mit abgerasterten und nicht abgerasterten Bereichen (oben: bei 400 °C (670 K), mitte: nach Abkühlen auf RT, unten: Ausschnittsvergrößerungen des abgerasterten (links) und nicht abgerasterten Bereichs (rechts))^[60].

auch ohne Heizen beobachten kann.

Betrachtet man einen größeren Ausschnitt der Probe – wie in Abbildung 27 – findet man ein überraschendes Resultat^[60]. Alle Bereiche, die bis zu diesem Zeitpunkt nicht vom Elektronenstrahl abgerastert wurden, sind aufgeschmolzen. Es bilden sich dort teilweise Tropfen von flüssigem Bismut, die durch Ostwaldreifung auf mehrere Mikrometer anwachsen können. Weitere Untersuchungen zeigen, dass das Aufschmelzen üblicherweise in einem Temperaturbereich von 250 bis 290 °C (520 – 560 K) stattfindet, wie man es prinzipiell für die gesamte Probe erwartet hätte. So

gesehen stellen die abgerasterten Bereiche eine Anomalie dar. Doch wie kann das Abrastern mit dem Elektronenstrahl ($U = 5 - 10 \text{ kV}$) das Aufschmelzen verhindern? Nachvollziehbar erscheint, dass sich organische Reste (z. B. Glycerin) auf der Partikeloberfläche im Elektronenstrahl zu amorphem Kohlenstoff zersetzen, der die Oberfläche dann in einer dünnen Schicht ($< 1 \text{ nm}$) bedeckt. Beispiele für einen solchen Abbau von organischen Molekülen unter Sauerstoffausschluss (Vakuum, Schutzgas) sind in der Literatur bekannt^[124 – 127].

Um zu überprüfen, ob tatsächlich eine dünne Kohlenstoffschicht ausreicht, um das Aufschmelzen der Bismutpartikel zu verhindern, wurden weitere Heizversuche mit modifizierten Proben durchgeführt. Dazu wurde vor Heizbeginn durch Sputtern eine Kohlenstoffschicht (ca.

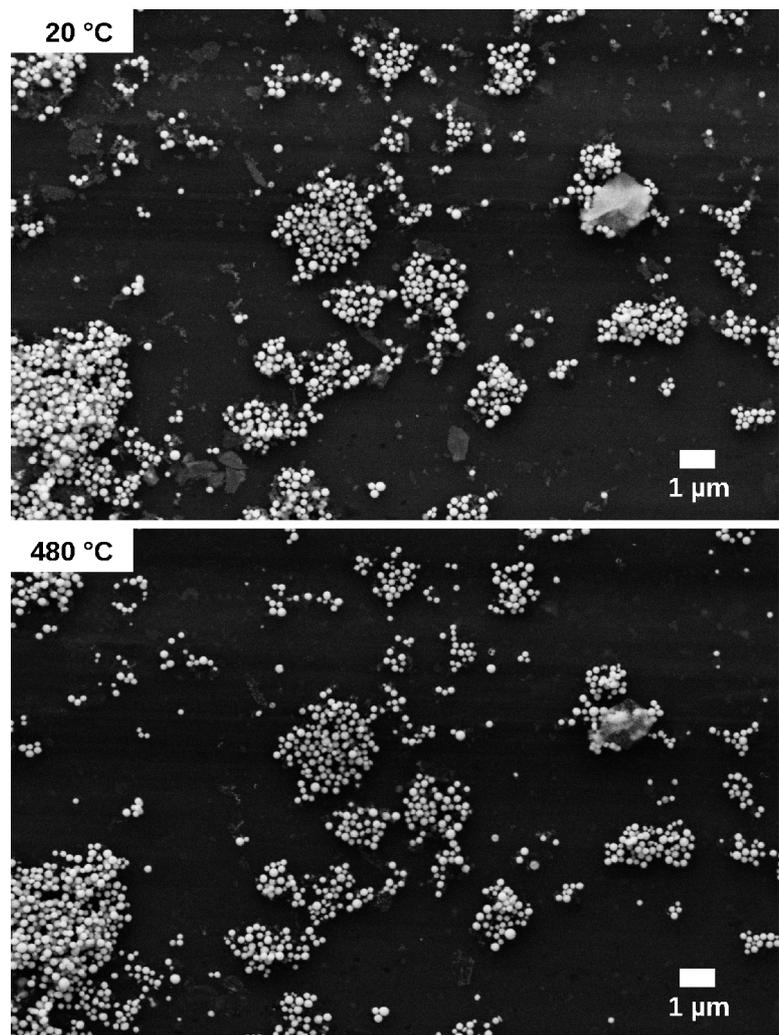


Abbildung 28: SEM-Aufnahme der mit Kohlenstoff besputterten Bismutpartikel vor (oben) und nach (unten) Erhitzen auf 480 °C (750 K). Abgebildet sind während des Heizvorgangs abgerasterte und nicht abgerasterte Bereiche.

3 Ergebnisse & Diskussion

10 nm) auf die Aluminiumunterlage und die darauf präparierten Bismutpartikel aufgebracht. Dies geschah mit einem SPI Carbon Coater (Structure Probe, Inc., West Chester, PA, USA) durch Verdampfen einer Kohlenstoffschnur (SPI PK/10). Eine so vorbereitete Probe, die vollständig von einem im SEM deutlich erkennbaren schwach absorbierenden Kohlenstofffilm bedeckt ist, wurde anschließend wie oben bereits beschrieben im SEM erwärmt (mit 3 K/min bis 200 °C (470 K), darüber mit 1 K/min). Die Veränderung der Probe wurde in Bildern festgehalten, die im Abstand von 20 K aufgenommen wurden. Der abgerasterte Bereich zeigt genau das Verhalten, das schon von den nicht-besputterten Proben bekannt ist: Während die Referenz bei 250 – 270 °C (520 – 540 K)

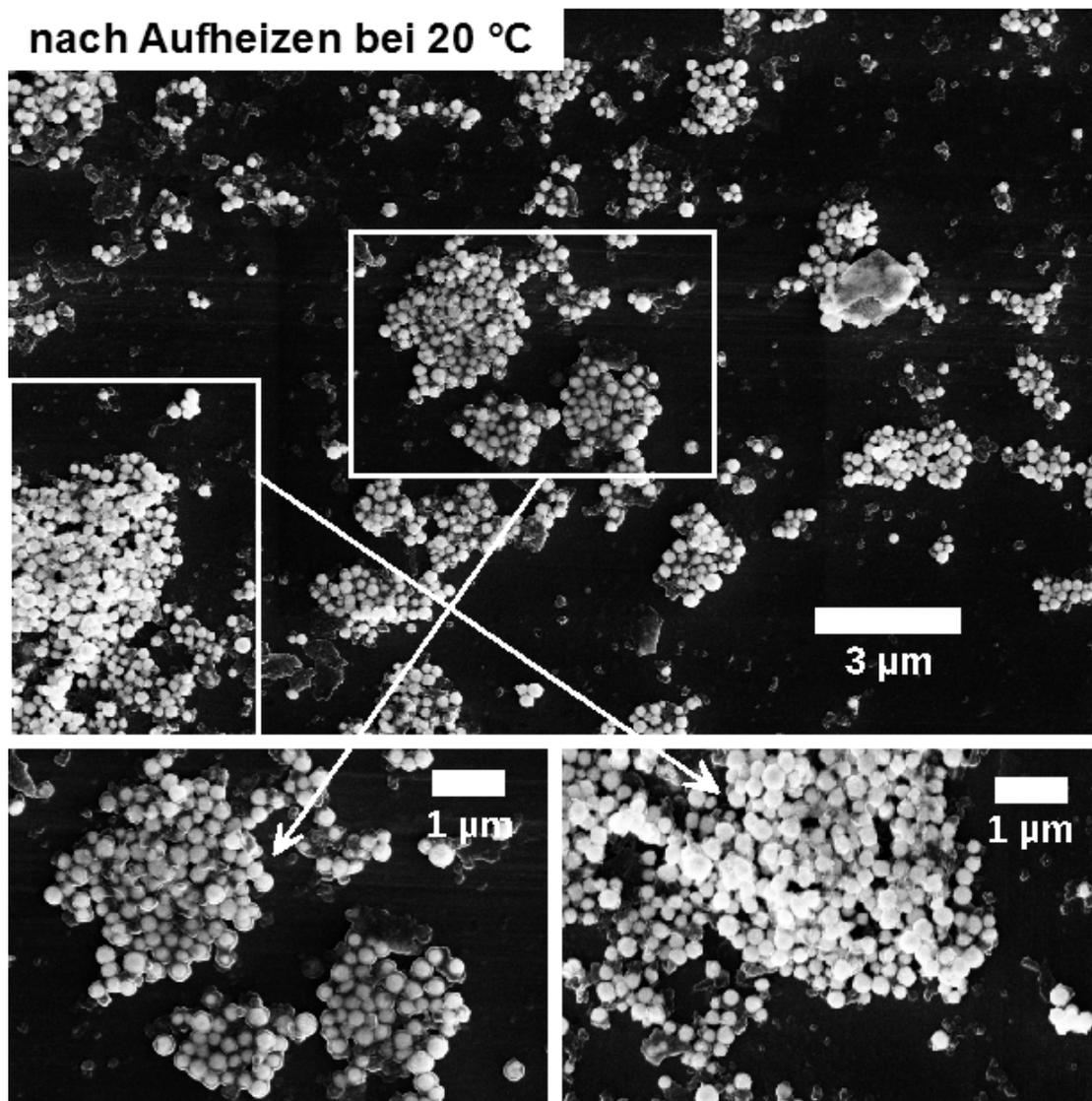


Abbildung 29: Größerer Ausschnitt der mit Kohlenstoff besputterten Probe mit abgerasterten und nicht abgerasterten Bereichen (oben: nach Abkühlen auf RT, unten: Ausschnittsvergrößerungen des abgerasterten (links) und nicht abgerasterten Bereichs (rechts))^[60].

schmilzt, sind die Bismutpartikel bis weit über 450 °C (720 K) stabil. Einen Unterschied sieht man erst, wenn man auch die während des Aufheizens nicht abgerasterten Bereiche bei 480 °C (750 K) betrachtet (Abbildung 28). Im Gegensatz zu den nicht besputterten Proben scheinen auch in diesen Abschnitten keine Partikel zu schmelzen. Eine Vergrößerung in Abbildung 29, welche die Probe nach Abkühlen auf RT zeigt, verdeutlicht dies. Man kann erkennen, dass nach dem Heizvorgang – sowohl auf den abgerasterten als auch den nicht-abgerasterten Abschnitten der Probe – die unbeschädigten Bismutpartikel noch immer von der aufgetragenen Kohlenstoffschicht deutlich sichtbar bedeckt sind. Dies bestätigt die These, dass eine Kohlenstoffschicht ein sichtbares Aufschmelzen und Sintern von mesoskaligen Bismutpartikeln sogar noch mehr als 200 K über dem Schmelzpunkt des Bulkmaterials erfolgreich verhindert. Allerdings können aufgrund des Versuchsaufbaus und der sphärischen Form der Partikel (ausgeprägte Kanten wären ein deutlicher Hinweis auf den festen Zustand) keine Aussagen darüber getroffen werden, in welchem Aggregatzustand das Bismut im Inneren der Kohlenstoffhülle vorliegt, also ob es sich z. B. um flüssige Bismuttropfen handelt, die von einer Kohlenstoffschicht zusammengehalten werden.

Arbeitet man nicht mit einer Aluminiumunterlage, sondern auf einer Kupferfolie, lässt sich bei Heizversuchen ein interessantes Detail beobachten. Im Prinzip beobachtet man auch auf Kupfer das bereits beschriebene Verhalten (kein Schmelzen von Bismutpartikeln im Elektronenstrahl, während die Referenz zwischen 260 und 270 °C (530 – 540 K) flüssig wird). Allerdings können Partikel, die direkt auf der Unterlage liegen, während des Heizvorgangs „verschwinden“ (Abbildung 30 stellt die gleichen Probenausschnitte vor und nach Erwärmen auf 400 °C (670 K) bei RT gegenüber). Dies geschieht so schnell, dass es scheint, als würden sie vom Untergrund aufgesogen – ein Hinweis darauf, dass Bismut mit Kupfer Verbindungen bilden kann. Zurück bleiben leere Hüllen aus einem

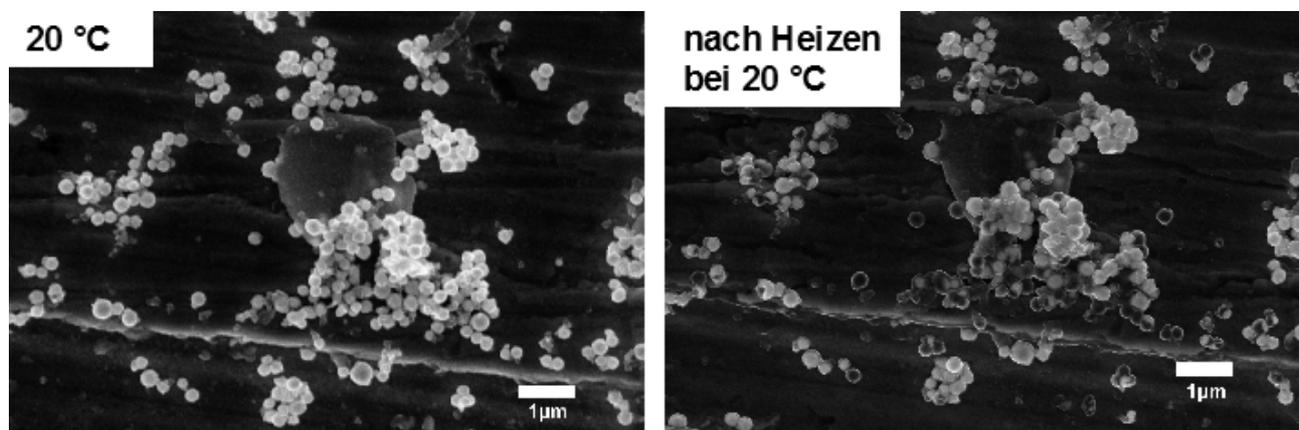


Abbildung 30: Vergleich der SEM-Aufnahmen von Bismutpartikeln auf Kupferfolie vor (links) und nach (rechts) Aufheizen auf 400 °C (670 K) bei RT.

3 Ergebnisse & Diskussion

wenig absorbierenden, etwas diffus erscheinenden Material. Für EDX-Untersuchungen reicht die Hüllendicke nicht aus, so dass ihre Zusammensetzung auf diese Weise nicht bestimmt werden kann. In jedem Fall zeigen diese Beispiele, welche entscheidende Rolle die häufig vernachlässigte Oberflächenbedeckung von nano- oder mesoskaligen Partikeln durch Lösemittelreste (beispielsweise aufgrund der polyolvermittelten Darstellung) oder Stabilisatoren (z. B. bei Mikroemulsionsmethoden) spielen kann. Eine weitergehende Untersuchung solcher Effekte könnte wichtige Erkenntnisse über Verhalten und Beständigkeit von meso- oder auch nanoskaligen Partikeln bei Hochtemperaturanwendungen im Hinblick auf u. a. Sintern, Katalyseverhalten oder Leitfähigkeit liefern. Ausgenutzt werden könnte der beobachtete Schutzeffekt (kein Sintern oder Schmelzen durch eine Elektronenstrahl-induzierte Zersetzung der organischen Moleküle auf der Partikeloberfläche) evtl. für eine gezielte Strukturierung von Partikelschichten.

3.1.3 Oxidation der Bismutpartikel

Werden die hier vorgestellten Bismutpartikel der Luft ausgesetzt, wird auch nach mehreren Wochen keine Oxidation beobachtet, die sich mittels XRD nachweisen lässt. Die Ausbildung einer äußerst dünnen röntgenamorphen Oxidschicht trotz der Oberflächenbelegung durch Glycerin schließt dies natürlich ebenso wenig aus wie die Bildung von amorphem $\text{Bi}(\text{OH})_3$. Anders stellt sich die Situation dar, wenn die Partikel an Luft erwärmt werden. DTA-TG-Untersuchungen zeigen, dass die Partikel, sobald sie bei 270 °C (540 K) geschmolzen sind (endothermer Peak der DSC-Kurve), in einer

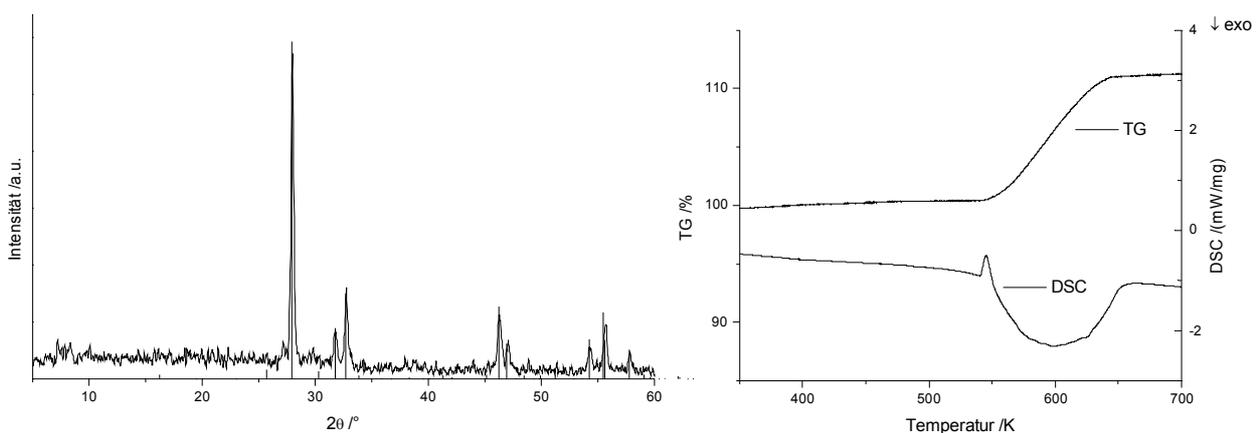


Abbildung 31: Pulverdiffraktogramm der oxidierten Bismutpartikel mit metastabilem tetragonalem $\beta\text{-Bi}_2\text{O}_3$ als Referenz (links) und Verfolgung der Oxidation mittels DTA-TG-Messung (rechts).

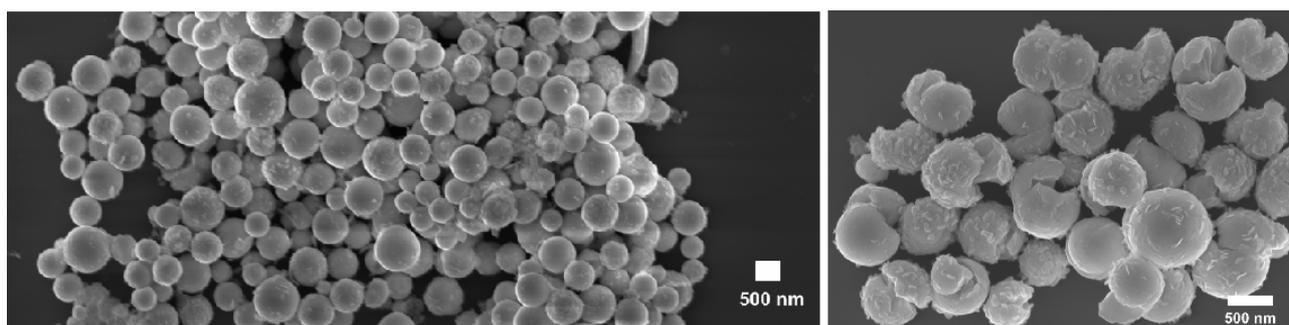


Abbildung 32: SEM-Aufnahme einer polydispersen Bismutpartikelprobe vor (links) und nach (rechts) Oxidation zu Bismut(III)-oxid.

exothermen Reaktion mit Sauerstoff reagieren (Abbildung 31, rechts). Mit der Oxidation ist eine Gewichtszunahme von 11 % verbunden, die dem berechneten Wert für eine vollständige Oxidation des Bismuts zu Bismut(III)-oxid entspricht.

Wie man auf dem Pulverdiffraktogramm in Abbildung 31 (links) erkennt, gelingt die vollständige Oxidation zu gelbem β -Bismut(III)-oxid¹³ auch, wenn die Probe drei Tage lang lediglich auf 230 °C (500 K) erwärmt wird (Kapitel 2.4.1.2). Dies hat den Vorteil, dass die Bismutpartikel dabei nicht schmelzen, sondern sich in β -Bi₂O₃-Partikel umwandeln, ohne dabei ihre Morphologie stark zu verändern. Größere Partikel neigen dabei jedoch, wie Abbildung 32 (rechts) zeigt, zum Zerplatzen. Dies ist darauf zurückzuführen, dass die Dichte vom elementaren Bismut ($\rho = 9,8 \text{ g/cm}^3$ ^[59]) zum Bismut(III)-oxid ($\rho = 8,2 - 8,9 \text{ g/cm}^3$) hin etwas abnimmt, also das Volumen der Partikel entsprechend zunehmen muss. Dabei entstehende Spannungen können die Partikel sprengen. Weitere Untersuchungen müssen zeigen, ob sich das Aufsprengen durch Verwendung kleinerer Bismutpartikel oder langsames Aufheizen vermeiden lässt.

¹³ Bei tetragonalem β -Bi₂O₃, einem Ionenleiter, handelt es sich um ein metastabiles Produkt, das normalerweise beim Abkühlen einer Schmelze oder der Hochtemperatur-Modifikation δ -Bi₂O₃ bei etwa 650 °C entsteht und sich beim weiteren Abkühlen schließlich in monoklines α -Bi₂O₃ umwandelt^[128], bei nano- oder mesoskaligen Strukturen wird β -Bi₂O₃ jedoch noch bei RT gefunden^[129 – 132].

3.2 $M_4X_4(OCH_2CH_2OCH_2CH_2OH)_4$ -Heterocubanverbindungen

Verbindungen, die Heterocubanbaueinheiten aufweisen, sind seit langer Zeit bekannt^[133–135]. Häufig sind in diesen Strukturen die Ecken des Namen gebenden Würfels abwechselnd von einem Hauptgruppen- oder Übergangsmetall und einem Nichtmetall der Gruppe 15 oder 16 besetzt, welches Teil der Ligandenhülle ist^[136]. In der Natur findet sich dieses Bauprinzip in den reaktiven Zentren redoxaktiver Proteine, wie z. B. in Nitrogenasen, die bei der biologischen Stickstofffixierung eine wichtige Rolle spielen. Neben einzelnen Fe_4S_4 -Heterocubaneinheiten (im Eisen-Protein) enthält diese Enzymgruppe – im Molybdän-Eisen-Protein – auch höher kondensierte Baueinheiten wie den sogenannten P-Cluster Fe_8S_x ($x = 7$ bzw. 8) aus zwei verknüpften Fe_4S_4 -Einheiten (bzw. einer Fe_4S_4 - und einer Fe_4S_3 -Einheit) oder den Eisen-Molybdän-Cofaktor $MoFe_7S_9X$, der aus je einer über drei Sulfidbrücken verknüpften Fe_4S_3 - und $MoFe_3S_3$ -Baugruppe besteht^[137–140]. Heterocubanbaueinheiten können nicht nur über Ecken – und dabei sowohl über das Nichtmetall- als auch über das Metallatom – verknüpft werden, sondern auch über gemeinsame Kanten oder Flächen^[54, 141, 142]. Heterocubanbaugruppen, die Übergangsmetalle mit ungepaarten Elektronen (z. B. Cobalt oder Nickel) enthalten, stellen einfache Modellsysteme für die magnetische Wechselwirkung in Mehrspinsystemen dar. Möglich sind einerseits ferromagnetische Wechselwirkungen aller Elektronenspins, andererseits aber auch antiferromagnetische Kopplungen, gegebenenfalls in spinfrustrierten Systemen. Beide Varianten wurden durch Untersuchungen entsprechender Verbindungen nachgewiesen^[135, 143]. Bei diesen kooperativen Wechselwirkungen zwischen den Metallionen können auch die verbrückenden Ligandmoleküle durch Superaustausch eine Rolle spielen. Manche Verbindungen zeigen bei tiefen Temperaturen im Magnetfeld zudem eine langsame Spinrelaxation und gelten daher als molekulare Magnete (single molecule magnets (SMMs))^[144].

Synthetisiert werden Verbindungen mit Heterocubanbaueinheiten in der Regel mittels klassischer Flüssigphasenmethoden. Die für sauerstoffverbrückte Heterocubane verwendeten Liganden enthalten häufig Hydroxyl-, Carbonyl- und/oder Carboxylgruppen. Eine Erweiterung dieses Konzepts besteht in der Verwendung nur eines Liganden, der μ_3 -verbrückend zum einen die Ecken des Würfelgerüsts aufbaut, zum anderen die Kationen aber auch außerhalb der Heterocubanbaugruppe koordinativ absättigt. Hier bieten sich naturgemäß mehrzählige Liganden an. Verwendet man mehrwertige Alkohole, so können diese neben der Funktion als Ligand zusätzlich auch als Lösungsmittel eingesetzt werden, was die Synthese deutlich vereinfachen kann.

Vor diesem Hintergrund erscheinen Polyole wie Diethylenglycol (DEG) interessant, die als hochsiedende polare Lösemittel bei Untersuchungen zur Synthese unterschiedlichster Nanomaterialien bereits breite Verwendung finden^[145, 146]. Genutzt werden DEG und andere Polyole aber auch bei der Darstellung von neuartigen Festkörperverbindungen. Meist dienen sie – aufgrund der guten Löslichkeit für anorganische Metallsalze – in geringer Menge als Lösungsvermittler. Dies ermöglicht im Vergleich zu klassischen Festkörperreaktionen Synthesen bei niedrigeren Temperaturen, so dass sich teilweise auch metastabile kinetische Produkte isolieren lassen. Es können sowohl solvatfreie^[51] wie auch solvathaltige^[54, 55, 147–149] Verbindungen erhalten werden. Im Hinblick auf Heterocubane als Strukturmotiv erhielten *Keller et al.* mit DEG als Ligand eine mit zwei Bleiatomen besetzte Pb_4O_4 -Baueinheit. Diese kann zudem über drei Ecken (d. h. zwei Blei- und ein Sauerstoffatom) zu einer Doppelheterocubaneinheit („di-Heterokuban“) verknüpft vorliegen^[54]. DEG als Ligand ist hier mit jeweils einem endständigen deprotonierten Sauerstoffatom Teil des Heterocubangerüsts. Das jeweils zweite endständige Sauerstoffatom, welches ebenfalls deprotoniert vorliegt, koordiniert zu einer benachbarten Heterocubanbaueinheit, so dass insgesamt eindimensionale unendliche ${}^{\infty}[\text{Pb}_6(\text{C}_4\text{H}_8\text{O}_3)\text{O}_2]^{6+}$ - bzw. ${}^{\infty}[\text{Pb}_8(\text{C}_4\text{H}_8\text{O}_2)(\text{C}_4\text{H}_8\text{O}_3)\text{O}_3]^{6+}$ -Ketten resultieren. Lediglich die beiden mit Bleiatomen besetzten Sauerstoffatome sind oxidischer Natur.

Im Gegensatz dazu handelt es sich bei den in den nächsten Kapiteln vorgestellten Verbindungen der allgemeinen Zusammensetzung $\text{M}_4\text{X}_4(\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{OH})_4$ (**1** – **10**) bzw. $\text{M}_4\text{X}_{4x}\text{Y}_{4(1-x)}(\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{OH})_4$ (**11**, **12**) um isolierte Moleküle. Beschrieben wird zunächst der allgemeine Aufbau dieser Komplexe mit M_4O_4 -Heterocubaneinheiten, in denen deprotonierte terminale Sauerstoffatome von DEG als μ_3 -verbrückende Koordinationsstellen im Wechsel mit zweiwertigen paramagnetischen Übergangsmetallen ($\text{M} = \text{Fe}, \text{Co}, \text{Ni}$) die Würfecken bilden (Kapitel 3.2.1). Später wird auf ihre thermischen, optischen und magnetischen Eigenschaften eingegangen und wie diese von den enthaltenen Übergangsmetallen bzw. Halogenatomen $\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$ abhängen (Kapitel 3.2.3).

3.2.1 Molekül- und Kristallstruktur

Für die Verbindungen **1** – **10** der allgemeinen Zusammensetzung $\text{M}_4\text{X}_4(\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{OH})_4$ ($\text{M} = \text{Fe}, \text{Co}, \text{Ni}, \text{X} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$) sind in Tabelle 6 Zellparameter und weitere kristallographische Daten im Überblick zusammengefasst. Weiterführende Einzelheiten zur Einkristallstrukturbestimmung finden sich im Anhang in Kapitel 7.1 und können für die

3 Ergebnisse & Diskussion

Tabelle 6: Vergleich ausgewählter Daten aus den Einkristallstrukturbestimmungen.

	$M_4X_4(OCH_2CH_2OCH_2CH_2OH)_4$									
Übergangsmetall M	Fe	Co		Co		Ni		Ni		Ni
Halogenid X	Cl	Cl		Br		Cl		Br		I
Bezeichnung	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
Raumgruppe	$P\bar{4}2_1c$	C2/c	$P\bar{4}2_1c$	C2/c	$P\bar{4}2_1c$	C2/c	$P\bar{4}2_1c$	C2/c	$P\bar{4}2_1c$	$P\bar{4}2_1c$
Kristallsystem	ttg	mkl	ttg	mkl	ttg	mkl	ttg	mkl	ttg	mkl
Gitterparameter										
a /pm	1251	2084	1245	2110	1271	2055	1228	2104	1254	1297
b /pm		919		919		932		938		
c /pm	915	1754	912	1771	908	1727	927	1759	928	929
$\beta /^\circ$		124		125		125		125		
Zellvolumen /10 ⁶ pm ³	1434	2777	1415	2820	1468	2706	1397	2847	1460	1563
Formeleinheiten	2	4	2	4	2	4	2	4	2	2
Berechnete Dichte /g cm ⁻³	1,8	1,9	1,9	2,3	2,2	2,0	1,9	2,3	2,2	2,5
R1	0,069	0,087	0,021	0,088	0,054	0,041	0,025	0,057	0,055	0,016
R1 ($F_o^2 > 4\sigma(F_o^2)$)	0,039	0,047	0,020	0,056	0,042	0,035	0,024	0,041	0,041	0,015
wR2	0,072	0,098	0,052	0,103	0,109	0,101	0,064	0,101	0,087	0,039
GooF	1,077	1,061	1,108	1,092	1,072	1,212	1,249	1,035	1,038	1,051

Verbindungen **1**, **2** und **6** beim Cambridge Crystallographic Data Center [deposit@ccdc.cam.ac.uk] unter den Hinterlegungsnummern 690080, 689740 und 689741 angefordert werden. Die Phasenreinheit der synthetisierten Verbindungen ist im Anhang (Kapitel 7.2) durch Vergleich von gemessenen mit aus Einkristalldaten berechneten Pulverdiffraktogrammen belegt. Die geringe Verschiebung der Reflexpositionen ist Folge der unterschiedlichen Temperaturen bei der Datenaufnahme (RT bei Pulvermessungen, etwa 200 K (−70 °C) bei Einkristalluntersuchungen).

Vergleicht man die aus Einkristallstrukturdaten ermittelten Molekülstrukturen dieser Verbindungen – für vergrößerte Abbildungen siehe ebenfalls Kapitel 7.1 – erkennt man auf den ersten Blick offensichtliche Gemeinsamkeiten (Abbildung 34). Charakteristisches Strukturmotiv ist, wie exemplarisch für **2** in Abbildung 33 gezeigt, ein von vier Sauerstoff- und vier

Übergangsmetallatomen gebildetes verzerrtes Heterocuban. Die Ecken der Baueinheit (Winkel können Tabelle 7 entnommen werden) sind alternierend von einem Übergangsmetallatom und einem endständigen Sauerstoffatom eines DEG-Moleküls besetzt. Die beiden verbleibenden Koordinationsstellen des DEG chelatisieren die Übergangsmetallatome außerhalb des Würfelgerüsts. Jedes Übergangsmetallatom ist weiterhin durch ein Halogenidanion koordiniert. Insgesamt sind die Übergangsmetallatome damit verzerrt oktaedrisch von fünf Sauerstoffatomen und einem Halogenatom umgeben^[150]. Wie aufgrund der unterschiedlichen Kationenradien erwartet, nehmen die mittleren Metall-Sauerstoff- und Metall-Halogen-Abstände von der Eisenverbindung (1) über die Cobalt- (2 – 5) zu den Nickelverbindungen (6 – 10) hin ab (Tabelle 8), wobei diese Tendenz bei den chlorhaltigen Verbindungen (1 – 3, 6 – 7) etwas stärker ausgeprägt ist als bei den bromhaltigen (4 – 5, 8 – 9). Mit zunehmendem Radius der Halogenidanionen von Chlorid über Bromid zu Iodid vergrößert sich naturgemäß der Übergangsmetall-Halogenid-Abstand und damit die Gesamtgröße des Heterocubanmoleküls. Dies führt zu einer Zunahme der Dichte und gleichzeitig des Elementarzellvolumens (Tabelle 6). Insgesamt fällt jedoch auf, dass – trotz

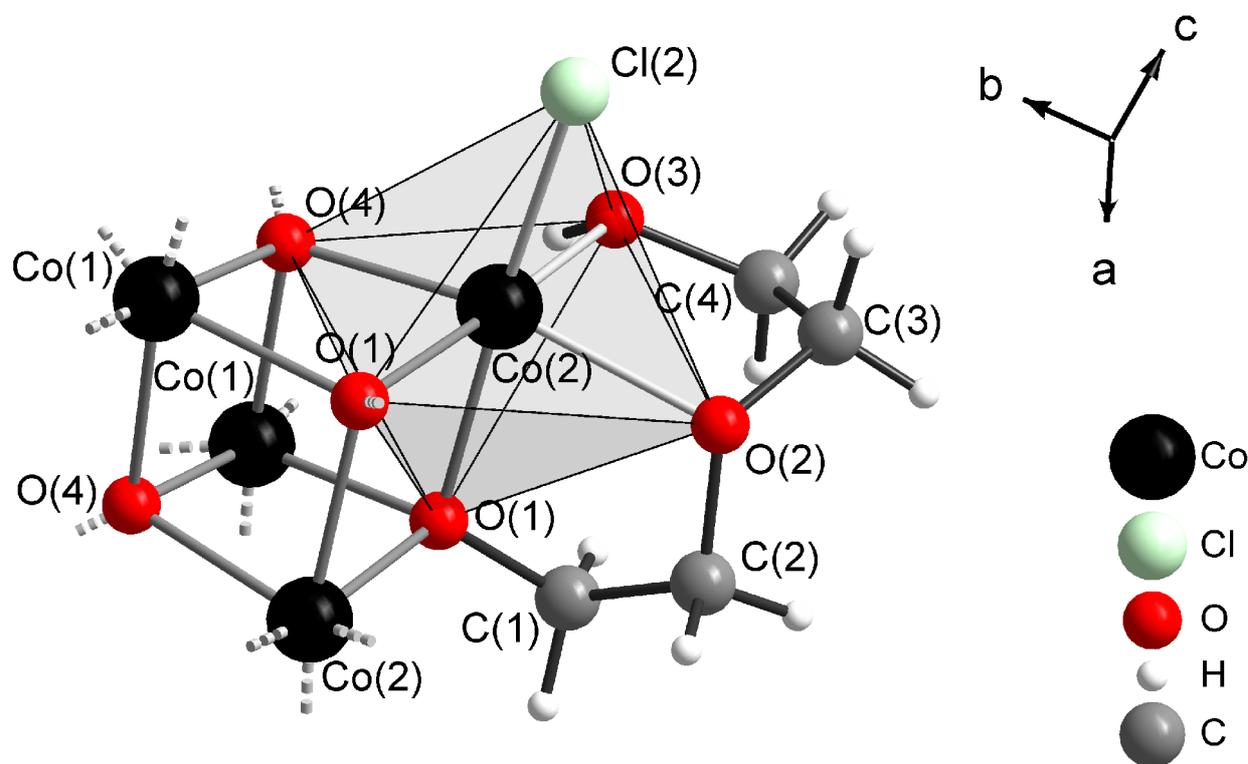


Abbildung 33: Ausschnitt aus der Heterocubanstruktur von monoklinem $\text{Co}_4\text{Cl}_4(\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{OH})_4$ (2) (durch Polyeder hervorgehobene verzerrt-oktaedrische Koordination des Co^{2+} -Ions)^[150].

3 Ergebnisse & Diskussion

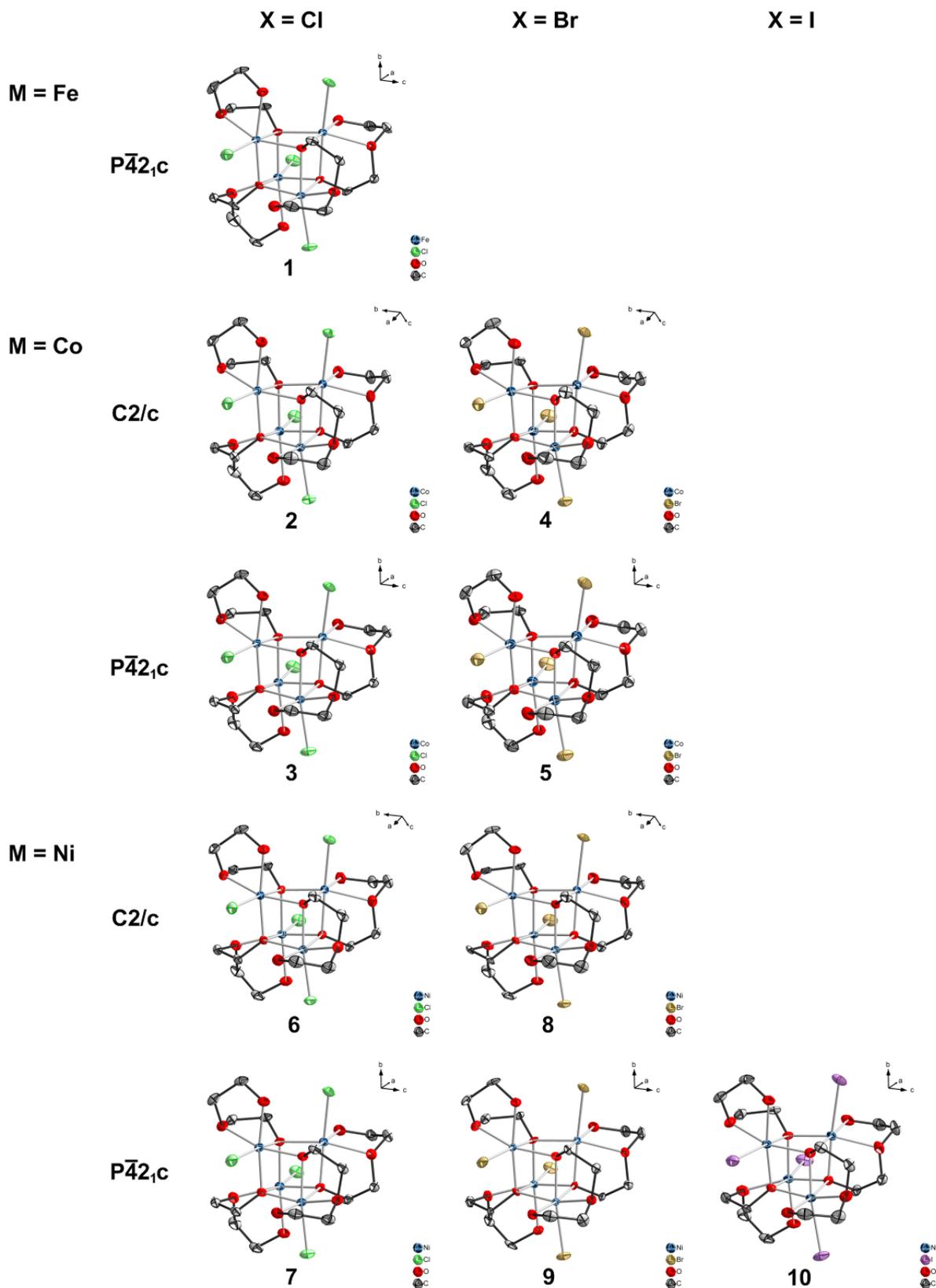


Abbildung 34: Zusammenstellung der Molekülstrukturen von 1 – 10 (Auslenkungsellipsoide mit 50 %-Aufenthaltswahrscheinlichkeit, Wasserstoffatome aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht eingezeichnet).

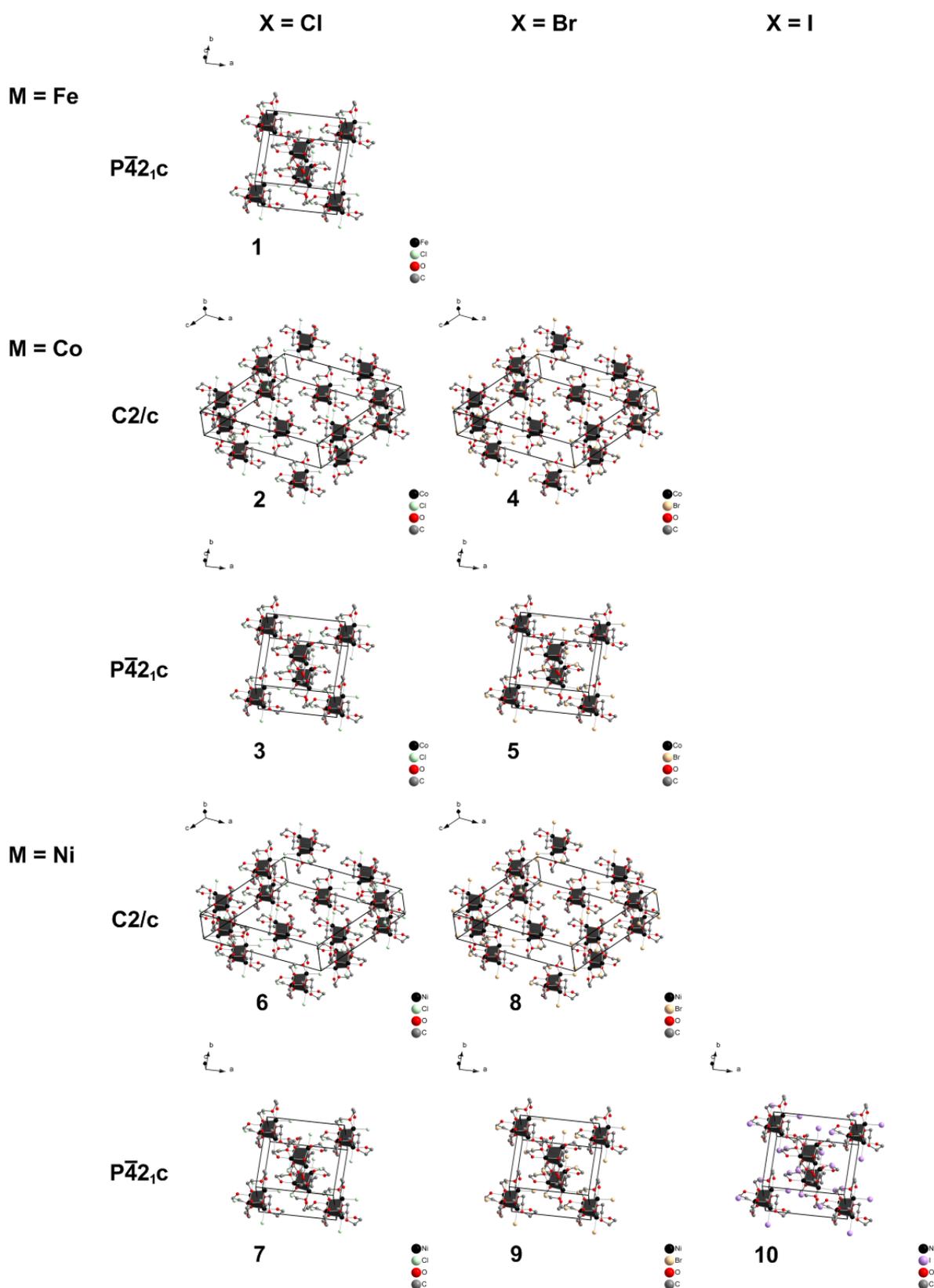


Abbildung 35: Zusammenstellung der Elementarzellen von 1 – 10 (Wasserstoffatome wurden der Übersichtlichkeit wegen weggelassen).

3 Ergebnisse & Diskussion

Tabelle 7: Vergleich ausgewählter Bindungswinkel (Mittelwerte sind in Klammern angegeben).

	$M_4X_4(OCH_2CH_2OCH_2CH_2OH)_4$									
Übergangsmetall M	Fe	Co		Co		Ni		Ni		Ni
Halogenid X	Cl	Cl		Br		Cl		Br		I
Bezeichnung	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
M–O–M (Würfel) /°										
M(1)–O(1)–M(2/1*)	97	97	97	97	98	97	97	97	98	98
	96	97	96	97	97	96	96	97	96	97
M(2/1*)–O(1)–M(2/1*)	100	101	101	101	101	101	101	100	101	100
M(1)–O(4/1*)–M(1)	100	101	101	100	101	100	101	100	101	100
M(2/1*)–O(4/1*)–M(1)	97	97	97	98	98	98	97	98	98	98
	96	95	96	96	97	95	96	96	96	97
	(98)	(98)	(98)	(98)	(98)	(98)	(98)	(98)	(98)	(98)
O–M–O (Würfel) /°										
O(1)–M(1)–O(4/1*)	83	83	82	82	82	83	83	83	83	82
	83	82	82	82	81	82	82	82	82	81
O(4/1*)–M(1)–O(4/1*)	80	79	79	79	79	80	79	80	79	79
O(1)–M(2/1*)–O(1)	80	79	79	79	79	79	79	80	79	79
O(4/1*)–M(2/1*)–O(1)	83	83	82	83	82	83	83	83	83	82
	83	82	82	81	81	82	82	81	82	81
	(82)	(81)	(81)	(81)	(81)	(82)	(81)	(81)	(81)	(81)

* Aufgrund der im Vergleich zu C2/c höheren Symmetrie der Heterocubanverbindungen in P4₂/c gibt es nur halb so viele symmetrisch unabhängige Atome, so dass M(1) und M(2), X(1) und X(2), O(1) und O(4), usw. in P4₂/c symmetrisch äquivalent sind.

verschiedenen langer Metall-Sauerstoff-Abstände – das Heterocubangerüst bei allen Verbindungen fast gleiche Winkel (maximale Abweichung 2°) aufweist. Dies unterstreicht die strukturelle Ähnlichkeit der hier beschriebenen Heterocubanverbindungen.

Eine detaillierte Betrachtung der Bindungslängen (Tabelle 8) zeigt, dass die mittleren Metall-Sauerstoff-Abstände bei allen hier vorgestellten Verbindungen innerhalb des Würfelgerüsts signifikant (5 – 12 pm) kürzer sind als für die verbleibenden (außerhalb der Heterocubaneinheit koordinierenden) Sauerstoffatome jedes DEG-Moleküls. Bei der Eisenverbindung (1) weisen die

Abstände zum Sauerstoffatom der Ethergruppe mit 221 pm und zum Sauerstoffatom der Hydroxylgruppe mit 222 pm eine vergleichbare Länge auf. Kürzer fallen mit 214 – 216 pm die Metall-Sauerstoff-Abstände der Ethergruppe bei den Cobalt- (**2** – **5**) und Nickelverbindungen (**6** – **10**) aus. Die Abstände zum Sauerstoffatom der Hydroxylgruppe sind im Vergleich dazu im Fall der *Tabelle 8: Vergleich ausgewählter Bindungslängen (Mittelwerte sind in Klammern angegeben).*

	$M_4X_4(OCH_2CH_2OCH_2CH_2OH)_4$									
Übergangsmetall M	Fe	Co		Co		Ni		Ni		Ni
Halogenid X	Cl	Cl		Br		Cl		Br		I
Bezeichnung	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
M–O (Würfel) /pm										
M(1)–O(1)	210	204	205	204	205	202	203	203	204	203
M(2/1*)–O(1)	213	210	209	208	209	205	204	204	204	205
	214	215	212	211	213	208	209	208	210	210
M(1)–O(4/1*)	213	212	209	208	209	203	204	204	204	205
	214	213	212	212	214	209	209	210	210	210
M(2/1*)–O(4/1*)	210	205	205	204	205	203	203	204	204	203
	(212)	(210)	(209)	(208)	(209)	(205)	(205)	(206)	(206)	(206)
M–O (Ether) /pm										
M(2/1*)–O(2)	221	216	216	214	215	214	215	215	216	216
M(1)–O(5/2*)	221	215	216	215	215	214	215	216	216	216
	(221)	(215)	(216)	(215)	(215)	(214)	(215)	(215)	(216)	(216)
M–O (Hydroxy) /pm										
M(2/1*)–O(3)	222	222	220	218	221	212	212	212	213	211
M(1)–O(6/3*)	222	222	220	221	221	213	212	213	213	211
	(222)	(222)	(220)	(219)	(221)	(212)	(212)	(212)	(213)	(211)
M–X /pm										
M(1)–X(1)	239	238	236	248	251	234	235	248	250	271
M(2/1*)–X(2/1*)	239	236	236	249	251	235	235	250	250	271
	(239)	(237)	(236)	(249)	(251)	(234)	(235)	(249)	(250)	(271)

* Aufgrund der im Vergleich zu C₂/c höheren Symmetrie der Heterocubanverbindungen in P₄2₁c gibt es nur halb so viele symmetrisch unabhängige Atome, so dass M(1) und M(2), X(1) und X(2), O(1) und O(4), usw. in P₄2₁c symmetrisch äquivalent sind.

3 Ergebnisse & Diskussion

Nickelverbindungen geringfügig kleiner (211 – 213 pm), bei den Cobaltverbindungen dagegen größer und liegen hier mit 219 – 222 pm in der gleichen Größenordnung wie entsprechende Abstände in der Eisenverbindung. Die beschriebene Situation lässt darauf schließen, dass eine der beiden Hydroxylgruppen eines jeden DEG-Moleküls deprotoniert vorliegt. Eine solche partielle Deprotonierung wurde auch an anderen Beispielen bereits beobachtet^[55, 148]. Im Würfelgerüst tragen die Sauerstoffatome – da deprotoniert – also jeweils eine negative Ladung, während die Ether- und Hydroxylsauerstoffatome außerhalb ungeladen sind.

Diese Sichtweise ist mit einer Ladungsneutralität des $M_4X_4(OCH_2CH_2OCH_2CH_2OH)_4$ -Gesamtmoleküls nur in Einklang zu bringen, wenn den vier jeweils einfach negativ geladenen Diethylenglycolat- und Halogenidanionen vier zweiwertige Übergangsmetallkationen gegenüberstehen. Für Nickel bzw. Cobalt wird diese Oxidationsstufe ohnehin erwartet^[59]. Berücksichtigt man die Normalpotentiale E_0 für einen Valenzwechsel der als Edukt eingesetzten zweiwertigen Übergangsmetallkationen in die höhere Wertigkeit (Fe^{2+}/Fe^{3+} : +0,77 V (pH = 0) bzw. -0,69 V (pH = 14); Co^{2+}/Co^{3+} : +1,81 V (pH = 0) bzw. +0,17 V (pH = 14); $Ni^{2+}/Ni^{4+}(NiO_2)$: +1,68 V (pH = 0) bzw. +0,49 V (pH = 14)^[59]), zeigt sich, dass für die zweiwertigen Cobalt- und Nickelkationen mit keiner Oxidation zu rechnen ist. Dagegen ist bei Eisen unter alkalischen Bedingungen – wie sie bei den in Kapitel 2.4.2 beschriebenen Synthesen der Heterocubanverbindungen herrschen – die Oxidation von Fe^{2+} zu Fe^{3+} nicht nur möglich, sondern in Anbetracht von DEG als Chelatligand sogar wahrscheinlich, wie Synthesen unter ähnlichen Reaktionsbedingungen in der Literatur nahe legen. Dass Fe^{2+} zu Fe^{3+} oxidiert wird, beobachtet man beispielsweise bei der Darstellung einer Suspension dreiwertiger Fe_2O_3 -Nanopartikel ausgehend von einem zweiwertigen Eisensalz wie $Fe(CH_3COO)_2 \cdot 2 H_2O$ in DEG bei 180 °C^[151]. Auch eine Reaktionsführung unter Inertbedingungen kann eine solche Oxidation nicht verhindern. Erst bei noch höheren Temperaturen tritt in Polyolen eine Reduktion zum elementaren Eisen ein. Doch selbst dann erfolgt keine vollständige Umsetzung, da hinter dieser Reaktion eine Disproportionierung von Fe^{2+} zu Fe^0 und Fe^{3+} steht^[32, 152].

Diese Beobachtungen liefern eine Erklärung, warum $Fe_4Cl_4(OCH_2CH_2OCH_2CH_2OH)_4$ (**1**) als einzige der hier vorgestellten Heterocubanverbindungen unter den in Kapitel 2.4.2.1 beschriebenen Synthesebedingungen zum einen erst nach einer vergleichsweise langen Reaktionszeit (Tabelle 4) und zum anderen nicht phasenrein entsteht^[150]. Neben den blassgrünen Nadeln von **1** fällt als Hauptprodukt ein scheinbar dunkler voluminöser Niederschlag aus. Wird dieser filtriert oder besser zentrifugiert, erkennt man, dass es sich dabei tatsächlich um einen gelbbraunen Feststoff in einer

dunkelgrünen Lösung handelt. Aufgrund der oben geschilderten Zusammenhänge und seiner gelbbraunen Färbung ist anzunehmen, dass dieser röntgenamorphe Feststoff zumindest zum Teil dreiwertiges Eisen enthält, während die blassgrünen Kristalle – solange sie nicht mit Sauerstoff in Berührung kommen und sich dann ebenfalls gelb bis gelbbraun färben – ausschließlich Eisen in der Oxidationsstufe +II enthalten.

Bisher ist es nicht möglich, **1** in ausreichend großer Menge so aufzuarbeiten, dass eine Verunreinigung mit dem gelbbraunen Produkt ausgeschlossen werden kann. Aus diesem Grund konnte keine umfassende Charakterisierung dieser Verbindung vorgenommen werden. Neben der Einkristallstrukturanalyse konnte lediglich ein Pulverdiffraktogramm aufgenommen werden, das in den stärksten Reflexen mit dem aus Einkristalldaten berechneten Diffraktogramm übereinstimmt (siehe Tabelle 74 in Kapitel 7.2). Weitere Reflexe sind aufgrund des starken Untergrundrauschens nicht zu erkennen, da sich die untersuchte Probe bereits nach wenigen Minuten im Röntgenstrahl zersetzte.

Schwingungsspektroskopische Untersuchungen der Cobalt- (**2 – 5**) und Nickelverbindungen (**6 – 10**) bestätigen, dass die DEG-Moleküle nicht vollständig deprotoniert vorliegen (Kapitel 7.3 im Anhang). Im Bereich der OH-Streckschwingung ist bei allen Verbindungen eine Bande im Bereich von $\tilde{\nu}(\text{OH}) = 3250 - 3160 \text{ cm}^{-1}$ zu erkennen (Tabelle 9). Im Vergleich zum ungebundenen DEG

Tabelle 9: Position ausgewählter IR-Banden.

	$\text{M}_4\text{X}_4(\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{OH})_4$									
Übergangsmetall M	Fe	Co		Co		Ni		Ni		Ni
Halogenid X	Cl	Cl		Br		Cl		Br		I
Bezeichnung	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
O–H-Streckschwingung / cm^{-1}		3216	3229	3239	3249	3161	3171	3192	3197	3212
C–H-Streckschwingung / cm^{-1}		2933	2933	2931	2934	2942	2931	2939	2931	2930
		2877	2886	2877	2883	2881	2891	2881	2889	2880
C–H-Deformationsschwingung / cm^{-1}		1452	1453	1454	1453	1453	1455	1454	1455	1455
		1324	1329	1319	1324	1322	1327	1320	1325	1318
		1234	1247	1235	1246	1235	1245	1233	1243	1240
C–O-Streckschwingung / cm^{-1}		1054	1052	1053	1050	1056	1054	1054	1051	1051
		904	897	904	895	902	903	902	904	903

3 Ergebnisse & Diskussion

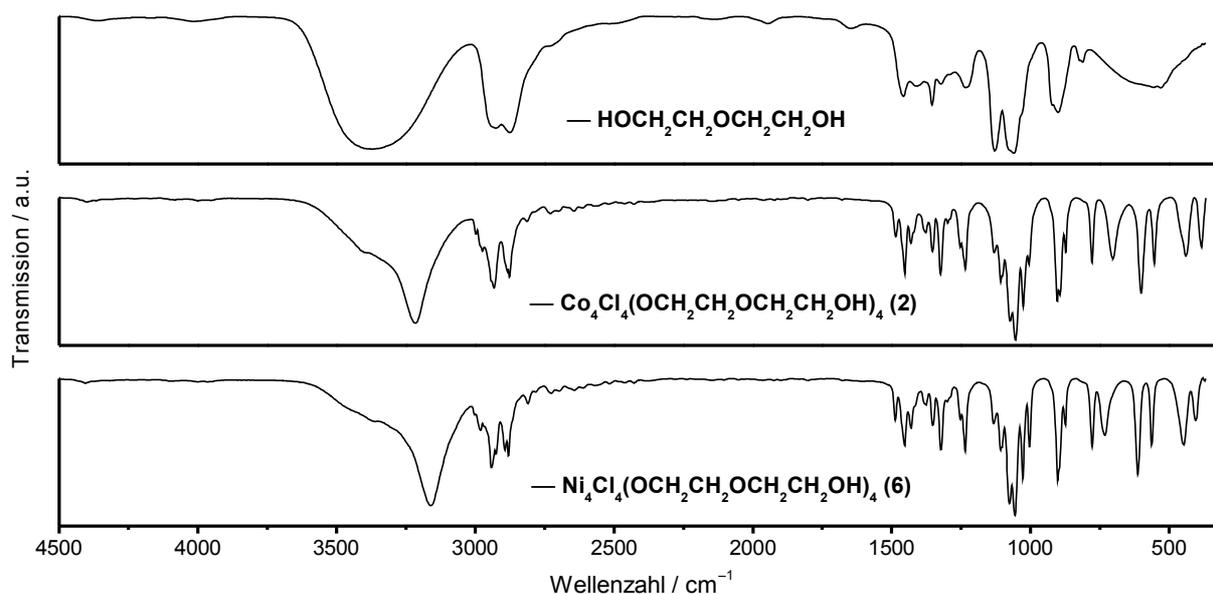


Abbildung 36: Vergleich der Infrarotschwingungsspektren von Diethylenglycol (DEG) mit den Spektren von monoklinem $\text{Co}_4\text{Cl}_4(\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{OH})_4$ (2) und $\text{Ni}_4\text{Cl}_4(\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{OH})_4$ (6).

($\tilde{\nu}(\text{OH}) \approx 3650 - 3050 \text{ cm}^{-1}$) sind diese Banden sehr viel schärfer und zu kleineren Wellenzahlen hin verschoben (beispielhaft für **2** und **6** in Abbildung 36 gezeigt). Linienbreite und Verschiebung stehen in Übereinstimmung mit der Koordination der OH-Gruppen an die Übergangsmetallatome des Würfelgerüsts. Bei den Cobaltverbindungen wird die OH-Bande stets bei höheren Wellenzahlen ($\tilde{\nu}(\text{OH}) = 3250 - 3220 \text{ cm}^{-1}$) als bei den entsprechenden Nickelverbindungen ($\tilde{\nu}(\text{OH}) = 3210 - 3160 \text{ cm}^{-1}$) beobachtet. Die genaue Position der Bande ist wie in Tabelle 9 zu sehen von weiteren Faktoren abhängig: der Art des Halogenids X und des Kristallsystems. Die Wellenzahl $\tilde{\nu}$ nimmt sowohl bei den Cobalt- als auch bei den Nickelverbindungen für die Halogenide X mit der Tendenz $\text{Cl} < \text{Br} < \text{I}$ zu (Größenordnung $\Delta\tilde{\nu} \approx 20 - 30 \text{ cm}^{-1}$). Außerdem ist die Position der OH-Bande bei den im tetragonalen Kristallsystem auskristallisierten Verbindungen (**3**, **5**, **7**, **9**, **10**) im Vergleich zu den monoklinen Verbindungen (**2**, **4**, **6**, **8**) jeweils zu etwas höheren Wellenzahlen hin verschoben (Größenordnung $\Delta\tilde{\nu} \approx 10 \text{ cm}^{-1}$). Alle Verbindungen zeigen außerdem eine Schulter, die im Bereich der OH-Streckschwingung des freien DEG liegt. Sie wird vermutlich von Lösemittelresten (DEG) hervorgerufen, die an den Kristallen anhaften oder in ihnen eingeschlossen sind. Bei den monoklinen Verbindungen (**2**, **4**, **6**, **8**) ist diese Schulter stärker ausgeprägt, was darauf zurückzuführen ist, dass sie kleinere Kristalle bilden, die dazu häufiger um Gasbläschen herum

gewachsen sind und somit Gaseinschlüsse (inkl. Lösemittel) enthalten. Die Anwesenheit von Kristallwasser kann dagegen ausgeschlossen werden, da keine für Wasser typische Bande bei 1600 cm^{-1} ($\delta(\text{H}_2\text{O})$) vorhanden ist. Die weiteren für DEG charakteristischen Schwingungsbanden entsprechen in ihrer Lage dem ungebundenen DEG ($\tilde{\nu}(\text{CH}) = 3000 - 2800\text{ cm}^{-1}$, $\delta(\text{CH}) = 1500 - 1200\text{ cm}^{-1}$, $\tilde{\nu}(\text{CO}) = 1170 - 850\text{ cm}^{-1}$), wobei die reduzierte Lagesymmetrie des kristallinen Festkörpers die energetische Aufspaltung der Schwingungszustände deutlich hervortreten lässt^[153]. Beim genauen Vergleich der Schwingungsspektren der Verbindungen **2** – **10** erkennt man außerdem, dass sich die Positionen der CH- und CO-Streckschwingungen sowie der CH-Deformationsschwingungen jeweils kaum voneinander unterscheiden. Eindeutige Trends im Hinblick auf das eingebaute Halogen- bzw. Übergangsmetallatom oder das Kristallsystem lassen sich daraus nicht ableiten. Eine Identifikation der Verbindungen ist also am ehesten anhand der Lage der OH-Streckschwingung und durch Vergleich des Fingerprintbereichs möglich. So lässt sich dann sogar die monokline von der tetragonalen Modifikation unterscheiden.

Wie in Abbildung 34 zu sehen, sind die Molekülstrukturen aller hier vorgestellten Heterocubanverbindungen isotyp. Abbildung 35 zeigt jedoch, dass sich die dreidimensionale Anordnung der Baueinheiten im Kristall unterscheidet. Es existieren zwei verschiedene relative Orientierungen der Moleküle zueinander. Zunächst liegen die Heterocubaneinheiten immer isoliert vor und sind weder über DEG-Moleküle noch über Wasserstoffbrückenbindungen miteinander verknüpft. Betrachtet man die Heterocubanbaugruppe in einfacher Näherung als kugelförmiges Packungsteilchen, so liegt für beide Orientierungen eine annähernd kubisch-innenzentrierte Packung vor. Während jedoch bei den Verbindungen **1**, **3**, **5**, **7**, **9** und **10** die M_4O_4 -Heterocubaneinheiten (betrachtet als idealisierte Parallelepipede ohne Berücksichtigung der Ligandenhülle) ausschließlich translatorisch verschoben sind (Abbildung 37, oben links), liegt bei **2**, **4**, **6** und **8** je die Hälfte der M_4O_4 -Heterocubanbaugruppen gedreht um 180° bezogen auf eine Flächendiagonale des Heterocubans vor (Abbildung 37, unten links)^[150]. Berücksichtigt man die Ligandenhülle, erscheint das Ganze etwas komplizierter. Durch Drehungen – im Fall von **1**, **3**, **5**, **7**, **9**, **10** um 180° entlang der Verlängerung einer Kante des Heterocubans durch ein Halogenatom bzw. bei **2**, **4**, **6**, **8** um 90° entlang einer dazu senkrecht stehenden Achse – können die $\text{M}_4\text{O}_4\text{X}_4$ -Baugruppen dennoch formal ineinander überführt werden (Abbildung 37, mitte). Verlässt man für eine kristallographische Betrachtung nun die Vorstellung des idealisierten Parallelepipeds, muss (zumindest bei **2**, **4**, **6**, **8**) das Vorhandensein symmetrisch nicht-äquivalenter Atome beachtet werden (Abbildung 37, unten rechts). Nur durch Drehung ist in diesem Fall die vollkommen

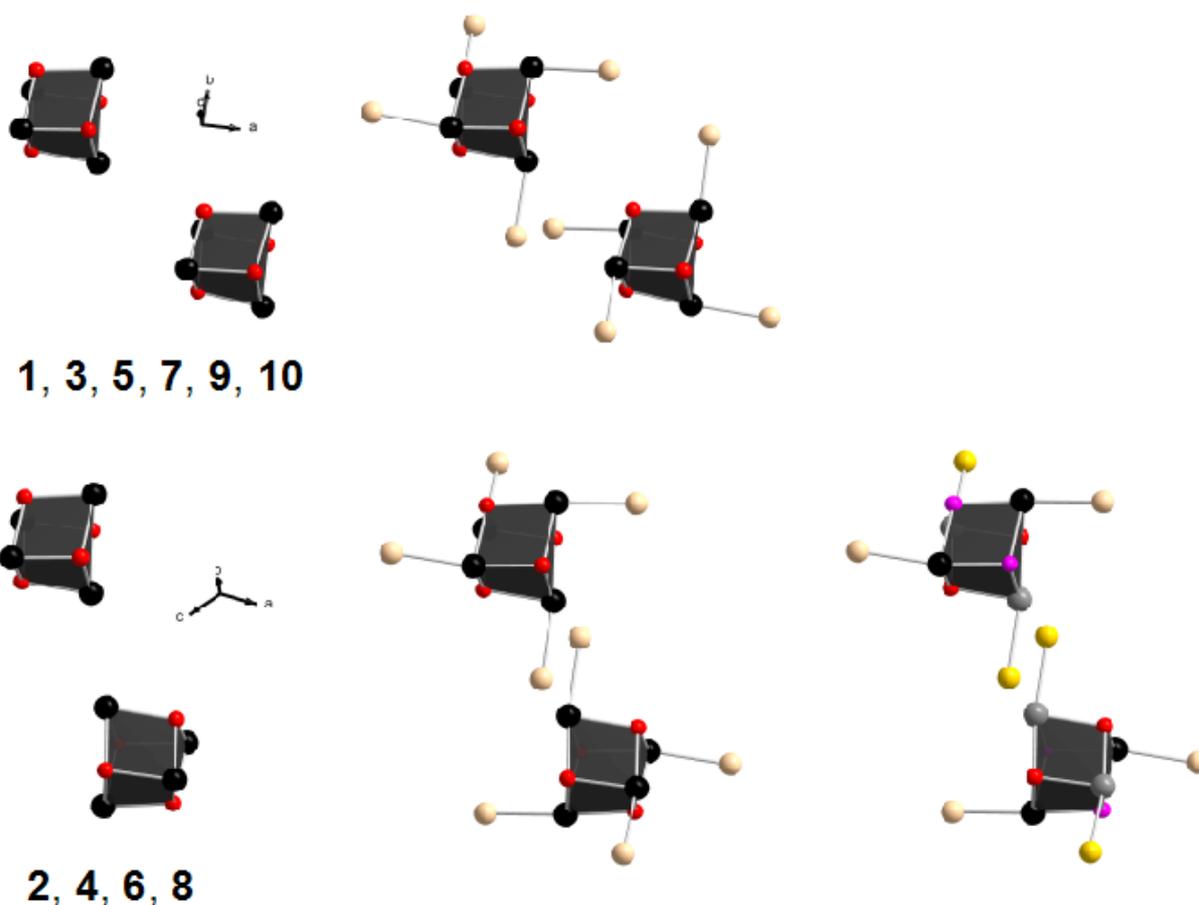


Abbildung 37: Schematische Darstellung zur Verdeutlichung der unterschiedlichen Orientierungen der M_4O_4 -Heterocubanbaueinheiten in **1, 3, 5, 7, 9** und **10** (oben) bzw. **2, 4, 6** und **8** (unten). Abgebildet sind links die „nackten“ M_4O_4 -Einheiten, in der Mitte zusätzlich die Halogenatome als Teil der Ligandhülle, rechts werden außerdem die symmetrisch nicht-äquivalenten Atome berücksichtigt.

deckungsgleiche Überführung der Moleküle im Kristall ineinander nicht mehr möglich. Das freie Molekül an sich ist jedoch nicht chiral. Die gegenseitig gedrehte Anordnung bedingt schließlich auch den Symmetrieabbau von **1, 3, 5, 7, 9** und **10**, die tetragonal in der nicht-inversionssymmetrischen Raumgruppe $P\bar{4}2_1c$ kristallisieren, zu **2, 4, 6** und **8** mit monokliner Elementarzelle ($C2/c$). Zwischen den beiden Raumgruppen $P\bar{4}2_1c$ (Nr. 114) und $C2/c$ (Nr. 15) existiert keine direkte Gruppe-Untergruppe-Beziehung. Allerdings könnten sich beide – im Fall von $C2/c$ über einen Zwischenschritt (Cc , Nr. 68) – auf eine gemeinsame Obergruppe ($P4/ncc$, Nr. 130) zurückführen lassen^[154].

3.2.2 Phasenstabilität und -umwandlung von monokliner und tetragonaler Modifikation

Von den in dieser Arbeit vorgestellten Heterocubanverbindungen ist das monokline $\text{Co}_4\text{Cl}_4(\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{OH})_4$ (**2**) diejenige, die als erste in Form von Einkristallen erhalten und deren Aufbau durch Einkristallstrukturanalyse bestimmt werden konnte. Wie aus der Beschreibung der Einkristallsynthese in Kapitel 2.4.2.2 leicht ersichtlich, war dies keine gezielte Synthese, die eine Heterocubanverbindung liefern sollte, sondern **2** entstand als Nebenprodukt bei einem Versuch zur Synthese von nanoskaligem Lithiumcobalt(III)-oxid, einem gebräuchlichen Kathodenmaterial in Lithiumionenbatterien. **2** war mit einer weiteren (zu diesem Zeitpunkt noch unbekannt) Verbindung mit ähnlich großer Elementarzelle verunreinigt^[109]. Durch gezielte Synthese gelang es, **2** phasenrein in Form von Kristallen oder Pulver darzustellen. Außerdem konnte die so modifizierte Synthese auf weitere Systeme übertragen werden, so dass zunächst ebenfalls monoklines $\text{Ni}_4\text{Cl}_4(\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{OH})_4$ (**6**), später tetragonales $\text{Fe}_4\text{Cl}_4(\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{OH})_4$ (**1**) zugänglich waren. Aufgrund der Ähnlichkeit der Molekülstrukturen dieser drei Verbindungen konnte anfangs keine einleuchtende Erklärung gefunden werden, warum nur eine dieser Verbindungen (**1**) tetragonal in $P\bar{4}2_1c$ kristallisiert, während die anderen beiden (**2** und **6**) eine monokline Elementarzelle ($C2/c$) besitzen^[150]. Beim Versuch, **2** in heißem DEG umzukristallisieren, erhielt man pinkfarbene Kristalle, die jedoch nicht aus monoklinem, sondern tetragonalem $\text{Co}_4\text{Cl}_4(\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{OH})_4$ (**3**) bestanden. Durch Pulverdiffraktometrie konnte diese Verbindung schließlich als die bereits erwähnte Verunreinigung identifiziert werden, die bei der ersten Synthese von **2** auftrat. Diese Erkenntnis ließ sich auf die anderen Heterocubanverbindungen übertragen. Umkristallisieren lieferte zunächst tetragonales $\text{Ni}_4\text{Cl}_4(\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{OH})_4$ (**7**), die übrigen hier vorgestellten Verbindungen wurden dann durch Variation der Reaktionstemperatur von Anfang an direkt aus den Edukten phasenrein in beiden Modifikationen synthetisiert. Lediglich für $\text{Fe}_4\text{Cl}_4(\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{OH})_4$ (**1**) und $\text{Ni}_4\text{I}_4(\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{OH})_4$ (**10**) gelang nur die Darstellung einer tetragonalen Modifikation. Die bei Synthesen von **2** – **9** gesammelten Erfahrungen legen nahe, dass die „fehlenden“ monoklinen Verbindungen bei vergleichsweise tiefen Temperaturen ($< -20\text{ °C}$ (250 K)) entstehen könnten. In der Kälte ist die Reaktionsgeschwindigkeit jedoch vermutlich so weit herab gesetzt, dass keine Kristallbildung beobachtet wird.

Wie bereits erwähnt, ist es in erster Linie von der Reaktionstemperatur abhängig, ob bei einer Synthese von $\text{M}_4\text{X}_4(\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{OH})_4$ ($\text{M} = \text{Co}, \text{Ni}; \text{X} = \text{Cl}, \text{Br}$) die monokline oder

3 Ergebnisse & Diskussion

tetragonale Modifikation entsteht: Bei höheren Reaktionstemperaturen (Tabelle 4 in Kapitel 2.4.2) erhält man stets das tetragonale Produkt. Dies lässt den Schluss zu, dass es sich bei diesem um die thermodynamisch stabilere Modifikation handelt. Um dies zu überprüfen, wurden zum einen 1:1-Mischungen der monoklinen und tetragonalen Form mehrere Stunden bei RT bzw. bei erhöhter Temperatur in DEG gerührt (Abbildung 38), zum anderen die monokline Modifikation als Pulver oder als Suspension in DEG schrittweise erwärmt (Abbildung 39) und anschließend röntgenographisch untersucht. Dabei zeigt sich Folgendes: Eine Phasenumwandlung von der monoklinen in die tetragonale Form kann nur in Anwesenheit von DEG beobachtet werden

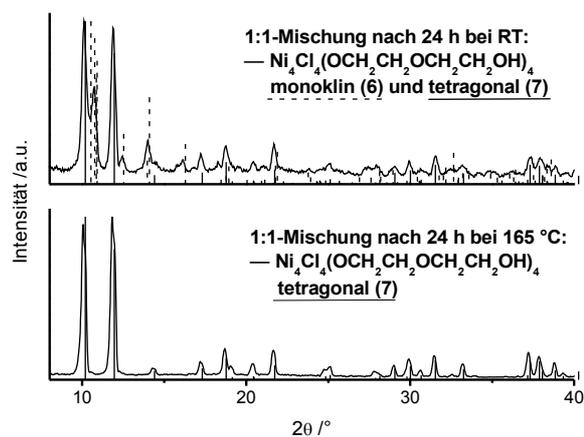


Abbildung 38: Pulverdiffraktogramme einer in DEG resuspendierten 1:1-Mischung von monoklinem (6) und tetragonalem (7) $\text{Ni}_4\text{Cl}_4(\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{OH})_4$ nach jeweils 24 Stunden bei RT (oben) bzw. 165 °C (unten).

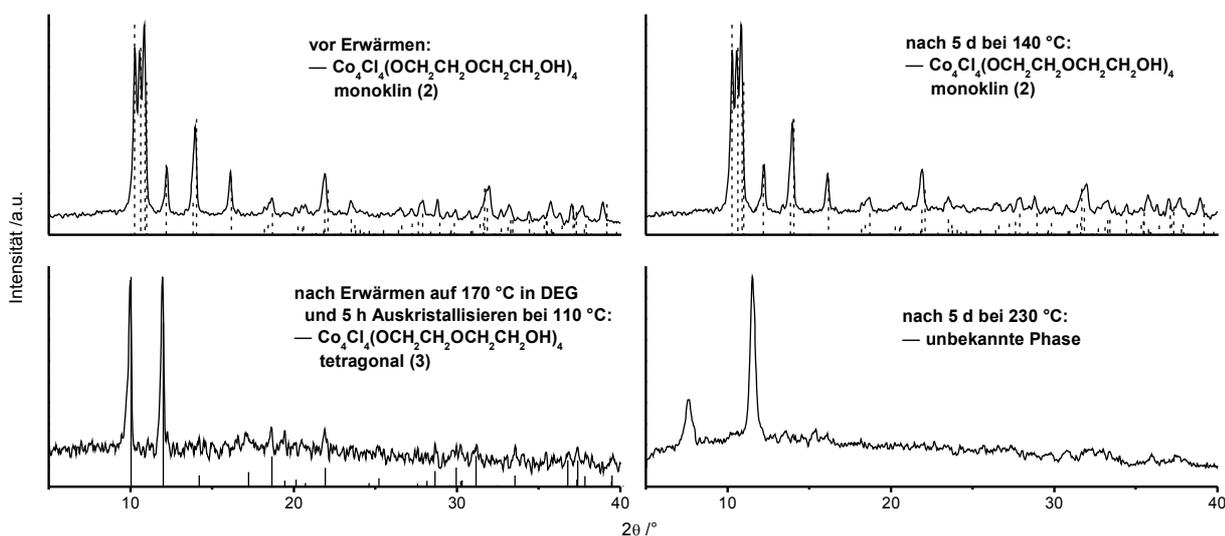


Abbildung 39: Vergleich der Pulverdiffraktogramme von monoklinem $\text{Co}_4\text{Cl}_4(\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{OH})_4$ (2) vor (links oben) und nach Erwärmen in DEG auf 170 °C (links unten) bzw. als Pulver auf 140 °C (rechts oben) und 230 °C (rechts unten). Als Referenzen dienen die aus Einkristalldaten errechneten Diffraktogramme der monoklinen (2, gestrichelt) und tetragonalen (3, durchgezogen) Verbindung.

– und auch nur dann, wenn die Temperatur hoch genug gewählt wird, so dass sich zumindest ein Teil des Feststoffes in DEG lösen kann. Trockenes Pulver zeigt dagegen keine Umwandlung, sondern nur eine Zersetzung, wie sie in Kapitel 3.2.4 beschrieben wird. Beim Vergleich der aus Einkristallstrukturanalysen erhaltenen röntgenographischen Dichten erkennt man, dass sich beim Phasenübergang von der monoklinen zur thermodynamisch stabileren tetragonalen Modifikation die berechnete Dichte erwartungsgemäß verringert bzw. sich das pro Molekül zur Verfügung stehende Volumen vergrößert.

Die beiden Modifikationen eindeutig voneinander zu unterscheiden (und ihre Phasenreinheit zu überprüfen) gelingt am einfachsten durch die Auswertung von Pulverdiffraktogrammen (Zusammenstellung in Kapitel 7.2). Die deutlichen Unterschiede zwischen der monoklinen (6) und der höher symmetrischen tetragonalen (7) Modifikation sind exemplarisch für $\text{Ni}_4\text{Cl}_4(\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{OH})_4$ in Abbildung 40 dargestellt. Abgesehen von röntgenographischen Untersuchungen an Pulvern und Einkristallen, die die räumliche Anordnung der Moleküle im Kristall zeigen, geben die anderen in dieser Arbeit verwendeten Charakterisierungsmethoden in erster Linie Wechselwirkungen innerhalb des Heterocubanmoleküls wieder, so dass diese bei flüchtiger Betrachtung keine besonders auffälligen Unterschiede zwischen der monoklinen und der tetragonalen Modifikation erkennen lassen (Anhang, Kapitel 7.3 – 7.6).

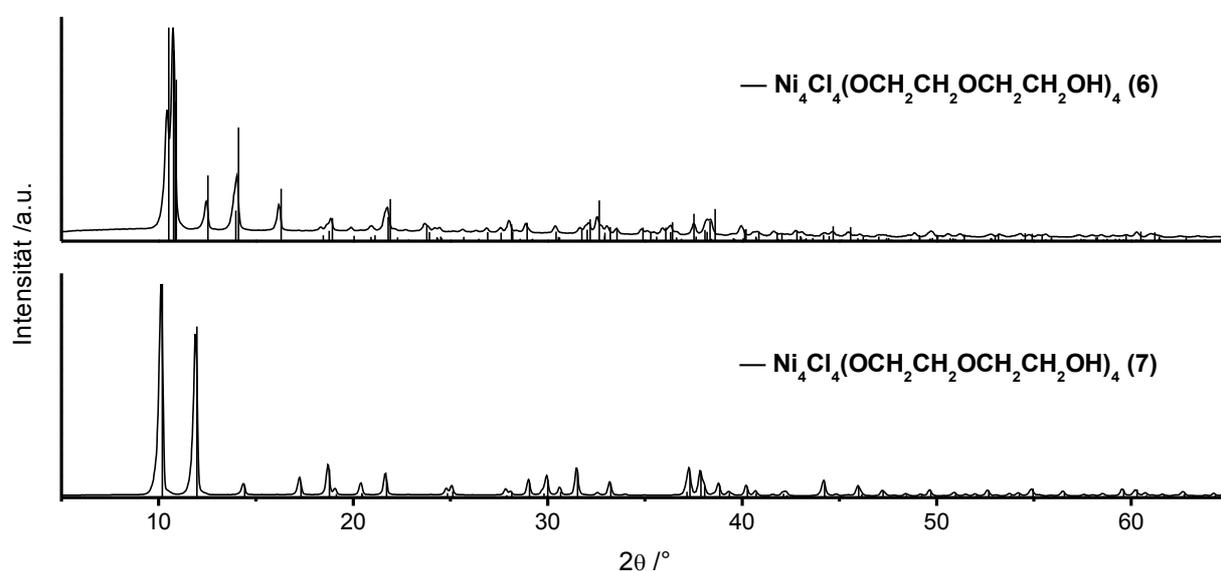


Abbildung 40: Vergleich der bei RT gemessenen Pulverdiffraktogramme von monoklinem (6, oben) und tetragonalem (7, unten) $\text{Ni}_4\text{Cl}_4(\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{OH})_4$. Als Referenz dient jeweils das aus Einkristalldaten (bei 200 K ($-70\text{ }^\circ\text{C}$) aufgenommen) berechnete Diffraktogramm.

3.2.3 Einfluss von Übergangsmetallkation und Halogenidanion

Eine der augenfälligsten Eigenschaften einer Verbindung ist ihre Farbe. Bei einer Komplexverbindung ist sie abhängig von der Ligandenfeldaufspaltung, die wiederum mit der Art des Zentralatoms, seiner Elektronenkonfiguration, der Koordinationszahl, -geometrie, der Art und Anzahl der Liganden korreliert. Gemeinsam ist den Heterocubanverbindungen **1 – 10**, dass das Zentralatom ein oktaedrisch koordiniertes zweiwertiges Übergangsmetallkation ist, das von fünf Sauerstoffatomen und einem Halogenidanion koordiniert wird. Die Unterschiede liegen in der Art und Elektronenkonfiguration des Übergangsmetalls (Tabelle 10) sowie der Art des Halogens. Alle Halogenide sind Liganden, die nur zu einer schwachen Energieaufspaltung des Ligandenfelds führen (Δ : $I^- < Cl^- < Br^-$). Der Austausch eines solchen Liganden – zudem in Anbetracht von fünf stärkeren Sauerstoffkoordinationsstellen – übt nur einen geringen Einfluss auf die Ligandenfeldstärke und damit die Farbe eines Komplexes aus. Bedeutender ist hier die Auswirkung eines anderen Übergangsmetalls: Gemäß der spektrochemischen Reihe der Metallionen nimmt die Orbitalenergieaufspaltung von Ni^{2+} über Co^{2+} zu Fe^{2+} zu. Die Absorptionsmaxima der Verbindungen sollten sich in dieser Reihenfolge zu kleineren Wellenlängen hin verschieben („hypsochrome Verschiebung“)^[59].

Anhand von UV-Vis-Spektren kann die Farbe der Mehrzahl der hier vorgestellten Verbindungen quantifiziert werden. Die in Reflexion gemessenen UV-Vis-Spektren der Verbindungen **2 – 10** sind im Anhang in Kapitel 7.4 zusammengefasst. Zu erkennen ist, dass die Absorptions- bzw. Reflexionsbanden relativ breit sind. In Tabelle 11 ist jeweils nur die Position des Maximums angegeben. Absorptionsmaxima der magentafarbenen Cobaltverbindungen (**2 – 5**) finden sich in einem Wellenlängenbereich von $\lambda = 550 - 530$ nm und $290 - 250$ nm. Die grünen

Tabelle 10: Elektronenkonfiguration, Ionenradien und Normalpotentiale der Übergangsmetalle Eisen, Cobalt und Nickel.

	Eisen	Cobalt	Nickel
Elektronenkonfiguration d^n von M^{2+}	d^6	d^7	d^8
Ionenradien r /pm von M^{2+} für KZ = 6 ^[59]	75 (low spin)/ 92 (high spin)	79 (low spin)/ 89 (high spin)	83
Normalpotentiale E_0 /V für das Redoxsystem M/M^{2+} ^[59]	-0,44 (pH = 0)/ -0,88 (pH = 14)	-0,28 (pH = 0)/ -0,73 (pH = 14)	-0,26 (pH = 0)/ -0,72 (pH = 14)

Tabelle 11: Zusammenfassung von Absorptions- und Reflexionsmaxima im UV-Vis-Bereich.

	$M_4X_4(OCH_2CH_2OCH_2CH_2OH)_4$									
Übergangsmetall M	Fe	Co		Co		Ni		Ni		Ni
Halogenid X	Cl	Cl		Br		Cl		Br		I
Bezeichnung	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
Absorptionsmaxima /nm (Reflexionsminima)		269	284	253	254	249	251	262	250	295
		545	544	542	533	413	416	422	422	427
		665	669	684	687	690	690	701	697	711
Reflexionsmaxima /nm		432	407	409	410	348	346	349	348	357
		622	619	621	621	543	544	549	548	564
Farbeindruck (Pulver)		pink	pink	pink	pink	grün	grün	grün	grün	gelb- grün

Nickelverbindungen (**6 – 10**) weisen Maxima im Bereich von $\lambda = 710 - 690$ nm, $430 - 410$ nm und $300 - 250$ nm auf. Unter letzteren zeigt **10** eine leichte Verschiebung der Maxima zu größeren Wellenlängen hin. In allen Fällen bestätigt sich der qualitativ wahrgenommene Farbeindruck der Kristalle ebenso wie die erwartete hypsochrome Verschiebung von den Nickel- (**6 – 10**) zu den Cobaltverbindungen (**2 – 5**) hin (siehe UV-Vis-Spektren im Anhang (Kapitel 7.4)).

Die unterschiedliche Elektronenkonfiguration von zweiwertigem Eisen (d^6), Cobalt (d^7) und Nickel (d^8) lässt für $Fe_4Cl_4(OCH_2CH_2OCH_2CH_2OH)_4$ (**1**) und die Verbindungen $Co_4X_4(OCH_2CH_2OCH_2CH_2OH)_4$ ($X = Cl$ (**2**, **3**) bzw. Br (**4**, **5**)) auf der einen und $Ni_4X_4(OCH_2CH_2OCH_2CH_2OH)_4$ ($X = Cl$ (**6**, **7**), Br (**8**, **9**) bzw. I (**10**)) auf der anderen Seite unterschiedliches magnetisches Verhalten erwarten (Tabelle 12). Aufgrund der ungepaarten Elektronen sind die Nickel- und Cobaltverbindungen (und im High-spin-Zustand auch die Eisenverbindung) bei Raumtemperatur paramagnetisch, bei tiefen Temperaturen wäre eine ferromagnetische oder antiferromagnetische Kopplung zu erwarten. Während Ni^{II} im Oktaederfeld im Grundzustand zwei ungepaarte Elektronen und damit einen Spin $S = 1$ aufweist, sind für Fe^{II} und Co^{II} grundsätzlich zwei Grundzustände denkbar: $S = 0$ (low spin) oder $S = 2$ (high spin) bei Fe^{II} , $S = 1/2$ (low spin) oder $S = 3/2$ (high spin) bei Co^{II} . Als vergleichsweise schwacher Ligand sollte DEG eine geringe Ligandenfeldaufspaltung und damit den High-spin-Fall begünstigen. Magnetische Messungen von monoklinem $Co_4Cl_4(OCH_2CH_2OCH_2CH_2OH)_4$ (**2**) belegen dies: Bei einer magnetischen Feldstärke von 1000 Oe (0,1 T) wurde bei RT für χT mit $12,0 \text{ cm}^3 \text{ K mol}^{-1}$ ein

3 Ergebnisse & Diskussion

Tabelle 12: Vergleich magnetischer Eigenschaften.

	$M_4X_4(OCH_2CH_2OCH_2CH_2OH)_4$									
Übergangsmetall M	Fe	Co		Co		Ni		Ni		Ni
Halogenid X	Cl	Cl		Br		Cl		Br		I
Bezeichnung	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
Elektronenkonfiguration von M^{II}	d^6	d^7	d^7	d^7	d^7	d^8	d^8	d^8	d^8	d^8
Spinzustand S (high spin)	2	3/2	3/2	3/2	3/2	1	1	1	1	1
$\chi T / \text{cm}^3 \text{ K mol}^{-1}$ (RT, 0,1 T) (Maximum, 0,1 T)		12,0	11,3			5,4	5,4		5,4	5,3
						11,9 (9 K)	11,6 (6 K)		11,9 (9 K)	11,3 (9 K)
Magnetisierung M / μ_B (bei 7 T und 2 K)		6,2	6,3			9,0	9,0		8,8	8,4

Wert gemessen, der für vier Co^{II} -Ionen mit $S = 3/2$ typisch ist. Bei niedrigeren Temperaturen nimmt dieser Wert über $11,2 \text{ cm}^3 \text{ K mol}^{-1}$ bei 50 K bis auf $6,0 \text{ cm}^3 \text{ K mol}^{-1}$ bei 1,8 K ab (Abbildung 41, links). Ein solches Verhalten kann als Zusammenspiel antiferromagnetischer Wechselwirkungen zwischen den Co^{II} -Zentren und der bei Co^{II} -Komplexen vorkommenden Spin-Bahn-Kopplung angesehen werden^[155, 156]. Letzteres führt dazu, dass die Entartung des $^4T_{1g}$ -Grundterms aufgehoben und schließlich bei tiefen Temperaturen ein Dublett-Grundzustand (2E_g) stabilisiert wird^[157]. Wie in Abbildung 41 (rechts) zu sehen, erscheint bei 1,8 K die Magnetisierung zunächst mit etwa $5 \mu_B$ für

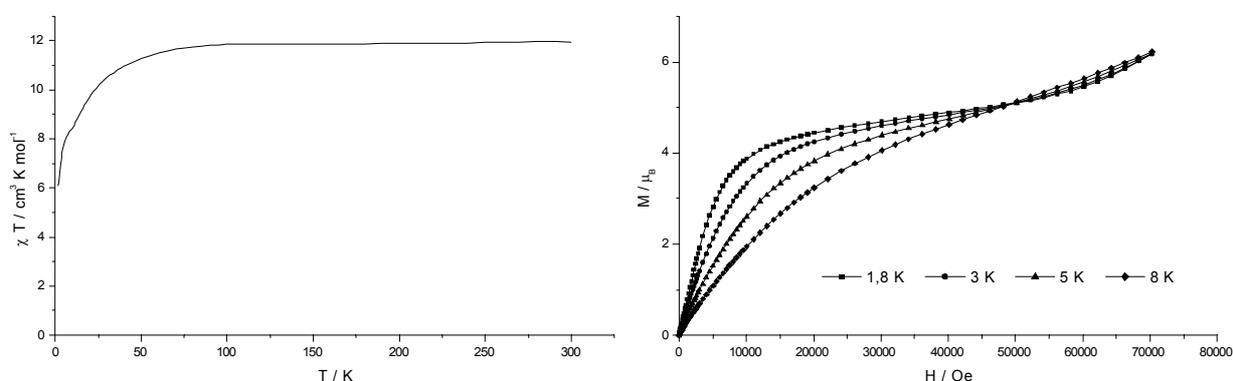


Abbildung 41: Verlauf der Suszeptibilität χ in Abhängigkeit von der Temperatur T (links) und der Magnetisierung M in Abhängigkeit von der Magnetfeldstärke H (rechts) bei monoklinem $\text{Co}_4\text{Cl}_4(\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{OH})_4$ (2).

eine magnetische Flussdichte von 3 T als gesättigt; sie nimmt jedoch bei höherer Flussdichte zu ($6,2 \mu_B$ bei 7 T). Dies legt nahe, dass durch Anlegen eines Magnetfelds niedrig liegende angeregte Zustände besetzt werden können. Das beobachtete Verhalten lässt sich demnach mit schwachen antiferromagnetischen Wechselwirkungen und einer ausgeprägten magnetischen Anisotropie der Co^{II} -Ionen erklären. Die tetragonale Modifikation von $\text{Co}_4\text{Cl}_4(\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{OH})_4$ (**3**) zeigt das gleiche grundsätzliche Verhalten (Anhang, Kapitel 7.5) – in Anbetracht der strukturellen Ähnlichkeit nicht verwunderlich – allerdings unterscheiden sich, wie in Tabelle 12 zusammengestellt ist, die Absolutwerte der Suszeptibilität χ und Magnetisierung M von **2** und **3** geringfügig voneinander. In beiden Fällen liegt jedoch eine einfache analytische Lösung für die Beschreibung der Suszeptibilität des Co_4 -Komplexes bislang nicht vor.

Bezogen auf die Nickelheterocubane (**6** – **10**) stellt sich die Situation anders dar. Für eine Verbindung mit Nickel-Sauerstoff-Heterocubanstruktur ($\text{Ni}_4(\text{OCH}_3)_4(\text{acac})_3(\text{CH}_3\text{OH})_4$) wurde von *Bertrand* et al. ein einfacher Ansatz vorgeschlagen, der sich auf die Nickelheterocubanverbindungen in dieser Arbeit übertragen lässt^[143]. So kann in erster Näherung angenommen werden, dass zwischen allen vier Ni^{II} -Ionen einer Heterocubaneinheit (im Folgenden kurz als „ Ni_4 “ bezeichnet) die gleichen Wechselwirkungen J herrschen. Damit lässt sich gemäß der van-Vleckischen Gleichung für die Spin-Spin-Wechselwirkungen folgender Hamilton-Operator aufstellen (Gleichung 8)^[158, 159]:

$$\hat{H} = -2J\{\hat{S}_1\hat{S}_2 + \hat{S}_2\hat{S}_3 + \hat{S}_3\hat{S}_4 + \hat{S}_1\hat{S}_4 + \hat{S}_1\hat{S}_3 + \hat{S}_2\hat{S}_4\}$$

Gleichung 8: Hamilton-Operator von Ni_4 (mit \hat{S}_i = Spinoperator des i -ten Ions).

Mit diesem Ansatz liefern *Bertrand* et al. einen analytischen Ausdruck für die Suszeptibilität χ_{Ni_4} eines Nickeltetramers (Gleichung 9)^[143]:

$$\chi_{\text{Ni}_4} = \frac{4 N g^2 \mu_B^2}{k_B T} \frac{5 e^{\frac{20J}{k_B T}} + 7 e^{\frac{12J}{k_B T}} + 5 e^{\frac{6J}{k_B T}} + e^{\frac{2J}{k_B T}}}{3 e^{\frac{20J}{k_B T}} + 7 e^{\frac{12J}{k_B T}} + 10 e^{\frac{6J}{k_B T}} + 6 e^{\frac{2J}{k_B T}} + 1}$$

Gleichung 9: Suszeptibilität einer Ni_4 -Einheit.

Berücksichtigt man noch Wechselwirkungen J' zwischen z benachbarten Ni_4 -Einheiten über den Ausdruck für die Gesamtsuszeptibilität χ (Gleichung 10) lassen sich die Messwerte insbesondere für monoklines $\text{Ni}_4\text{Cl}_4(\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{OH})_4$ (**6**) über den gesamten Messbereich recht gut wiedergeben^[150] (Abbildung 43, für Fitparameter siehe Tabelle 19):

3 Ergebnisse & Diskussion

$$\chi = \frac{\chi_{\text{Ni}_4}}{1 - \frac{2zJ'}{N g^2 \mu_B^2} \chi_{\text{Ni}_4}} + \chi_0$$

Gleichung 10: Suszeptibilität von z miteinander wechselwirkenden Ni_4 -Einheiten.

Der stetige Anstieg von χT von $5,4 \text{ cm}^3 \text{ K mol}^{-1}$ bei RT auf $11,9 \text{ cm}^3 \text{ K mol}^{-1}$ bei 9 K in monoklinem $\text{Ni}_4\text{Cl}_4(\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{OH})_4$ (**6**) lässt sich durch das Vorhandensein ferromagnetischer Wechselwirkungen zwischen Ni^{II} -Ionen erklären, die beim Abkühlen zunehmen. Bei noch tieferen Temperaturen nimmt χT aufgrund antiferromagnetischer Wechselwirkungen zwischen den Ni_4 -Einheiten benachbarter Moleküle wieder ab, bis bei 1,8 K $8,7 \text{ cm}^3 \text{ K mol}^{-1}$ erreicht sind (Abbildung 42, links). Wie für den Gesamtspin $S_{\text{Ni}_4} = 4$ eines ferromagnetischen Nickeltetramers zu erwarten, erreicht die Magnetisierung M ihre Sättigung für $9,0 \mu_B$ (Abbildung 42, rechts). Dass keine magnetische Anisotropie vorliegt, lassen die bei 1,8 K und magnetischen Flussdichten über 5 T beobachtete echte Sättigung der Magnetisierung in Abhängigkeit von H/T erkennen. Hier ist eine Anpassung basierend auf einer einfachen Brillouin-Funktion möglich. Die übrigen untersuchten Nickelheterocubanverbindungen (**7**, **9**, **10**, alle mit tetragonalen Elementarzellen) zeigen prinzipiell das gleiche magnetische Verhalten, doch wie schon bei den Cobaltheterocubanverbindungen unterscheiden sich die absoluten Werte ein wenig (Tabelle 12). Auffällig ist, dass mit zunehmender Größe des Halogenidions die Sättigungsmagnetisierung von $9,0 \mu_B$ (**7**) über $8,8 \mu_B$ (**9**) auf $8,4 \mu_B$ (**10**) abnimmt (Anhang, Kapitel 7.5, Tabelle 78). Der für das monokline $\text{Ni}_4\text{Cl}_4(\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{OH})_4$ (**6**) beschriebene Ausdruck für die

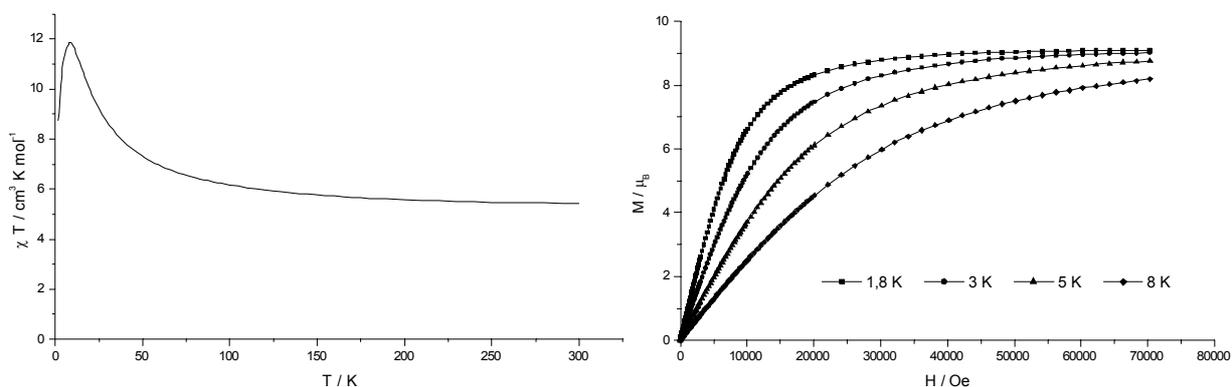


Abbildung 42: Verlauf der Suszeptibilität χ in Abhängigkeit von der Temperatur T (links) und der Magnetisierung M in Abhängigkeit von der Magnetfeldstärke H (rechts) bei monoklinem $\text{Ni}_4\text{Cl}_4(\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{OH})_4$ (**6**).

Tabelle 13: Zusammenstellung der Fitparameter.

	$\text{Ni}_4\text{X}_4(\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{OH})_4$				
Halogenid X	Cl		Br		I
Bezeichnung	6	7	8	9	10
$J/k_B / \text{K}$	3,9(1)	3,2(1)		3,7(1)	4,9(1)
$zJ'/k_B / \text{K}$	-0,08(1)	-0,03(1)		-0,09(1)	-0,06(1)
g	2,3(1)	2,3(1)		2,3(1)	2,2(1)
$\chi_0 / \text{cm}^3 \text{K mol}^{-1}$	0,0012(1)	-0,0008(1)		0,0002(1)	-0,0001(1)
R-Wert	0,999	0,988		0,999	0,998

Gesamtsuszeptibilität χ lässt sich, wie in Abbildung 43 zu erkennen ist, auch auf die tetragonalen Verbindungen übertragen: Die Anpassung gelingt dabei für $\text{Ni}_4\text{Br}_4(\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{OH})_4$ (**9**) und $\text{Ni}_4\text{I}_4(\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{OH})_4$ (**10**) besser als für $\text{Ni}_4\text{Cl}_4(\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{OH})_4$ (**7**).

Die Messwerte zeigen außerdem sowohl bei den Cobalt- wie auch den Nickelverbindungen weder Hinweise auf Hysterese-Effekte noch auf Out-of-phase-Komponenten der Suszeptibilität im Gleichfeld.

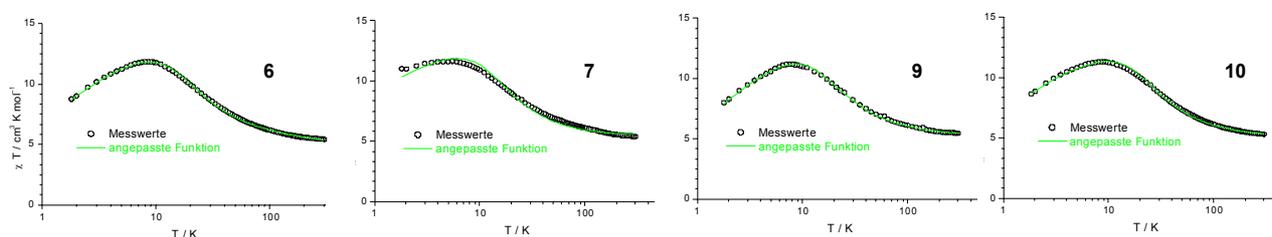


Abbildung 43: Vergleich der angepassten Funktionen mit den experimentell bestimmten Werten für χT von (von links nach rechts) monoklinem $\text{Ni}_4\text{Cl}_4(\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{OH})_4$ (**6**) und tetragonalem $\text{Ni}_4\text{X}_4(\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{OH})_4$ ($X = \text{Cl}$ (**7**), Br (**9**), I (**10**)) bei 1000 Oe (0,1 T).

3.2.4 Thermische Zersetzung und Abbauprodukte

Im Rahmen thermischer Untersuchungen an Pulverproben lassen sich Gemeinsamkeiten, aber auch signifikante Unterschiede im Verhalten der Verbindungen **2** – **10** bei erhöhter Temperatur feststellen (Tabelle 14 und Anhang, Kapitel 7.6, Tabelle 79). Nach Erwärmen auf 870 K (600 °C) unter Sauerstoffausschluss bleiben jeweils dunkelgraue magnetische Pulver zurück, die – wie

3 Ergebnisse & Diskussion

röntgenographische Untersuchungen belegen – aus dem jeweiligen elementaren Metall sowie den Metallchloriden bestehen (Anhang, Kapitel 7.6, Tabelle 80). Die Reduktion zum Metall steht im Einklang mit der Verwendung von DEG als reduzierendem Lösungsmittel bei der polyolvermittelten Synthese meso- oder nanoskaliger Nickel- bzw. Cobaltmetallpartikel^[30]. DTA-TG-Messungen zeigen weiterhin, dass sich der Verlauf des thermischen Abbaus bei den hier vorgestellten Verbindungen zum Teil recht stark unterscheidet. Um dies zu verdeutlichen, werden im Folgenden das monokline $\text{Co}_4\text{Cl}_4(\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{OH})_4$ (**2**) und das ebenfalls monokline $\text{Ni}_4\text{Cl}_4(\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{OH})_4$ (**6**) gegenüber gestellt (Abbildung 44). Die Nickelverbindung verliert zwischen 550 und 730 K (280 und 460 °C) kontinuierlich 53 % ihres Gewichts, was einem Verlust aller vier Diethylenglycolatmoleküle entspricht (berechnet 53 %). Dagegen verläuft die Zersetzung der Cobaltverbindung in separierten Teilschritten. Zunächst nimmt zwischen 480 und 580 K (210 – 310 °C) das Gewicht um 29 % ab – ungefähr dem Verlust zweier DEG-Moleküle entsprechend (berechnet: 26 %). Das dabei entstandene Zwischenprodukt lässt sich in Form eines violetten kristallinen Pulvers (Absorptionsmaxima bei $\lambda = 525$ und 255 nm) isolieren. Gemäß der schwingungsspektroskopischen Untersuchungen sind hier keine OH-Gruppen mehr enthalten, alle übrigen DEG-Schwingungsbanden jedoch unverändert vorhanden. Versuche, das Produkt in einkristalliner Form zu erhalten, waren bisher nicht erfolgreich, ein Pulverdiffraktogramm ist jedoch in Kapitel 3.2.2 (Abbildung 39, unten rechts) abgebildet. Oberhalb von 610 K (340 °C) ist ein weiterer Gewichtsverlust von 23 % zu beobachten, der mit der Abspaltung der beiden verbliebenen DEG-Liganden einhergeht (berechnet: 26 %). Insgesamt entspricht der Gesamtgewichtsverlust mit 52 % also fast genau der für einen Verlust von vier

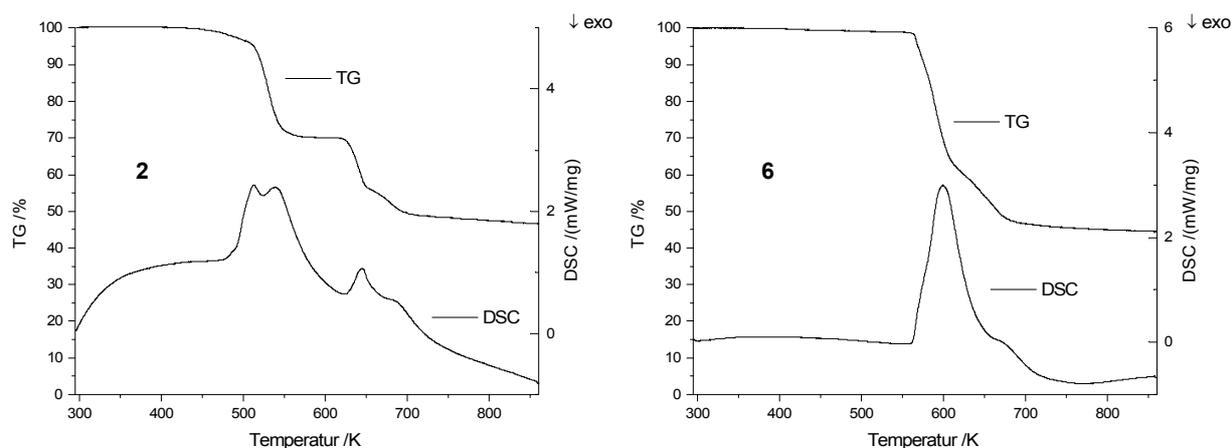


Abbildung 44: Thermische Zersetzung von monoklinem $\text{Co}_4\text{Cl}_4(\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{OH})_4$ (**2**, links) und $\text{Ni}_4\text{Cl}_4(\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{OH})_4$ (**6**, rechts).

Diethylenglycolatmolekülen berechneten Gewichtsabnahme von 53 %.

Betrachtet man den thermischen Abbau der übrigen untersuchten Verbindungen, erkennt man, dass – wie nicht anders zu erwarten – das Verhalten der monoklinen dem der jeweils entsprechenden tetragonalen Verbindung gleicht. Kleinere Abweichungen hinsichtlich der genauen Temperatur des Zersetzungsbeginns oder des Gewichtsverlust treten aber auf (Tabelle 14) – dafür mit verantwortlich dürfte die relativ hohe Heizgeschwindigkeit von 20 K/min sein. Wirklich auffallend ist hingegen, dass bei dieser Charakterisierungsmethode nicht wie sonst (UV-Vis- und IR-

Tabelle 14: Zusammenfassung von Daten zur thermischen Zersetzung beim Erwärmen mit 20 K/min auf 870 K (600 °C).

	$M_4X_4(OCH_2CH_2OCH_2CH_2OH)_4$									
Übergangsmetall M	Fe	Co		Co		Ni		Ni		Ni
Halogenid X	Cl	Cl		Br		Cl		Br		I
Bezeichnung	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
Zahl der Zersetzungsstufen		2	2	†	†	1	1	2	2	1
1. Zersetzungstemperatur /K		480 – 580	470 – 560	†	490 [†]	550 – 730 [‡]	550 – 730 [‡]	570 – 620	580 – 630	560 – 690 [‡]
1. Gewichtsänderung /% (berechnet: –2 DEG)		–29 (–26)	–26 (–26)	†	†	—	—	–27 (–22)	–21 (–22)	—
Isolierbares Zwischenprodukt		ja	ja	†	†	—	—	nein	nein	—
2. Zersetzungstemperatur /K		610 – 650 – 750	600 – 650 – 750 [‡]	†	†	—	—	620 – 670	630 – 690	—
2. Gewichtsänderung /% (berechnet: –2 DEG)		–14, –9 (–26)	–15, –9 (–26)	†	†	—	—	–17 (–22)	–20 (–22)	—
Gesamtgewichtsänderung /% (berechnet: –4 DEG)		–52 (–53)	–50 (–53)	†	†	–53 (–53)	–52 (–53)	–44 (–44)	–41 (–44)	–35 (–36)
Zersetzungsprodukte		Co, CoCl ₂	Co, CoCl ₂	Co, CoBr ₂	Co, CoBr ₂	Ni, NiCl ₂	Ni, NiCl ₂	Ni, NiBr ₂	Ni, NiBr ₂	Ni, NiI ₂

† Der Gewichtsverlust kann mittels TG-Messungen nicht bestimmt werden, da die Probe plötzlich „aufschäumt“ und eine weitere Messung unmöglich macht.

‡ Der Endpunkt der Zersetzung ist nicht klar definiert (siehe Kapitel 7.6 im Anhang).

3 Ergebnisse & Diskussion

Spektroskopie, magnetische Messungen) die Gruppe der Nickelheterocubanverbindungen (**6** – **10**) in ihren Eigenschaften eindeutig von der Gruppe der Cobaltheterocubanverbindungen (**2** – **5**) abgegrenzt ist. So verläuft die Zersetzung von $\text{Ni}_4\text{I}_4(\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{OH})_4$ (**10**) analog zum thermischen Abbau des monoklinen (**6**) und tetragonalen $\text{Ni}_4\text{Cl}_4(\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{OH})_4$ (**7**) in einem einzigen Zersetzungsschritt, beim monoklinen (**8**) bzw. tetragonalen $\text{Ni}_4\text{Br}_4(\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{OH})_4$ (**9**) beginnt die Zersetzung zwar im gleichen Temperaturbereich, weist jedoch eine deutliche Zersetzungsstufe auf. Anders als bei $\text{Co}_4\text{Cl}_4(\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{OH})_4$ (**2** und **3**) kann das Zwischenprodukt nicht isoliert werden. Wie sich bei den Cobaltverbindungen der Übergang vom Chlorid- in **2** bzw. **3** zum Bromidanion in **4** bzw. **5** auf den Zersetzungsverlauf auswirkt, lässt sich nicht direkt vergleichen, da sich die thermische Zersetzung von $\text{Co}_4\text{Br}_4(\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{OH})_4$ (**4** und **5**) mittels DTA-TG-Messungen nicht verfolgen lässt. Allein der Beginn der Zersetzung, der im gleichen Temperaturbereich wie bei **2** liegt, kann noch bestimmt werden. Dann beginnt jedoch ein Zersetzungsprodukt zu sublimieren oder auszugasen, was zu einem „Aufschäumen“ der Probe führt. Dadurch wird der Aufliegedeckel des Messtiegels beiseite gedrückt, was als plötzlicher Gewichtsverlust registriert wird und jegliche Aussagekraft der weiteren Messung zunichte macht. Beobachten lässt sich dieser Vorgang, wenn man die Verbindungen im Schutzgasstrom in einem Schlenkgefäß erhitzt. Die plötzliche Volumenzunahme des Feststoffs, der sich dabei geradezu aufzublähen scheint, lässt sich auch durch vergleichsweise langsames Aufheizen und durch Verwendung kleinerer Probenmengen nicht unterdrücken.

Obwohl die Darstellung von Einkristallen des bei der Zersetzung von $\text{Co}_4\text{Cl}_4(\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{OH})_4$ (**2** und **3**) entstehenden violetten Zwischenprodukts bisher nicht gelingt, erlauben die zu diesem Zweck durchgeführten Versuche dennoch einen tieferen Einblick in das thermische Verhalten des Systems $\text{Co}_4\text{Cl}_4(\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{OH})_4$ -DEG. Ist ausreichend DEG vorhanden, ist die Zersetzung von $\text{Co}_4\text{Cl}_4(\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{OH})_4$ (**2**, **3**) zum violetten Zwischenprodukt reversibel. Das bedeutet, dass sich das isolierte violette Pulver bei etwa 180 °C (450 K) wieder in DEG auflösen lässt und beim Abkühlen tetragonales $\text{Co}_4\text{Cl}_4(\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{OH})_4$ (**3**) auskristallisiert. Wird das violette Zwischenprodukt dagegen lediglich mit so wenig DEG versetzt, dass es sich beim Erwärmen nicht vollständig auflösen kann, entsteht neben $\text{Co}_4\text{Cl}_4(\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{OH})_4$ (**3**) in geringer Menge eine weitere Verbindung: ein luft- und feuchtigkeitsempfindlicher blauer Feststoff (**13**), der in äußerst dünnen, bei Berührung leicht zerfallenden Plättchen auskristallisiert. Diese beobachtet man ebenfalls in geringer Menge als Nebenprodukt, wenn $\text{Co}_4\text{Cl}_4(\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{OH})_4$ (**2**, **3**) mit etwas DEG unter Schutzgas in

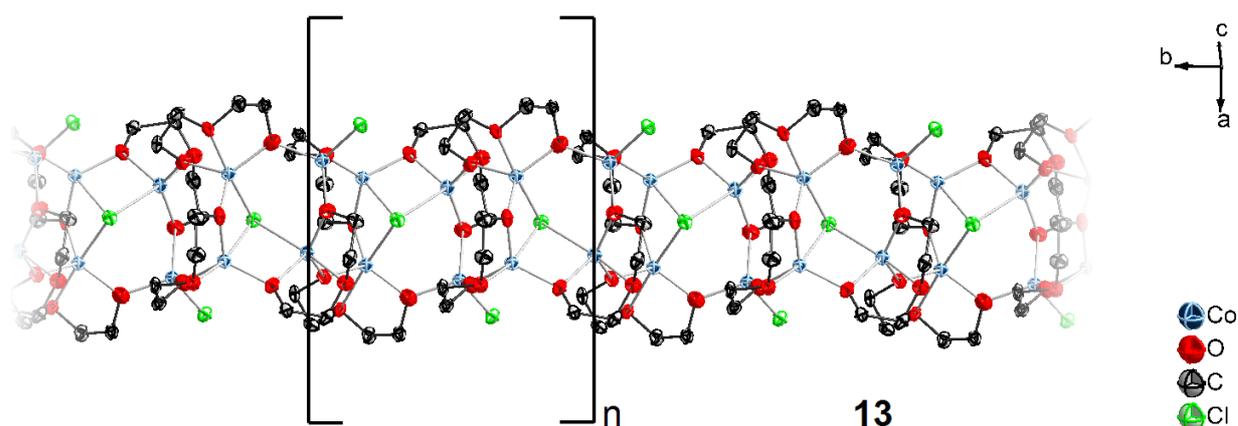


Abbildung 45: Ausschnitt aus der Kettenstruktur von **13** (Wiederholungseinheit in Klammern).

eine Glasampulle eingeschmolzen, auf 190 °C (460 K) erwärmt und schrittweise auf RT abgekühlt wird. Aufgrund der Form und Größe der Kristalle ist eine Strukturbestimmung mittels Einkristallstrukturanalyse schwierig. Bisherige Messungen liefern folgendes vorläufiges Strukturmodell: **13** besitzt keine Heterocubanstruktur mehr, sondern bildet unendliche Ketten von „ $\text{Co}_4\text{Cl}_2(\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{O})_3$ “ (Abbildung 45). Vier dieser Formeleinheiten bilden eine Elementarzelle, wenn man von einem monoklinen Kristallsystem und der Raumgruppe $P2_1/n$ ausgeht. Aufgrund der Ladungsneutralität sollten die vier Cobaltatome zweiwertig und die DEG-Moleküle vollständig deprotoniert vorliegen. Drei der Cobaltatome (hier: Co(1), Co(2), Co(3)) weisen eine trigonal-bipyramidale Koordination von jeweils vier Sauerstoffatomen und einem Chloratom (hier: Cl(1)) auf, das vierte Cobaltatom (hier: Co(4)) eine verzerrt-tetraedrische Koordination von jeweils drei Sauerstoffatomen und einem Chloratom (hier: Cl(2)). Die drei Sauerstoffatome jedes Diethylglycolatmoleküls koordinieren zunächst jeweils eines der Cobaltatome Co(1), Co(2) und Co(3). Verknüpft sind diese $\text{Co}(\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{O})$ -Einheiten untereinander über ein endständiges Sauerstoffatom eines benachbarten Diethylglycolatmoleküls, so dass sich zusammen mit Co(4) eine Art Ring bildet. Gegen die Ringmitte versetzt sitzt das Chloratom Cl(1), das Co(1), Co(2) und Co(3) koordiniert. An Co(4) bindet Cl(2), das außerhalb des Rings sitzt. Weitere kristallographische Daten finden sich im Anhang, Kapitel 7.1.8.

3.2.5 „Gemischte“ Heterocubane $(\text{Ni}_4\text{Cl}_{4x}\text{Br}_{4(1-x)}(\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{OH})_4)$

Tabelle 15 zeigt, dass sich die Ionenradien von Cl^- , Br^- und I^- deutlich unterscheiden. Die Differenz beträgt zwischen Cl^- und Br^- 15 pm, zwischen Br^- und I^- 24 pm. Dennoch weisen die Heterocubanbaueinheiten in den Verbindungen der allgemeinen Zusammensetzung

3 Ergebnisse & Diskussion

Tabelle 15: Ionenradien der Halogenatome Chlor, Brom und Iod.

	Chlor	Brom	Iod
Ionenradien r /pm von X^{-} [59]	167	182	206

$Ni_4X_4(OCH_2CH_2OCH_2CH_2OH)_4$ ($X = Cl, Br, I$) eine ausgeprägte strukturelle Ähnlichkeit auf. Daher liegt es nahe, wie in Kapitel 2.4.2 beschrieben, zu untersuchen, was passiert, wenn bei der Synthese von Heterocubanverbindungen zwei verschiedene Halogenide angeboten werden. Denkbar wäre in einem solchen Fall entweder die Bildung der bereits in den letzten Kapiteln beschriebenen „reinen“ Heterocubanverbindungen, evtl. in Form von Mischkristallen, oder von „gemischten“ Heterocubanverbindungen, die beide eingesetzten Halogenide enthalten. Getestet wurden die Halogenidkombinationen Chlorid/Bromid, Bromid/Iodid und Chlorid/Iodid, die entweder als Nickel(II)-halogenid und/oder Alkalimetallhalogenid eingesetzt werden können. Die Reaktionsbedingungen entsprechen prinzipiell denen bei der Synthese der Reinverbindungen (Kapitel 2.4.2.4 – 2.4.2.7). Als Produkt erhält man jeweils grüne Feststoffe. Ob eine weitere Untersuchung eines auf die beschriebene Weise synthetisierten Produkts überhaupt lohnt, lässt sich durch EDX-Untersuchungen klären. Dabei stellt sich heraus, dass Iodid nicht gemeinsam mit den anderen Halogeniden eingebaut wird, sondern dass es sich bei den erhaltenen Produkten je nach Reaktionstemperatur um die monoklinen oder tetragonalen Reinverbindungen $Ni_4Cl_4(OCH_2CH_2OCH_2CH_2OH)_4$ bzw. $Ni_4Br_4(OCH_2CH_2OCH_2CH_2OH)_4$ handelt. Selbst wenn die Synthesebedingungen wie für die Darstellung des reinen $Ni_4I_4(OCH_2CH_2OCH_2CH_2OH)_4$ gewählt werden, ist das Produkt laut EDX iodfrei. Dabei spielt eine Rolle, dass zum einen I^- deutlich größer

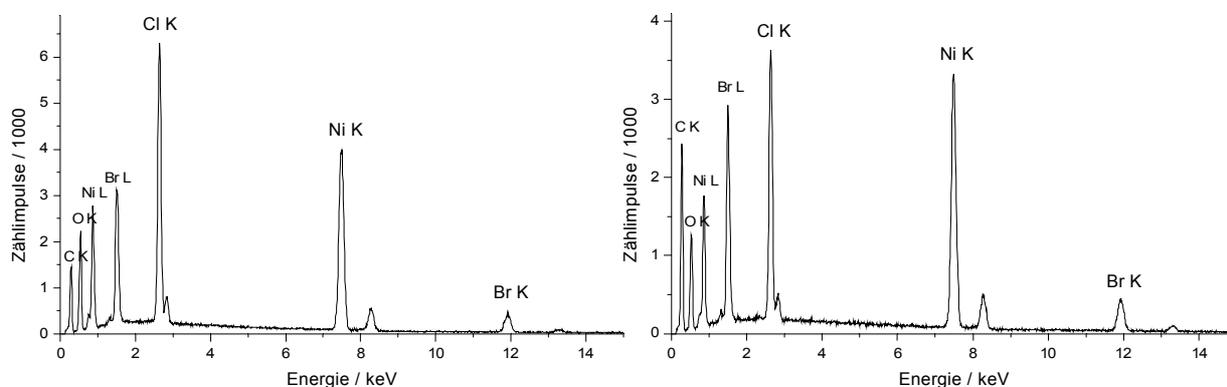


Abbildung 46: EDX-Spektren des monoklinen $Ni_4Cl_{2,7}Br_{1,3}(OCH_2CH_2OCH_2CH_2OH)_4$ (11, links) und des tetragonalen $Ni_4Cl_2Br_2(OCH_2CH_2OCH_2CH_2OH)_4$ (12, rechts).

als die anderen Halogenidionen ist und ein Einbau zu starken Verzerrungen führen würde, und dass zum anderen die Chlor- bzw. Bromverbindungen deutlich schneller ausfallen. Damit bleiben für weitere Untersuchungen nur die Versuche, die Chlorid und Bromid kombinieren. Hier zeigen EDX-Untersuchungen, dass in den Produkten sowohl Chlor als auch Brom enthalten sind (Abbildung 46). Bei der Synthese der im Folgenden beschriebenen monoklinen und tetragonalen Produkte beträgt das Ni : Cl : Br-Verhältnis der Edukte 1 : 1 : 2.

Um zu beweisen, dass es sich nicht nur um ein Gemisch der beiden Reinverbindungen $\text{Ni}_4\text{Cl}_4(\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{OH})_4$ bzw. $\text{Ni}_4\text{Br}_4(\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{OH})_4$ handelt, sondern tatsächlich

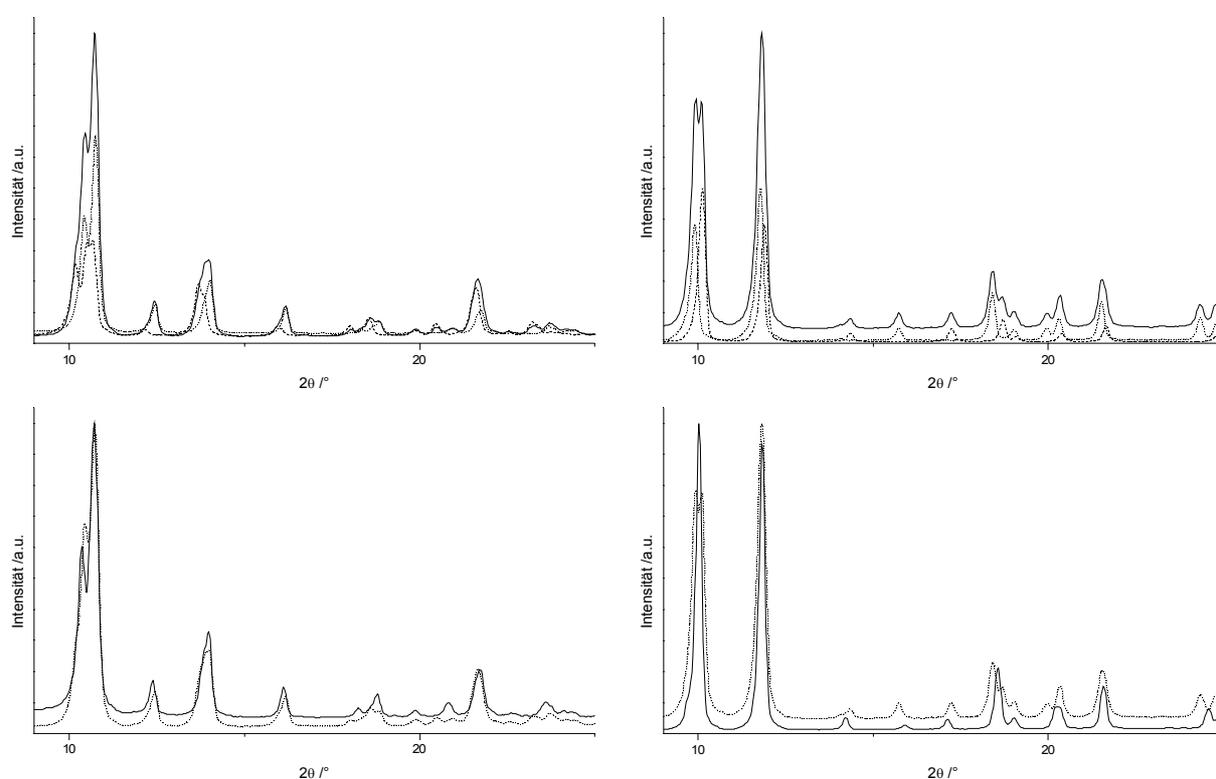


Abbildung 47: Vergleich der Pulverdiffraktogramme des monoklinen $\text{Ni}_4\text{Cl}_{2,7}\text{Br}_{1,3}(\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{OH})_4$ (**II**, unten links) bzw. des tetragonalen $\text{Ni}_4\text{Cl}_2\text{Br}_2(\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{OH})_4$ (**12**, unten rechts) mit den Diffraktogrammen eines 2:1-Gemisches von monoklinem $\text{Ni}_4\text{Cl}_4(\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{OH})_4$ (**6**) und monoklinem $\text{Ni}_4\text{Br}_4(\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{OH})_4$ (**8**) bzw. eines 1:1-Gemisches von tetragonalem $\text{Ni}_4\text{Cl}_4(\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{OH})_4$ (**7**) und tetragonalem $\text{Ni}_4\text{Br}_4(\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{OH})_4$ (**9**) (gepunktet). Darüber jeweils ein Diffraktogramm der Gemische, die mit den Diffraktogrammen der Reinverbindungen hinterlegt sind (gepunktet: **6** bzw. **7**, gestrichelt: **8** bzw. **9**).

3 Ergebnisse & Diskussion

Tabelle 16: Vergleich ausgewählter Daten aus den Einkristallstrukturbestimmungen.

	$\text{Ni}_4\text{Cl}_{4x}\text{Br}_{4(1-x)}(\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{OH})_4$					
	x = 1		x = 0,7	x = 0,5	x = 0	
Bezeichnung	6	7	11	12	8	9
Raumgruppe	C2/c	$\text{P}\bar{4}2_1\text{c}$	C2/c	$\text{P}\bar{4}2_1\text{c}$	C2/c	$\text{P}\bar{4}2_1\text{c}$
Kristallsystem	monoklin	tetragonal	monoklin	tetragonal	monoklin	tetragonal
Gitterparameter						
a /pm	2055	1228	2050	1228	2104	1254
b /pm	932		931		938	
c /pm	1727	927	1722	922	1759	928
β /°	125		125		125	
Zellvolumen / 10^6 pm ³	2706	1397	2700	1389	2847	1460
Formeleinheiten	4	2	4	2	4	2
Berechnete Dichte /g cm ⁻³	2,0	1,9	2,1	2,1	2,3	2,2
R1	0,041	0,025	0,031	0,045	0,057	0,055
R1 ($F_o^2 > 4\sigma(F_o^2)$)	0,035	0,024	0,026	0,039	0,041	0,041
wR2	0,101	0,064	0,065	0,082	0,101	0,087
Goof	1,212	1,249	1,043	1,067	1,035	1,038

Verbindungen der Zusammensetzung $\text{Ni}_4\text{Cl}_{4x}\text{Br}_{4(1-x)}(\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{OH})_4$ vorliegen, werden in Abbildung 47 die Pulverdiffraktogramme der erhaltenen Produkte mit den Pulverdiffraktogrammen von Gemischen entsprechender Zusammensetzung verglichen. Die geringen Unterschiede (z. B. Verschwinden der „Doppelpeaks“) reichen aus, die Produkte als Verbindungen zu identifizieren.

Röntgenographische Untersuchungen an Einkristallen zeichnen das bereits von den Reinverbindungen bekannte Bild: $\text{Ni}_4\text{Cl}_{4x}\text{Br}_{4(1-x)}(\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{OH})_4$ bildet die gleiche Heterocubanstruktur aus und existiert in einer monoklinen (**11**) und einer tetragonalen (**12**) Modifikation, die bei höheren Reaktionstemperaturen entsteht (Anhang, Kapitel 7.1.7). Die Positionen der Chlor- und Bromatome können nicht unterschieden werden, alles deutet auf eine statistische Verteilung der beiden Atomsorten hin. Werden bei der Strukturverfeinerung die Besetzungsfaktoren für die Chlor- und Bromatome freigegeben, beträgt das Verhältnis von Chlor zu Brom in der monoklinen Verbindung (**11**) 2 : 1, in der tetragonalen (**12**) dagegen 1 : 1. Quantitative EDX-Untersuchungen stützen diese Werte mit Ni-Cl-Br-Verhältnissen von 1 : 0,7 : 0,3 für **11** bzw.

Tabelle 17: Vergleich ausgewählter Bindungslängen (Mittelwerte sind in Klammern angegeben).

	$\text{Ni}_4\text{Cl}_{4x}\text{Br}_{4(1-x)}(\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{OH})_4$					
	x = 1		x = 0,7	x = 0,5	x = 0	
Bezeichnung	6	7	11	12	8	9
Ni–O (Würfel) /pm						
Ni(1)–O(1)	202	203	202	202	203	204
Ni(2/1*)–O(1)	205	204	202	202	204	204
	208	209	207	206	208	210
Ni(1)–O(4/1*)	203	204	202	202	204	204
	209	209	206	206	210	210
Ni(2/1*)–O(4/1*)	203	203	202	202	204	204
	(205)	(205)	(204)	(203)	(206)	(206)
Ni–O (Ether) /pm						
Ni(2/1*)–O(2)	214	215	214	214	215	216
Ni(1)–O(5/2*)	214	215	214	214	216	216
	(214)	(215)	(214)	(214)	(215)	(216)
Ni–O (Hydroxy) /pm						
Ni(2/1*)–O(3)	212	212	211	210	212	213
Ni(1)–O(6/3*)	213	212	210	210	213	213
	(212)	(212)	(211)	(210)	(212)	(213)
Ni–Cl /pm						
Ni(1)–Cl(1)	234	235	237	237		
Ni(2/1*)–Cl(2/1*)	235	235	232	237		
	(234)	(235)	(235)	(237)		
Ni–Br /pm						
Ni(1)–Br(1)			242	244	248	250
Ni(2/1*)–Br(2/1*)			245	244	250	250
			(244)	(244)	(249)	(250)

* Aufgrund der im Vergleich zu C2/c höheren Symmetrie der Heterocubanverbindungen in $\text{P}\bar{4}_2\text{c}$ gibt es nur halb so viele symmetrisch unabhängige Atome, so dass M(1) und M(2), X(1) und X(2), O(1) und O(4), usw. in $\text{P}\bar{4}_2\text{c}$ symmetrisch äquivalent sind.

3 Ergebnisse & Diskussion

1 : 0,5 : 0,4 für **12**. Daher werden im Folgenden die ungefähren Zusammensetzungen der beiden Verbindungen mit $\text{Ni}_4\text{Cl}_{2,7}\text{Br}_{1,3}(\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{OH})_4$ für die monokline (**11**) bzw. mit $\text{Ni}_4\text{Cl}_2\text{Br}_2(\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{OH})_4$ für die tetragonale (**12**) Modifikation angegeben. Die genauen Cl-Br-Verhältnisse müssen jedoch noch durch weitere Untersuchungen ermittelt werden. Legt man die bisher nur näherungsweise bestimmten Cl-Br-Verhältnisse zu Grunde, scheint im Vergleich zur Menge der eingesetzten Edukte bei beiden Verbindungen sehr viel mehr Chlorid als Bromid eingebaut zu werden.

Ein auf den ersten Blick erstaunliches Ergebnis findet sich in Tabelle 16: Das Zellvolumen ist

Tabelle 18: Vergleich ausgewählter Bindungswinkel (Mittelwerte sind in Klammern angegeben).

	$\text{Ni}_4\text{Cl}_{4x}\text{Br}_{4(1-x)}(\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{OH})_4$					
	x = 1		x = 0,7	x = 0,5	x = 0	
Bezeichnung	6	7	11	12	8	9
Ni–O–Ni (Würfel) /°						
Ni(1)–O(1)–Ni(2/1*)	97	97	97	97	97	98
	96	96	96	96	97	96
Ni(2/1*)–O(1)–Ni(2/1*)	101	101	101	101	100	101
Ni(1)–O(4/1*)–Ni(1)	100	101	100	101	100	101
Ni(2/1*)–O(4/1*)–Ni(1)	98	97	98	97	98	98
	95	96	96	96	96	96
	(98)	(98)	(98)	(98)	(98)	(98)
O–Ni–O (Würfel) /°						
O(1)–Ni(1)–O(4/1*)	83	83	83	83	83	83
	82	82	82	82	82	82
O(4/1*)–Ni(1)–O(4/1*)	80	79	80	79	80	79
O(1)–Ni(2/1*)–O(1)	79	79	79	79	80	79
O(4/1*)–Ni(2/1*)–O(1)	83	83	83	83	83	83
	82	82	82	82	81	82
	(82)	(81)	(81)	(81)	(81)	(81)

* Aufgrund der im Vergleich zu C2/c höheren Symmetrie der Heterocubanverbindungen in $\text{P4}_2\text{1c}$ gibt es nur halb so viele symmetrisch unabhängige Atome, so dass M(1) und M(2), X(1) und X(2), O(1) und O(4), usw. in $\text{P4}_2\text{1c}$ symmetrisch äquivalent sind.

sowohl für monoklines $\text{Ni}_4\text{Cl}_{2,7}\text{Br}_{1,3}(\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{OH})_4$ (**11**) als auch für tetragonales $\text{Ni}_4\text{Cl}_2\text{Br}_2(\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{OH})_4$ (**12**) geringfügig (< 1%) kleiner als bei $\text{Ni}_4\text{Cl}_4(\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{OH})_4$ (**6** bzw. **7**). Wenn es sich dabei nicht um ein Artefakt (z. B. aufgrund leicht unterschiedlicher Messtemperaturen während der Einkristallmessung) handelt, könnte man diesen Befund einer besseren Raumerfüllung aufgrund der unterschiedlichen Größe der Chlorid- und Bromidionen zuschreiben. Allerdings würde man in diesem Fall zunächst eine Überstruktur, also eine Ausordnung der Heterocubanmoleküle mit festgelegten Plätzen für die Chlor- und Bromatome im Kristall erwarten. Überstrukturreflexe konnten bislang jedoch nicht beobachtet werden, weshalb eine statistische Verteilung von Chlor- und Bromatomen angenommen wird. Dieser scheinbare Widerspruch lässt sich lösen, wenn man davon ausgeht, dass nicht alle Heterocubanmoleküle identisch sind, d. h. dass nicht alle Moleküle Chlor- und Bromatome in gleicher Anzahl bzw. an gleicher Position enthalten. Selbst wenn sich die Moleküle so anordnen, dass keine zwei großen Bromatome in unmittelbarer Nachbarschaft zu finden sind, wäre über den gesamten Kristall gemittelt – was man bei der Einkristallstrukturanalyse tut – nur eine statistische Verteilung der Chlor- und Bromatome zu beobachten.

Eine dem Zellvolumen entsprechende Tendenz ist auch bei den Nickel-Sauerstoff-Abständen zu beobachten, die bei **11** bzw. **12** geringfügig kleiner als bei **6** bzw. **7** sind (Tabelle 17). Die mittleren Nickel-Chlor-Abstände erscheinen etwas länger, die mittleren Nickel-Brom-Abstände dagegen

Tabelle 19: Position ausgewählter IR-Banden.

	$\text{Ni}_4\text{Cl}_{4x}\text{Br}_{4(1-x)}(\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{OH})_4$					
	x = 1		x = 0,7	x = 0,5	x = 0	
Bezeichnung	6	7	11	12	8	9
O–H-Streckschwingung / cm^{-1}	3161	3171	3168	3201 3168	3192	3197
C–H-Streckschwingung / cm^{-1}	2942 2881	2931 2891	2939 2881	2931 2890	2939 2881	2931 2889
C–H-Deformationsschwingung / cm^{-1}	1453 1322 1235	1455 1327 1245	1455 1321 1235	1455 1326 1244	1454 1320 1233	1455 1325 1243
C–O-Streckschwingung / cm^{-1}	1056 902	1054 903	1056 901	1053 902	1054 902	1051 904

3 Ergebnisse & Diskussion

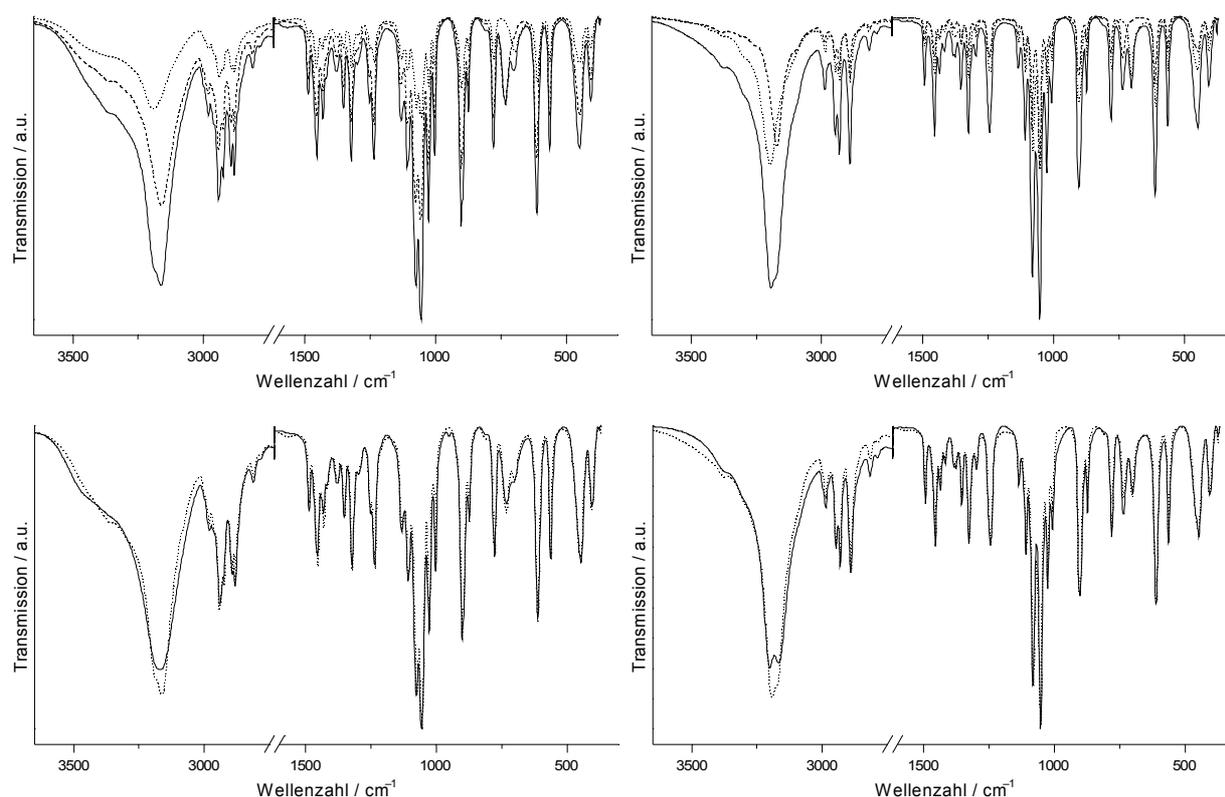


Abbildung 48: Vergleich der IR-Spektren des monoklinen $\text{Ni}_4\text{Cl}_{2,7}\text{Br}_{1,3}(\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{OH})_4$ (**11**, unten links) bzw. des tetragonalen $\text{Ni}_4\text{Cl}_2\text{Br}_2(\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{OH})_4$ (**12**, unten rechts) mit den IR-Spektren eines 2:1-Gemisches von monoklinem $\text{Ni}_4\text{Cl}_4(\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{OH})_4$ (**6**) und monoklinem $\text{Ni}_4\text{Br}_4(\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{OH})_4$ (**8**) bzw. eines 1:1-Gemisches von tetragonalem $\text{Ni}_4\text{Cl}_4(\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{OH})_4$ (**7**) und tetragonalem $\text{Ni}_4\text{Br}_4(\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{OH})_4$ (**9**) (gepunktet). Darüber jeweils ein Spektrum der Gemische, die mit den Spektren der Reinverbindungen hinterlegt sind (gestrichelt: **6** bzw. **7**, gepunktet: **8** bzw. **9**).

wieder etwas kürzer als in den Reinverbindungen. Eine Betrachtung der Winkel (Tabelle 18) zeigt, dass das Heterocubangerüst nicht stärker als bei den übrigen Heterocubanverbindungen verzerrt ist. Die Dichte liegt wie erwartet zwischen den Werten von $\text{Ni}_4\text{Cl}_4(\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{OH})_4$ (**6**, **7**) und $\text{Ni}_4\text{Br}_4(\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{OH})_4$ (**8**, **9**).

In Tabelle 19 sind Positionen ausgewählter IR-Banden von $\text{Ni}_4\text{Cl}_{4x}\text{Br}_{4(1-x)}(\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{OH})_4$ (**11**, **12**) im Vergleich mit den Reinverbindungen **6** – **9** zusammengestellt. Da sich die Molekülstrukturen der Verbindungen kaum unterscheiden, ergeben sich für die Positionen der CH-

Tabelle 20: Zusammenfassung von Absorptions- und Reflexionsmaxima im UV-Vis-Bereich.

	$\text{Ni}_4\text{Cl}_{4x}\text{Br}_{4(1-x)}(\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{OH})_4$					
	x = 1		x = 0,7	x = 0,5	x = 0	
Bezeichnung	6	7	11	12	8	9
Absorptionsmaxima /nm	249	251	249	250	262	250
(Reflexionsminima)	413	416	417	418	422	422
	690	690	693	691	701	697
Reflexionsmaxima /nm	348	346	346	348	349	348
	543	544	545	546	549	548
Farbeindruck (Pulver)	grün	grün	grün	grün	grün	grün

Streck- und Deformationsschwingungsbanden sowie der CO-Streckschwingungsbanden praktisch keine Unterschiede (Abbildung 48). Bei den OH-Streckschwingungen sind kleinere Abweichungen zu erkennen: Beim monoklinen $\text{Ni}_4\text{Cl}_{2,7}\text{Br}_{1,3}(\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{OH})_4$ (**11**) liegt diese Bande zwischen den Banden der monoklinen Reinverbindungen **6** und **8**, beim tetragonalen $\text{Ni}_4\text{Cl}_2\text{Br}_2(\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{OH})_4$ (**12**) spaltet die Bande dagegen auf.

Der grüne Farbton der Verbindungen **6** – **9**, **11** und **12** ähnelt sich so sehr, dass sich mit bloßem Auge die „gemischten“ Verbindungen **11** und **12** nicht von den Reinverbindungen **6** – **9** unterscheiden lassen. Dies spiegelt sich quantifiziert in den UV-Vis-Spektren wider, die alle – wie in Tabelle 20 und im Anhang, Kapitel 7.4 zu sehen – Absorptionsmaxima im gleichen Wellenlängenbereich aufweisen.

3.2.6 Übertragung auf weitere Systeme

Wie die letzten Kapitel zeigen, sind für die Übergangsmetalle $M = \text{Fe}, \text{Co}, \text{Ni}$ und die Halogene $X = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$ eine ganze Reihe von Heterocubanverbindungen der Zusammensetzung $M_4X_4(\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{OH})_4$ zugänglich. Vor diesem Hintergrund erscheint es nahe liegend, das Synthesekonzept auf weitere Übergangsmetalle (mit z. B. interessanten magnetischen Eigenschaften) auszuweiten oder auf ähnliche Ligandsysteme zu übertragen. Welche unter Umständen zunächst nicht offensichtlichen Einschränkungen es dabei zu beachten gilt, soll im Folgenden gezeigt werden.

Um überhaupt in die Heterocubanstruktur eingebaut werden zu können, sollte ein Metallatom

3 Ergebnisse & Diskussion

Tabelle 21: Zusammenstellung von Elektronenkonfiguration, Ionenradien und Normalpotentialen der Übergangsmetalle Mangan, Eisen, Cobalt, Nickel, Kupfer, Palladium und Platin.

	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Pd	Pt
Elektronenkonfiguration d^n von M^{2+}	d^5	d^6	d^7	d^8	d^9	d^8	d^8
Ionenradien r /pm von M^{2+} für KZ = 6 ^[59]	81 (ls) 97 (hs)	75 (ls) 92 (hs)	79 (ls) 89 (hs)	83	87	100	94
Normalpotentiale E_0 /V ^[59] für die Redoxsysteme							
M/M^{2+} (E_0^{sauer})	-1,18	-0,44	-0,28	-0,26	+0,34	+0,92	+1,19
(E_0^{basisch})	-1,55	-0,88	-0,73	-0,72	-0,22	+0,90	—
M^+/M^{2+} (E_0^{sauer})	—	—	—	—	+0,16	—	—
(E_0^{basisch})	—	—	—	—	-0,08	—	—
M^{2+}/M^{3+} (E_0^{sauer})	+1,51	+0,77	+1,81	—	+1,8	—	—
(E_0^{basisch})	-0,25	-0,69	+0,17	—	—	—	—
M^{2+}/M^{4+} (E_0^{sauer})	+1,23	—	—	+1,68	—	+1,19	+0,84
(E_0^{basisch})	-0,05	—	—	+0,49	—	+1,47	—

sowohl in Bezug auf Größe als auch Ladung mit den Übergangsmetallatomen Eisen, Cobalt und Nickel (Ladung: +2, Radius (high spin): 83 – 92 pm) vergleichbar sein. In Tabelle 21 sind Übergangsmetalle aufgeführt, die im PSE diesen drei Elementen benachbart sind, also entweder der gleichen Periode oder der gleichen Gruppe angehören, und zudem stabile Verbindungen in der Oxidationsstufe +II bilden. Die Größe der zweiwertigen Ionen von Kupfer und Platin liegt im erforderlichen Größenbereich, Mangan- und Palladiumionen sind etwas größer. Eine oktaedrische Koordination ist für alle hier erwähnten zweiwertigen Ionen bekannt. Allerdings bilden Platin und Palladium in der Oxidationsstufe +II in erster Linie quadratisch-planare Komplexe, was einen Einbau dieser Ionen in die Heterocubanstruktur unwahrscheinlich macht.

Geht man nach diesen Vorüberlegungen zur praktischen Durchführung über, erkennt man schnell, was bei dieser vereinfachten

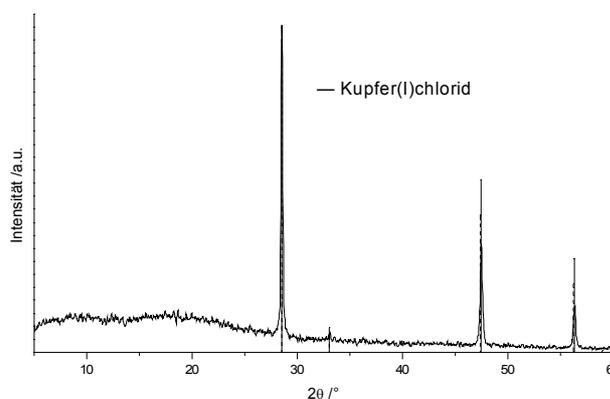


Abbildung 49: Pulverdiffraktogramm von Kupfer(I)-chlorid.

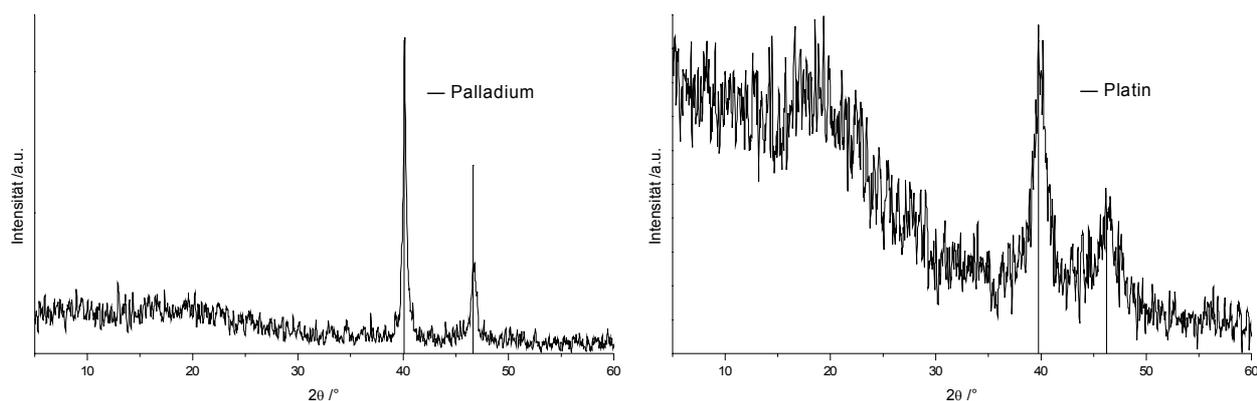


Abbildung 50: Pulverdiffraktogramme von Palladium (links) und Platin (rechts).

Betrachtungsweise übersehen wird: mögliche Redoxreaktionen in DEG. Ausgehend von Kupfer(II)-chlorid Dihydrat tritt in DEG eine Reduktion zu Kupfer(I)-chlorid ein (Abbildung 49), Platin(II)-chlorid und Palladium(II)-bromid werden zum elementaren Metall reduziert (Abbildung 50) – beides ist angesichts der Normalpotentiale (Tabelle 21) zu erwarten. Eine Mn^{II} -Verbindung, wie Mangan(II)-chlorid Tetrahydrat, kann dagegen in basischer Lösung analog zu Eisen oxidiert werden. Ein niedrigerer pH-Wert würde zwar die Oxidation, aber auch die für die Bildung der Heterocubanverbindungen erforderliche Deprotonierung des Diethylenglycols verhindern.

Der Einbau von Erdalkaliionen wie Mg^{2+} und Ca^{2+} wurde nicht verfolgt, da keine optisch oder magnetisch interessanten Eigenschaften zu erwarten sind.

Sucht man als Alternative zu DEG strukturähnliche Liganden, die ebenfalls drei Sauerstoffatome als Koordinationsstellen zur Verfügung stellen können, bieten sich Diethylenglycolmonoalkylether an, da diese wie DEG deprotoniert werden können. Das terminale Sauerstoffatom sollte sich in das Heterocubangerüst einbauen lassen. Aufgrund des größeren sterischen Anspruchs und der geringeren Polarität des Alkylrests im Vergleich zum Hydroxylrest von DEG wären veränderte intermolekulare Wechselwirkungen zu vermuten. Führt man entsprechende Syntheseveruche mit Cobalt(II)-chlorid Hexahydrat und Lithiumhydroxid Monohydrat in Diethylenglycolmonobutylether durch, beobachtet man anstelle der Bildung einer Heterocubanverbindung Konkurrenzreaktionen. Wie Abbildung 51 zeigt, wird zum einen das Lösemittel zersetzt, so dass man kristallines Cobalt(II)-formiat Dihydrat erhält, zum anderen lassen sich durch Zentrifugieren $Co_2(OH)_3Cl$ -Partikel abtrennen. Weitere Versuche müssen zeigen, ob wasserfreies Arbeiten (z. B. durch Deprotonierung mit Lithium) eine Zersetzung des Lösemittels verhindert, und so Zugang zu weiteren Heterocubanverbindungen ermöglicht.

3 Ergebnisse & Diskussion

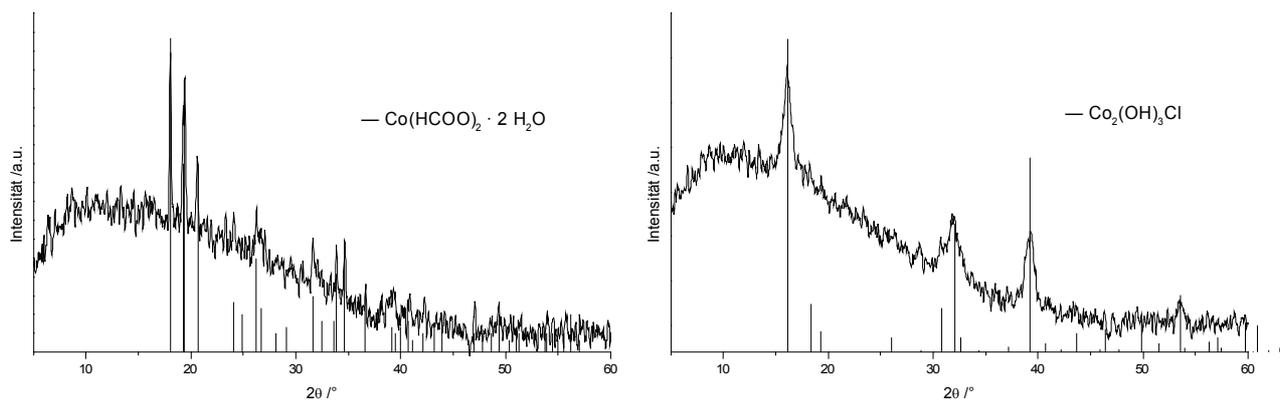


Abbildung 51: Pulverdiffraktogramme von Cobalt(II)-formiat Dihydrat (links) und Dicobalt(II)-trihydroxychlorid (rechts).

4 Zusammenfassung & Ausblick

Mit der Darstellung mesoskaliger Bismutpartikel auf der einen Seite und heterocubanartiger Verbindungen (**1 – 12**) mit M_4O_4 -Baueinheiten durch polyolvermittelte Synthese auf der anderen Seite werden in der vorliegenden Arbeit zwei Aspekte der Verwendung von Polyolen wie Diethylenglycol (DEG) oder Glycerin in der Synthese von Festkörpern näher beleuchtet. Beide Aspekte lassen sich in Zusammenhang bringen, wenn man die Heterocubanverbindungen als Beispiel für ein Zwischenprodukt der polyolvermittelten Synthese auf dem Weg zu elementaren Metallpartikeln auffasst. Vorgestellt werden außerdem anhand mesoskaliger Bismutpartikel als Modellsystem neuartige thermische *in situ* Untersuchungen des Schmelz- und Sinterverhaltens im Rasterelektronenmikroskop (SEM).

Bei der hier vorgestellten Darstellung von Heterocubanverbindungen der allgemeinen Zusammensetzung $M_4X_4(OCH_2CH_2OCH_2CH_2OH)_4$ (**1 – 10**, $M = Fe, Co, Ni$, $X = Cl, Br, I$) und $Ni_4Cl_{4x}Br_{4(1-x)}(OCH_2CH_2OCH_2CH_2OH)_4$ (**11 – 12**, $x = 0,5, 0,7$) ist DEG sowohl Lösemittel als auch Ligand. Mittels Röntgenbeugung an Einkristallen konnte die Struktur dieser Verbindungen bestimmt werden und durch Pulverdiffraktometrie und schwingungsspektroskopische Untersuchungen weiter abgesichert werden (Kapitel 3.2.1). Die Verbindungen bestehen aus Molekülen mit einem heterocubanartigen M_4O_4 -Kern und einer DEG-Ligandenhülle, wobei die deprotonierten terminalen Sauerstoffatome der vier Diethylenglycolatmoleküle μ_3 -verbrückend die „Würfecken“ bilden. Da die Moleküle weder über DEG noch Wasserstoffbrückenbindungen miteinander verknüpft sind, können sie als isolierte Packungsteilchen betrachtet werden. Je nach Reaktionstemperatur unterscheidet sich im Kristall die relative Anordnung der Moleküle zueinander, so dass die Verbindungen in zwei Modifikationen, nämlich monoklin mit $C2/c$ (**2, 4, 6, 8**) oder tetragonal mit $P\bar{4}2_1c$ (**1, 3, 5, 7, 9, 10**), vorkommen. Bis auf $Fe_4Cl_4(OCH_2CH_2OCH_2CH_2OH)_4$ (**1**, $P\bar{4}2_1c$) und $Ni_4I_4(OCH_2CH_2OCH_2CH_2OH)_4$ (**10**, $P\bar{4}2_1c$) gelang es, alle Verbindungen phasenrein in beiden Modifikationen zu erhalten (Kapitel 3.2.2). Umkristallisierungsversuche legen nahe, dass es sich bei der tetragonalen Modifikation um das thermodynamisch stabilere Produkt handelt.

Bemerkenswert ist, dass alle hier vorgestellten Heterocubanverbindungen strukturell eine enge Verwandtschaft aufweisen. An ihnen lässt sich daher gut verfolgen, wie sich der Einbau unterschiedlicher Übergangsmetall- und Halogenatome auf die Eigenschaften auswirkt. Wie UV-Vis- und magnetische Messungen zeigen, ist für die optischen und magnetischen Eigenschaften die

4 Zusammenfassung & Ausblick

Art des im Heterocubangerüst eingebauten Übergangsmetalls entscheidend (Kapitel 3.2.3). Als Folge der voneinander abweichenden Elektronenkonfiguration unterscheidet sich nicht nur die Farbe der Cobalt- (**2 – 5**) und Nickelverbindungen (**6 – 12**) deutlich voneinander, sondern auch das magnetische Verhalten beim Abkühlen. Sind bei RT noch alle Verbindungen paramagnetisch, werden die Cobaltverbindungen bei tiefen Temperaturen antiferromagnetisch, während die Nickelverbindungen zunächst ferromagnetische Kopplung und erst bei noch tieferen Temperaturen aufgrund zusätzlicher intermolekularer Wechselwirkungen antiferromagnetisches Verhalten zeigen. Bei den Nickelverbindungen kann das magnetische Verhalten zudem analytisch beschrieben und nachvollzogen werden. Unterschiedliche Halogenatome beeinflussen diese Eigenschaften dagegen kaum.

Gemeinsam ist den Verbindungen, dass der thermische Abbau unter Bildung von elementaren Metallen und Metallhalogeniden abläuft (Kapitel 3.2.4). Im Fall von $\text{Co}_4\text{Cl}_4(\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{OH})_4$ (**2**, **3**) kann ein Zwischenprodukt isoliert werden, dessen noch ausstehende strukturelle Charakterisierung der Schlüssel zur weiteren Aufklärung des thermischen Abbauprozesses bei den Heterocubanverbindungen sein könnte. Im $\text{Co}_4\text{Cl}_4(\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{OH})_4$ -DEG-System existiert außerdem eine Verbindung (**13**), die mit ihren unendlichen „ $\text{Co}_4\text{Cl}_2(\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{O})_3$ “-Ketten zeigt, dass ausgehend von Heterocubanverbindungen prinzipiell der Aufbau von Netzwerken möglich sein könnte. Weiter untersucht werden muss auch, ob eine Erweiterung des Synthesekonzeptes auf weitere Übergangsmetalle und DEG-ähnliche Liganden möglich ist (Kapitel 3.2.6).

Durch thermische Untersuchungen konnte gezeigt werden, dass man die Heterocubanverbindungen tatsächlich als ein Intermediat auf dem Weg zum elementaren Metall betrachten kann. Da die Reduktion zum Metall bei relativ moderaten Temperaturen stattfindet, könnten Beschichtungen mit diesen Verbindungen eine Möglichkeit sein, auch temperaturempfindlichere Unterlagen durch mäßiges Erwärmen mit dünnen Metallschichten zu versehen.

Durch Verwendung eines Mikrowellenofens zum schnelleren Aufheizen erfährt die klassische Polyolmethode bei der Synthese der hier vorgestellten Bismutpartikel eine Erweiterung. Das Polyol, in diesem Fall Glycerin, erfüllt die folgenden Aufgaben: Es ist Löse- und Reduktionsmittel und begrenzt durch Stabilisierung der Oberfläche das Größenwachstum. So erhält man Pulver von mesoskaligen sphärischen Bismutpartikeln mit relativ enger Größenverteilung, die sich sowohl in polaren wie auch unpolaren Lösemitteln wieder resuspendieren lassen (Kapitel 3.1.1). Eine Größenbestimmung der Partikel erfolgte mit DLS und durch Ausmessen von SEM-Aufnahmen,

eine Identifizierung des Materials durch Pulverdiffraktometrie. Da auf den Zusatz von Basen oder Stabilisatoren verzichtet wird, ist die Durchführung der mikrowellenunterstützten Synthese von monodispersen Bismutpartikeln besonders einfach. Eine Oxidation der Bismutpartikel zu β -Bismut(III)-oxid ist möglich, ohne dass sich die Morphologie der Partikel stark ändert (Kapitel 3.1.3).

Erstmals im SEM durchgeführte *in situ* Heizversuche an Bismutpartikeln mit mittleren Durchmessern von 200 bis 250 nm, die auf Aluminiumfolie aufgebracht wurden, zeigen Unerwartetes (Kapitel 3.1.2): Bismutpartikel, die vom Elektronenstrahl abgerastert wurden, schmelzen nicht wie das als Referenz eingebrachte Bulkmaterial bei etwa 260 °C (530 K) auf, sondern erscheinen noch bei 500 °C (770 K) fest. Nicht abgerasterte Partikel in der Umgebung schmelzen dagegen auf. Die Hypothese, dass organisches Material (z. B. Reste des Lösemittels) auf der Oberfläche der Partikel im Elektronenstrahl zersetzt wird und als amorphe Kohlenstoffschicht die Partikel am Zusammenschmelzen und -sintern hindert, lässt sich erhärten, da eine durch Sputtern auf die komplette Probe aufgebrachte Kohlenstoffschicht ein sichtbares Aufschmelzen oder Sintern aller Partikel ebenfalls unterbindet. Interessant wäre hier, ob sich ein solches Verhalten auch bei mesoskaligen Partikeln weiterer niedrigschmelzender Metalle, wie zum Beispiel Indium, Blei oder Zinn, beobachten lässt.

Anhand von Bismutpartikeln als Modellsystem gelang es erstmals zu demonstrieren, dass sich Sinter- und Schmelzvorgänge prinzipiell durch thermische *in situ* Untersuchungen im SEM verfolgen lassen. Bislang sind die Experimente jedoch noch auf einen Temperaturbereich bis 500 °C (770 K) und niedrigschmelzende Metalle beschränkt. Technische Weiterentwicklungen sollten in Zukunft jedoch auch Untersuchungen von z. B. katalytisch aktiven Oxiden wie TiO_2 -Partikeln bei höheren Temperaturen ermöglichen. Sollte sich dabei herausstellen, dass eine sich im Elektronenstrahl zersetzende organische Schicht auf der Partikeloberfläche bzw. eine Kohlenstoffbeschichtung Sinter- oder Schmelzvorgänge zuverlässig unterbindet – ohne dabei die katalytische Aktivität wesentlich zu verringern – wäre dies eine äußerst wichtige Erkenntnis im Hinblick auf Bemühungen, die Temperaturstabilität von nano- und mesoskaligen Katalysatoren zu erhöhen.

5 Abkürzungsverzeichnis

ATR	abgeschwächte Totalreflexion
BSE	back scattered electrons, Rückstreuelektronen
c	concentration, Konzentration
DEG	Diethylenglycol
DLS	dynamische Lichtstreuung
DSC	differential scanning calorimetry, dynamische Differenzkalorimetrie
DTA	Differenzthermoanalyse
e	Elementarladung, Ladung eines Elektrons
E	Energie
e ⁻	Elektron
E ₀	Standardpotential
EDS	energiedispersive Röntgenspektroskopie
EDX	energy dispersive X-ray spectroscopy, energiedispersive Röntgenspektroskopie
EG	Ethylenglycol
E _{kin}	kinetische Energie
E _{vib}	vibronische Energie, Schwingungsenergie
FEG	field emission gun, Feldemissionskathode
FEK	Feldemissionskathode
FT	Fouriertransformation
Goof	goodness of fit, Anpassungsgüte, Gütefaktor
h	Plancksches Wirkungsquantum
HT	Hochtemperatur
HPD	holographic peak deconvolution, Peakentfaltung

ICDD	International Centre for Diffraction Data
IR	infrarot
IP	image plate, Bildplatte
KZ	Koordinationszahl
λ	Wellenlänge
mkl	monoklin
ν	Frequenz
$\tilde{\nu}$	Wellenzahl
p	Impuls
PCS	Photonenkorrelationsspektroskopie
PDI	Polydispersitätsindex
PSE	Periodensystem der Elemente
PSD	position sensitive detector, ortsempfindlicher Detektor
QELS	quasi-elastische Lichtstreuung
SE	Sekundärelektronen
SEM	scanning electron microscopy, Rasterelektronenmikroskopie
SMM	single molecule magnet, Einzelmolekülmagnet
SQUID	superconducting quantum interference device
SUTW	super ultra thin window
T	Temperatur
TEM	Transmissionselektronenmikroskopie
TG	Thermogravimetrie
ttg	tetragonal
U	Spannung
UV	ultraviolett

5 Abkürzungsverzeichnis

Vis	sichtbares Licht
WD	working distance, Arbeitsabstand
WDS	wellenlängendispersive Röntgenspektroskopie
WDX	wavelength dispersive X-ray spectroscopy, wellenlängendispersive Röntgenspektroskopie
XRD	X-ray diffraction, Röntgenbeugung
ZAF	Ordnungszahl-, Absorptions- und Fluoreszenzkorrektur
Z	Ordnungszahl

6 Literaturverzeichnis

- [1] G. Hodes, *Adv. Mater.* **2007**, *19*(5), 639-655.
- [2] M. Antonietti, G. Ozin, *Chem. Eur. J.* **2004**, *10*(1), 28-41.
- [3] A. P. Alivisatos, *Science* **1996**, *271*(5251), 933-937.
- [4] X. Xu, G. Friedman, K. D. Humfeld, S. A. Majetich, S. A. Asher, *Adv. Mater.* **2001**, *13*(22), 1681-1684.
- [5] W. Feitknecht, A. Durtschi, *Helv. chim. acta* **1964**, *47*(1), 174-181.
- [6] D. Astruc, F. Lu, J. R. Aranzaes, *Angew. Chem.* **2005**, *117*(48), 8062-8083.
- [7] H. Jacobsen, *Angew. Chem.* **2004**, *116*(15), 1948-1950.
- [8] C. Brinkmeier, F. Opferkuch, U. Tuttlies, V. Schmeißer, J. Bernnat, G. Eigenberger, *Chem. Ing. Tech.* **2005**, *77*, 1333-1355.
- [9] G. A. Somorjai, F. Tao, J. Y. Park, *Topics Catal.* **2008**, *47*(1-2), 1-14.
- [10] J. P. Wilcoxon, B. L. Abrams, *Chem. Soc. Rev.* **2006**, *35*(11), 1162-1194.
- [11] L. M. Liz-Marzan, P. V. Kamat, „*Nanoscale Materials*“, Kluwer Academic Publishers, **2003**.
- [12] Y. Xia, B. Gates, Y. Yin, Y. Lu, *Adv. Mater.* **2000**, *12*(10), 693-713.
- [13] B. O'Regan, M. Graetzel, *Nature* **1991**, *353*, 737-740.
- [14] A. Hagfeldt, M. Graetzel, *Chem. Rev.* **1995**, *95*(1), 49-68.
- [15] H. Bönemann, R. M. Richards, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2001**, *2001*(10), 2455-2480.
- [16] L. Carette, K. A. Friedrich, U. Stimming, *ChemPhysChem* **2000**, *1*(4), 162-193.
- [17] Y.-G. Guo, J.-S. Hu, L.-J. Wan, *Adv. Mater.* **2008**, *20*(15), 2878-2887.
- [18] M. Armand, J.-M. Tarascon, *Nature* **2008**, *451*(7179), 652-657.
- [19] A. Cabot, J. Arbiol, J. R. Morante, U. Weimar, N. Bârsan, W. Göpel, *Sens. Actuators B* **2000**, *70*, 87-100.
- [20] K. Riehemann, S. W. Schneider, T. A. Luger, B. Godin, M. Ferrari, H. Fuchs, *Angew. Chem.* **2009**, *121*(5), 886-913.
- [21] R. Anselmann, *J. Nanoparticle Res.* **2001**, *3*(4), 329-336.
- [22] L. C. Grabow, M. Mavrikakis, *Angew. Chem.* **2008**, *120*, 7500-7502.
- [23] M. Haruta, T. Kobayashi, H. Sano, N. Yamada, *Chem. Lett.* **1987**, *16*(2), 405-408.
- [24] E. Hutter, J. H. Fendler, *Adv. Mater.* **2004**, *16*(19), 1685-1706.
- [25] S. Link, *J. Phys. Chem. B* **1999**, *103*, 4212-4217.
- [26] L. M. Liz-Marzán, *Materials Today* **2004**, *7*(2), 26-31.

6 Literaturverzeichnis

- [27] P. Mulvaney, *MRS Bulletin* **2001**, 26(12), 1009-1014.
- [28] M. A. El-Sayed, *Accounts of Chemical Research* **2000**, 34(4), 257-264.
- [29] M. S. Dresselhaus, Y. M. Lin, O. Rabin, A. Jorio, A. G. Souza Filho, M. A. Pimenta, R. Saito, G. G. Samsonidze, G. Dresselhaus, *Materials Science and Engineering C* **2003**, 23, 129-140.
- [30] F. Fievet, J. P. Lagier, M. Figlarz, *MRS Bull.* **1989**, 14, 29-34.
- [31] L. K. Kurihara, G. M. Chow, P. E. Schoen, *Nanostructured Materials* **1995**, 5(6), 607-613.
- [32] P. Toneguzzo, G. Viau, O. Acher, F. Guillet, E. Bruneton, F. Fievet-Vincent, F. Fievet, *J. Mater. Sci.* **2000**, 35(15), 3767-3784.
- [33] V. K. LaMer, R. H. Dinegar, *J. Am. Chem. Soc.* **1950**, 72(11), 4847-4854.
- [34] C. Ducamp-Sanguesa, R. Herrera-Urbina, M. Figlarz, *J. Solid State Chem.* **1992**, 100, 272-280.
- [35] S. Sun, C. B. Murray, D. Weller, L. Folks, A. Moser, *Science* **2000**, 287(5460), 1989-1992.
- [36] Y. Sun, Y. Xia, *Science* **2002**, 298, 2176-2179.
- [37] S. H. Im, Y. T. Lee, B. Wiley, Y. Xia, *Angew. Chem.* **2005**, 117, 2192-2195.
- [38] U. Jeong, Y. Wang, M. Ibisate, Y. Xia, *Adv. Funct. Mat.* **2005**, 15(12), 1907-1921.
- [39] Y. Wang, L. Cai, Y. Xia, *Adv. Mater.* **2005**, 17(4), 473-477.
- [40] S. Komarneni, D. Li, B. Newalkar, H. Katsuki, A. S. Bhalla, *Langmuir* **2002**, 18, 5959-5962.
- [41] T. Tuval, A. Gedanken, *Nanotechnol.* **2007**, 18(25), 255601.
- [42] E. Hammarberg, C. Feldmann, *Chem. Mater.* **2009**, 21(5), 771-774.
- [43] D. Jézéquel, J. Guenot, N. Jouini, F. Fiévet, *J. Mater. Res.* **1995**, 10(1), 77-83.
- [44] C. Feldmann, H.-O. Jungk, *Angew. Chem.* **2001**, 113(2), 372-374.
- [45] C. Feldmann, *Adv. Funct. Mater.* **2003**, 13(2), 101-107.
- [46] C. Feldmann, C. Metzmacher, *J. Mat. Chem.* **2001**, 11(10), 2603-2606.
- [47] R. Kerner, O. Palchik, A. Gedanken, *Chem. Mater.* **2001**, 13(4), 1413-1419.
- [48] R. Harpeness, O. Palchik, A. Gedanken, V. Palchik, S. Amiel, M. A. Slifkin, A. M. Weiss, *Chem. Mater.* **2002**, 14(5), 2094-2104.
- [49] S. Eiden-Assmann, G. Maret, *Mater. Res. Bull.* **2004**, 39(1), 21-24.
- [50] C. Feldmann, M. Roming, K. Trampert, *Small* **2006**, 2(11), 1248-1250.
- [51] T. Oldag, H.-L. Keller, *Z. Kristallogr.* **2005**, 220, 152-157.
- [52] T. Oldag, H.-L. Keller, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2003**, 630, 33-34.
- [53] K. Goubitz, P. Čapková, K. Melánová, Wim Mollema, H. Schenk, *Acta Cryst.* **2001**, B57, 178-183.

- [54] T. Oldag, H.-L. Keller, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2006**, 632, 1267-1272.
- [55] C. Feldmann, *J. Solid State Chem.* **2003**, 172, 53-58.
- [56] H.-D. Dörfler, „*Grenzflächen und kolloid-disperse Systeme: Physik und Chemie*“, Springer, Berlin Heidelberg, **2002**.
- [57] „*Handbuch für die Rasterelektronenmikroskope SUPRA(VP) und ULTRA*“, Carl Zeiss SMT, Oberkochen, **2004**.
- [58] L. Reimer, „*Scanning electron microscopy: physics of image formation and microanalysis*“, Springer, Berlin Heidelberg, **1998**.
- [59] A. F. Hollemann, E. Wiberg, N. Wiberg, „*Lehrbuch der anorganischen Chemie*“, de Gruyter, Berlin New York, **2007**.
- [60] S. Diewald, C. Feldmann, *Nanotechnol.* **2009**, 20(12), 125704.
- [61] C. Gerthsen, „*Gerthsen Physik*“, Springer, Berlin Heidelberg New York, **2006**.
- [62] P. A. Tipler, „*Physik*“, Spektrum Akademischer Verlag GmbH, Heidelberg Berlin, **2000**.
- [63] R. S. Berry, S. A. Rice, J. Ross, „*Physical Chemistry*“, Oxford University Press, New York Oxford, **2000**.
- [64] Genesis, Version 4.52, EDAX, Inc., Mahwah, USA, **2004**.
- [65] W. Massa, „*Kristallstrukturbestimmung*“, Teubner, Stuttgart/Leipzig/Wiesbaden, **2002**.
- [66] W. Borchardt-Ott, „*Kristallographie*“, Springer, Berlin Heidelberg, **2008**.
- [67] D. Schwarzenbach, „*Kristallographie*“, Springer Berlin Heidelberg, **2001**.
- [68] J. I. Langford, A. J. C. Wilson, *J. Appl. Cryst.* **1978**, 11(2), 102-113.
- [69] P. J. Brown, A. G. Fox, E. N. Maslen, M. A. O'Keefe, B. T. M. Willis, „*Part 6.1: Intensity of diffracted intensities*“, p. 554-595, in E. Prince (Herausgeber), „*International Tables for Crystallography. Vol. C: Mathematical, Physical and Chemical Tables*“, 3rd edition, Springer Netherlands, **2004**.
- [70] G. M. Sheldrick, *Acta Cryst. A* **2008**, 64, 112-122.
- [71] M. C. Burla, R. Caliandro, M. Camalli, B. Carrozzini, G. L. Casciarano, L. De Caro, C. Giacovazzo, G. Polidori, R. Spagna, *J. Appl. Cryst.* **2005**, 38, 381-388.
- [72] SHELXTL, Version 5.1, Bruker AXS, Karlsruhe, **1998**.
- [73] SHELXS-97, G. M. Sheldrick, Universität Göttingen, Göttingen, **1997**.
- [74] SHELXL-97, G. M. Sheldrick, Universität Göttingen, Göttingen, **1997**.
- [75] enCIFer, Version 1.3, The Cambridge Crystallographic Data Centre (CCDC), Cambridge, UK, **2008**.

6 Literaturverzeichnis

- [76] F. H. Allen, O. Johnson, G. P. Shields, B. R. Smith, M. Towler, *J. Applied Cryst.* **2004**, 37(2), 335-338.
- [77] DIAMOND, Version 3.1e, Crystal Impact GbR, Bonn, **2007**.
- [78] WinXPow, Version 1.2, STOE & Cie GmbH, Darmstadt, **2001**.
- [79] J. I. Langford, D. Louër, *Rep. Prog. Phys.* **1996**, 59, 131-234.
- [80] H. Krischner, B. Koppelhuber-Bitschnau, „*Röntgenstrukturanalyse und Rietveldmethode: eine Einführung*“, Vieweg, Braunschweig Wiesbaden, **1994**.
- [81] R. Allmann, A. Kern, „*Röntgenpulverdiffraktometrie: rechnergestützte Auswertung, Phasenanalyse und Strukturbestimmung*“, Springer, Berlin Heidelberg, **2003**.
- [82] P. Scherrer, *Nachr. K. Ges. Wiss. Göttingen Math. Phys. Kl.* **1918**, ?, 98-100.
- [83] D. Louër, M. Louër, *J. Appl. Cryst.* **1972**, 5(4), 271-275.
- [84] J. W. Visser, *J. Appl. Cryst.* **1969**, 2(3), 89-95.
- [85] P.-E. Werner, *Z. Kristallogr.* **1964**, 120, 375-387.
- [86] P.-E. Werner, L. Eriksson, M. Westdahl, *J. Appl. Cryst.* **1985**, 18(5), 367-370.
- [87] H. M. Rietveld, *Acta Cryst.* **1967**, 22(1), 151-152.
- [88] H. M. Rietveld, *J. Appl. Cryst.* **1969**, 2(2), 65-71.
- [89] L. B. McCusker, R. B. Von Dreele, D. E. Cox, D. Louër, P. Scardi, *J. Appl. Cryst.* **1999**, 32(1), 36-50.
- [90] „*Bedienungsanleitung STOE Transmissions-Diffraktometer-System STADI P*“, STOE & Cie GmbH, Darmstadt, **1999**.
- [91] „*Zetasizer Nano User Manual*“, Malvern Instruments Ltd., Worcestershire, UK, **2007**.
- [92] M. D. Lechner, K. Gehrke, E. H. Nordmeier, „*Makromolekulare Chemie*“, Birkhäuser, Basel Boston Berlin, **2003**.
- [93] Dispersion Technology Software, Version 4.20, Malvern Instruments Ltd., Worcestershire, UK, **2006**.
- [94] Dispersion Technology Software, Version 5.10, Malvern Instruments Ltd., Worcestershire, UK, **2008**.
- [95] J. E. Huheey, E. A. Keiter, R. L. Keiter, „*Anorganische Chemie – Prinzipien von Struktur und Reaktivität*“, de Gruyter, Berlin New York, **1995**.
- [96] J. D. Graybeal, „*Molecular spectroscopy*“, McGraw-Hill, New York, **1988**.
- [97] OPUS, Version 5.5, Bruker Optik GmbH, Ettlingen, **2005**.
- [98] U. R. Kunze, G. Schwedt, „*Grundlagen der qualitativen und quantitativen Analyse*“, Thieme,

Stuttgart New York, **1996**.

- [99] Cary WinUV, Version 3.00(182), Varian Australia Pty Ltd., **2002**.
- [100] P. W. Atkins, J. de Paula, „*Physikalische Chemie*“, Wiley-VCH Weinheim, **2006**.
- [101] K. J. Klabunde, „*Nanoscale materials in chemistry*“, Wiley, New York Weinheim, **2001**.
- [102] J. M. Howe, H. Mori, Z. L. Wang, *MRS Bulletin* **2008**, 33(2), 115-121.
- [103] H. Saka, T. Kamino, S. Arai, K. Sasaki, *MRS Bulletin* **2008**, 33(2), 93-100.
- [104] I. M. Robertson, P. J. Ferreira, G. Dehm, R. Hull, E. A. Stach, *MRS Bulletin* **2008**, (2), 123-131.
- [105] X. D. Han, Y. F. Zhang, K. Zheng, X. N. Zhang, Z. Zhang, Y. J. Hao, X. Y. Guo, J. Yuan, Z. L. Wang, *Nano Letters* **2007**, 7(2), 452-457.
- [106] H. Saka, A. Sakai, T. Kamino, T. Imura, *Philos. Mag. A* **1985**, 52(3), L29-L32.
- [107] Y. Wang, Y. Xia, *Nano Letters* **2004**, 4(10), 2047-2050.
- [108] Y. Wang, M. Ibisate, Z.-Y. Li, Y. Xia, *Adv. Mater.* **2006**, 18(4), 471-476.
- [109] S. Diewald, „*Beiträge zur Darstellung nanoskaliger und neuartiger Festkörper in hochsiedenden Alkoholen*“ (Diplomarbeit), **2004**.
- [110] C. Goia, E. Matijević, D. V. Goia, *J. Mater. Res.* **2005**, 20(6), 1507-1514.
- [111] E. Hammarberg, A. Prodi-Schwab, C. Feldmann, *Thin Solid Films* **2008**, 516(21), 7437-7442.
- [112] D. H. M. Buchold, C. Feldmann, *Adv. Funct. Mater.* **2008**, 18(7), 1002-1011.
- [113] C. Feldmann, S. Matschulo, S. Ahlert, *J. Mater. Sci.* **2007**, 42(17), 7076-7080.
- [114] C. Feldmann, *Z. anorg. allg. Chem.* **2004**, 630(13-14), 2473-2477.
- [115] M. Roming, C. Feldmann, Y. S. Avadhut, J. Schmedt von der Günne, *Chem. Mater.* **2008**, 20(18), 5787-5795.
- [116] G. L. Allen, R. A. Bayles, W. W. Gile, W. A. Jesser, *Thin Solid Films* **1986**, 144(2), 297-308.
- [117] S. J. Peppiatt, J. R. Sambles, *Proc. R. Soc., Ser. A* **1975**, 345(1642), 387-399.
- [118] S. J. Peppiatt, *Proc. R. Soc., Ser. A* **1975**, 345(1642), 401-412.
- [119] E. A. Olson, M. Y. Efremov, M. Zhang, Z. Zhang, L. H. Allen, *J. Appl. Phys.* **2005**, 97(3), 034304-9.
- [120] L. D. Hansen, R. M. Hart, *Thermochim. Acta* **2004**, 417(2), 257-273.
- [121] A. J. McAlister, *Bulletin of Alloy Phase Diagrams* **1984**, 5(3), 247-250.
- [122] A. J. McAlister, „*Alloys: Al-Bi (Aluminium-Bismuth)*“, p. 128-130, in T. B. Massalski, H. Okamoto, P. R. Subramanian, L. Kacprzak (Herausgeber), „*Binary alloy phase diagrams. I. Alloys*“, 2nd edition, ASM International, **1990**.

6 Literaturverzeichnis

- [123] D. J. Chakrabarti, D. E. Laughlin, „*Alloys: Bi-Cu (Bismuth-Copper)*“, p. 732-733, in T. B. Massalski, H. Okamoto, P. R. Subramanian, L. Kacprzak (Herausgeber), „*Binary alloy phase diagrams I. Alloys*“, 2nd edition, ASM International, **1990**.
- [124] J. L. Davis, M. A. Barteau, *Surface Sci.* **1990**, 235(2-3), 235-248.
- [125] J.-T. Chen, K. Shin, J. M. Leiston-Belanger, M. Zhang, T. P. Russel, *Adv. Funct. Mater.* **2006**, 16(11), 1476-1480.
- [126] S. H. Mousavipour, P. D. Pacey, *J. Phys. Chem.* **1996**, 100(9), 3573-3579.
- [127] Y. Chen, J. C. Barnard, L. Šiller, J. Schmidt, R. E. Palmer, *Surface Sci.* **1999**, 441(1), 192-198.
- [128] H. A. Harwig, *Z. anorg. allg. Chem.* **1978**, 444(1), 151-166.
- [129] K. J. Stevens, B. Ingham, M. F. Toney, S. A. Brown, J. Partridge, A. Ayeshe, F. Natali, *Acta Cryst. B* **2007**, 63(4), 569-576.
- [130] Kim, H. W., *Thin Solid Films* **2008**, 516(11), 3665-3668.
- [131] T. P. Gujar, V. R. Shinde, C. D. Lokhande, *Appl. Surf. Sci.* **2008**, 254(13), 4186-4190.
- [132] Y. Qiu, D. Liu, J. Yang, S. Yang, *Adv. Mater.* **2006**, 18(19), 2604-2608.
- [133] A. F. Wells, *Z. Kristallogr., Kristallgeom., Kristallphys., Kristallchem.* **1936**, 94, 447-460.
- [134] E. Weiss, H. Alsdorf, H. Kühr, *Angew. Chem.* **1967**, 79, 816.
- [135] J. A. Bertrand, T. C. Hightower, *Inorg. Chem.* **1973**, 2(1), 206-210.
- [136] U. Riese, K. Harms, B. Neumüller, K. Dehnicke, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1998**, 624, 1279-1284.
- [137] O. Einsle, F. A. Tezcan, S. L. A. Andrade, B. Schmid, M. Yoshida, J. B. Howard, D. C. Rees, *Science* **2002**, 297, 1696-1700.
- [138] J. B. Howard, *Chem. Rev.* **1996**, 96(7), 2965-2982.
- [139] M. M. Georgiadis, H. Komiya, P. Chakrabarti, D. Woo, J. J. Kornuc, D. C. Rees, *Science* **1992**, 257(5077), 1653-1659.
- [140] M. K. Chan, J. Kim, D. C. Rees, *Science* **1993**, 260(5109), 792-794.
- [141] A. Caneschi, A. Cornia, S. J. Lippard, G. C. Papaefthymiou, *Inorg. Chim. Acta* **1996**, 243, 295-304.
- [142] E. K. Brechin, W. Clegg, M. Murrie, S. Parsons, S. J. Teat, R. E. P. Winpenny, *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, 120(29), 7365-7366.
- [143] J. A. Bertrand, A. P. Ginsberg, R. I. Kaplan, C. E. Kirkwood, R. L. Martin, R. C. Sherwood, *Inorg. Chem.* **1971**, 10(2), 240-246.
- [144] E.-C. Yang, D. N. Hendrickson, W. Wernsdorfer, M. Nakano, L. N. Zakharov, R. D. Sommer,

- A. L. Rheingold, M. Ledezma-Gairaud, G. Christou, *J. Appl. Phys.* **2002**, *91*(10), 7382-7384.
- [145] L. Poul, S. Ammar, N. Jouini, F. Fiévet, F. Villain, *J. Sol-Gel Sci. Technol.* **2003**, *26*, 261-265.
- [146] D. H. M. Buchold, C. Feldmann, *Solid State Sci.* **2008**, *10*(10), 1305-1313.
- [147] H. Ohno, Y. Saito, T. Yamase, *Chem. Lett.* **1997**, *26*(3), 213-214.
- [148] C. Feldmann, *Inorg. Chem.* **2001**, *40*(4), 818-819.
- [149] T. Oldag, H.-L. Keller, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2004**, *630*, 33-34.
- [150] S. Diewald, Y. Lan, R. Clérac, A.-K. Powell, C. Feldmann, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2008**, *634*, 1880-1886.
- [151] H.-O. Jungk, C. Feldmann, *J. Mater. Res.* **2000**, *15*(10), 2244-2248.
- [152] G. Viau, F. Fiévet-Vincent, F. Fiévet, *J. Mater. Chem.* **1996**, *6*(6), 1047-1053.
- [153] J. Weidlein, U. Müller, K. Dehnicke, „*Schwingungsspektroskopie*“, Thieme, Stuttgart, **1988**.
- [154] T. Hahn, „*International Tables for Crystallography. Volume A: Space-group symmetry*“, Springer Netherlands, **2002**.
- [155] R. C. Stoufer, D. W. Smith, E. A. Clevenger, T. E. Norris, *Inorg. Chem.* **1966**, *5*(7), 1167-1171.
- [156] D. L. Williams, D. W. Smith, R. C. Stoufer, *Inorg. Chem.* **1967**, *6*(3), 590-596.
- [157] F. E. Mabbs, D. J. Machin, „*Magnetism and Transition Metal Complexes*“, Dover Publications, Inc., Mineola, New York, **2008**.
- [158] J. H. van Vleck, „*The Theory of electric and magnetic susceptibilities*“, Oxford University Press, Oxford, **1932**.
- [159] K. Kambe, *J. Phys. Soc. Jpn.* **1950**, *5*, 48-51.

7 Anhang

7.1 Einkristallstrukturdaten

In diesem Kapitel finden sich für die Verbindungen **1 – 12** zunächst jeweils Abbildungen der mittels Einkristallstrukturanalyse ermittelten Molekülstrukturen (Darstellung mit Schwingungsellipsoiden) und der zugehörigen Elementarzellen, wobei zugunsten der Übersichtlichkeit auf die Wiedergabe der Wasserstoffatome verzichtet wird. Daneben enthält dieses Kapitel für jede dieser Verbindungen eine Zusammenfassung der wichtigsten Struktur- und Messparameter, sowie eine Übersicht der Bindungsabstände und -winkel (ohne Berücksichtigung von Wasserstoffatomen). Außerdem sind die anisotropen Auslenkungsparameter U_{ij} der Übergangsmetall-, Halogen-, Sauerstoff- und Kohlenstoffatome aufgeführt. Der Faktor, welcher die Anisotropie der Schwingungsamplitude eines Atoms berücksichtigt hat dabei folgende Form:

$$U d^{*2} = h^2 a^{*2} U_{11} + k^2 b^{*2} U_{22} + l^2 c^{*2} U_{33} + 2hka^* b^* U_{12} + 2klb^* c^* U_{23} + 2hla^* c^* U_{13}$$

7.1.1 $\text{Fe}_4\text{Cl}_4(\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{OH})_4$

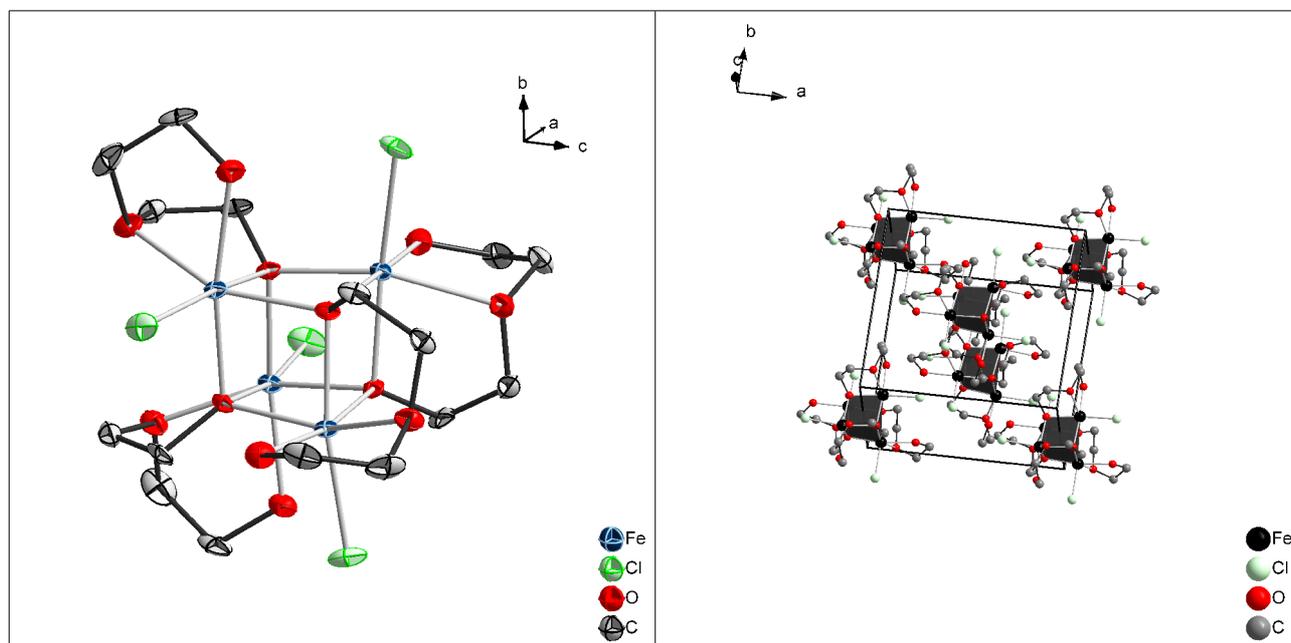


Abbildung 52: Molekülstruktur mit Schwingungsellipsoiden (links) und Elementarzelle mit schwarze hervorgehobenen Fe_4O_4 -Heterocubaneinheiten (rechts) von tetragonalem $\text{Fe}_4\text{Cl}_4(\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{OH})_4$ (**1**).

Tabelle 22: Zusammenfassung der wichtigsten Strukturdaten und Messparameter von tetragonalem $Fe_4Cl_4(OCH_2CH_2OCH_2CH_2OH)_4$ (**1**).

Summenformel:	$C_{16}H_{36}O_{12}Cl_4Fe_4$
Kristallsystem:	tetragonal
Raumgruppe:	$P\bar{4}2_1c$ (Nr. 114)
Gitterparameter /pm:	$a = 1251,4(2)$ $c = 915,3(2)$
Zellvolumen / 10^6 pm ³ :	1433,5(4)
Zahl der Formeleinheiten pro EZ:	2
Berechnete Dichte /g cm ⁻³ :	1,8
Messanordnung:	STOE IPDS 1 (Graphit-Monochromator)
Wellenlänge /pm:	71,073 (Mo-K α)
Messtemperatur /K:	203(2)
Kristallabmessungen /mm ³ :	$0,2 \times 0,2 \times 0,5$
2 θ -Messbereich /°:	$3,3 \leq 2\theta \leq 51,8$
Index-Bereich:	$-15 \leq h \leq 14$ $-15 \leq k \leq 15$ $-11 \leq l \leq 10$
Messmodus /°:	$0 \leq \varphi \leq 240, \Delta\varphi = 1,3$
Absorptionskoeffizient /mm ⁻¹ :	2,41
F(000):	800
Reflexanzahl gemessen (davon unabhängig):	10997 (1385) ($R_{int} = 0,111$)
Mittelung:	Laueklasse 4/mmm
Strukturverfeinerung:	Methode der kleinsten Fehlerquadrate, volle Matrix
Anzahl der freien Parameter:	84
Restelektronendichte / 10^{-6} e pm ⁻³ :	+0,49 bis -0,39
R1:	0,069
R1 ($F_o^2 > 4\sigma(F_o^2)$):	0,039 (1038 Reflexe)
wR2:	0,072
GooF:	1,077

7 Anhang

Tabelle 23: Bindungslängen (in pm) von tetragonalem $Fe_4Cl_4(OCH_2CH_2OCH_2CH_2OH)_4$ (**1**).

Fe(1)–O(1)	210,1(1)	Fe(1)–O(3)	222,2(1)	O(2)–C(3)	143,8(1)
Fe(1)–O(1)	212,7(1)	Fe(1)–Cl(1)	238,8(1)	O(3)–C(4)	143,9(1)
Fe(1)–O(1)	214,4(1)	O(1)–C(1)	143,3(1)	C(1)–C(2)	150,2(1)
Fe(1)–O(2)	221,0(1)	O(2)–C(2)	145,7(1)	C(3)–C(4)	151,2(1)

Tabelle 24: Bindungswinkel (in °) von tetragonalem $Fe_4Cl_4(OCH_2CH_2OCH_2CH_2OH)_4$ (**1**).

O(1)–Fe(1)–O(1)	83,1(1)	Fe(1)–O(1)–Fe(1)	96,5(1)
O(1)–Fe(1)–O(1)	82,7(1)	Fe(1)–O(1)–Fe(1)	96,0(1)
O(1)–Fe(1)–O(1)	80,0(1)	Fe(1)–O(1)–Fe(1)	99,9(1)
O(1)–Fe(1)–O(2)	153,4(1)	C(1)–O(1)–Fe(1)	122,8(1)
O(1)–Fe(1)–O(2)	77,6(1)	C(1)–O(1)–Fe(1)	112,8(1)
O(1)–Fe(1)–O(2)	111,2(1)	C(1)–O(1)–Fe(1)	123,5(1)
O(1)–Fe(1)–O(3)	88,2(1)	C(2)–O(2)–Fe(1)	111,0(1)
O(1)–Fe(1)–O(3)	93,5(1)	C(3)–O(2)–Fe(1)	109,1(1)
O(1)–Fe(1)–O(3)	169,4(1)	C(3)–O(2)–C(2)	115,2(1)
O(1)–Fe(1)–Cl(1)	103,0(1)	C(4)–O(3)–Fe(1)	116,4(1)
O(1)–Fe(1)–Cl(1)	169,5(1)	O(1)–C(1)–C(2)	108,8(1)
O(1)–Fe(1)–Cl(1)	92,2(1)	O(2)–C(2)–C(1)	111,4(1)
O(2)–Fe(1)–O(3)	75,1(1)	O(2)–C(3)–C(4)	112,0(1)
O(2)–Fe(1)–Cl(1)	99,1(1)	O(3)–C(4)–C(3)	107,8(1)
O(3)–Fe(1)–Cl(1)	95,2(1)		

Tabelle 25: Anisotrope Auslenkungsparameter ($\times 10^3$) von tetragonalem $Fe_4Cl_4(OCH_2CH_2OCH_2CH_2OH)_4$ (1).

Atom	U_{11}	U_{22}	U_{33}	U_{23}	U_{13}	U_{12}	U_{eq}
Fe1	10,9(4)	11,3(4)	19,5(3)	-1,6(3)	0,7(3)	0,4(3)	13,9(2)
Cl1	13,9(6)	24,6(6)	45,9(8)	-7,1(8)	8,3(6)	2,1(5)	28,2(3)
O1	10,4(18)	13,4(18)	17,9(13)	2,7(14)	2,4(15)	-1,9(12)	13,9(6)
O2	20,5(19)	20,3(20)	24,8(21)	-3,0(16)	-1,2(18)	-2,3(16)	22,5(8)
O3	21,5(20)	17,9(18)	28,2(20)	-3,0(16)	-1,2(18)	-2,8(16)	22,5(8)
C1	12,2(25)	17,7(27)	29,1(29)	5,8(24)	8,0(23)	-5,1(19)	19,6(10)
C2	22,6(27)	21,0(23)	20,8(31)	2,5(20)	5,7(24)	1,1(21)	21,5(12)
C3	26,7(31)	37,3(32)	37,3(36)	-17,8(28)	5,0(28)	8,2(24)	33,8(14)
C4	25,6(29)	11,0(26)	44,5(36)	-9,7(24)	-6,1(26)	3,9(21)	27,0(13)

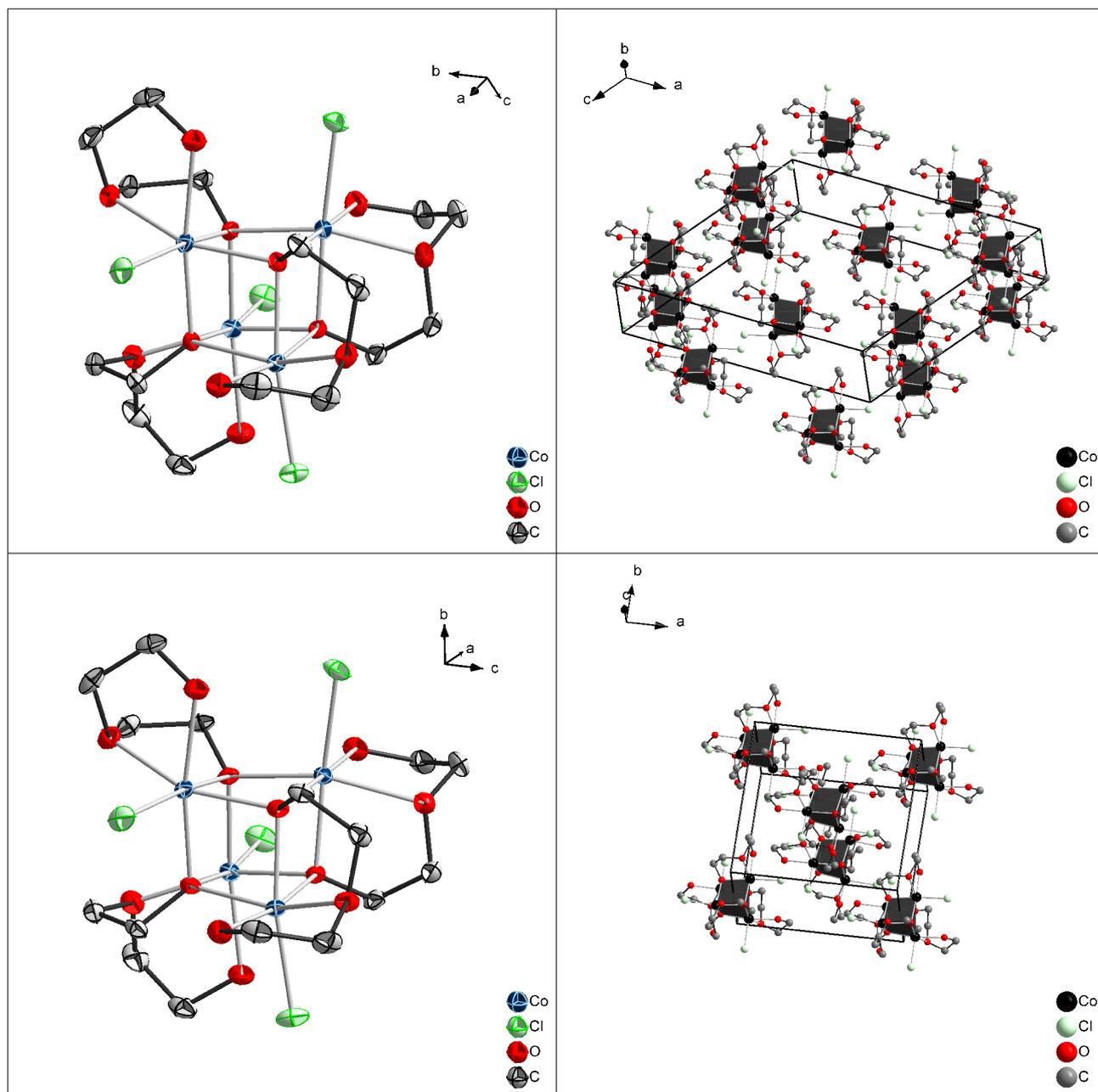
7.1.2 $\text{Co}_4\text{Cl}_4(\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{OH})_4$ 

Abbildung 53: Molekülstrukturen mit Schwingungsellipsoiden (links) und Elementarzellen mit schwarz hervorgehobenen Co_4O_4 -Heterocubaneinheiten (rechts) von monoklinem (2, oben) und tetragonalem (3, unten) $\text{Co}_4\text{Cl}_4(\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{OH})_4$.

Tabelle 26: Zusammenfassung der wichtigsten Strukturdaten und Messparameter von monoklinem $\text{Co}_4\text{Cl}_4(\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{OH})_4$ (2).

Summenformel:	$\text{C}_{16}\text{H}_{36}\text{O}_{12}\text{Cl}_4\text{Co}_4$
Kristallsystem:	monoklin
Raumgruppe:	C2/c (Nr. 15)
Gitterparameter /pm:	a = 2084,1(4) b = 919,0(2) c = 1754,0(4)
Winkel /°:	$\beta = 124,3(1)$
Zellvolumen / 10^6 pm ³ :	2776,8(14)
Zahl der Formeleinheiten pro EZ:	4
Berechnete Dichte /g cm ⁻¹ :	1,9
Messanordnung:	STOE IPDS 1 (Graphit-Monochromator)
Wellenlänge /pm:	56,086 (Ag-K α)
Messtemperatur /K:	203(2)
Kristallabmessungen /mm ³ :	0,1 × 0,1 × 0,3
2 θ -Messbereich /°:	5,0 ≤ 2 θ ≤ 52,2
Index-Bereich:	-32 ≤ h ≤ 32 -14 ≤ k ≤ 14 -27 ≤ l ≤ 25
Messmodus /°:	0 ≤ φ ≤ 180
Absorptionskoeffizient /mm ⁻¹ :	1,44
F(000):	1616
Reflexanzahl gemessen (davon unabhängig):	23929 (5408) ($R_{\text{int}} = 0,112$)
Mittelung:	Laueklasse 2/m
Strukturverfeinerung:	Methode der kleinsten Fehlerquadrate, volle Matrix
Anzahl der freien Parameter:	166
Restelektronendichte / 10^{-6} e pm ⁻¹ :	+0,60 bis -0,86
R1:	0,087
R1 ($F_o^2 > 4\sigma(F_o^2)$):	0,047 (3720 Reflexe)
wR2:	0,098
Goof:	1,061

7 Anhang

Tabelle 27: Bindungslängen (in pm) von monoklinem $\text{Co}_4\text{Cl}_4(\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{OH})_4$ (2).

Co(1)–O(1)	204,0(1)	Co(2)–O(2)	215,8(1)	O(4)–C(5)	142,2(1)
Co(1)–O(4)	211,7(1)	Co(2)–O(3)	222,1(1)	O(5)–C(6)	147,1(1)
Co(1)–O(4)	213,0(1)	Co(2)–O(4)	204,7(1)	O(5)–C(7)	145,6(1)
Co(1)–O(5)	214,8(1)	Co(2)–Cl(2)	236,0(1)	O(6)–C(8)	143,8(1)
Co(1)–O(6)	221,7(1)	O(1)–C(1)	142,3(1)	C(1)–C(2)	150,6(1)
Co(1)–Cl(1)	237,6(1)	O(2)–C(2)	145,2(1)	C(3)–C(4)	150,5(1)
Co(2)–O(1)	209,6(1)	O(2)–C(3)	145,2(1)	C(5)–C(6)	151,1(1)
Co(2)–O(1)	214,8(1)	O(3)–C(4)	143,8(1)	C(7)–C(8)	150,3(1)

Tabelle 28: Bindungswinkel (in °) von monoklinem $\text{Co}_4\text{Cl}_4(\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{OH})_4$ (2).

O(1)–Co(1)–O(4)	82,5(1)	Co(1)–O(1)–Co(2)	96,6(1)
O(1)–Co(1)–O(4)	82,5(1)	Co(1)–O(1)–Co(2)	96,7(1)
O(1)–Co(1)–O(5)	154,7(1)	Co(2)–O(1)–Co(2)	100,6(1)
O(1)–Co(1)–O(6)	88,4(1)	C(1)–O(1)–Co(1)	123,5(1)
O(1)–Co(1)–Cl(1)	103,7(1)	C(1)–O(1)–Co(2)	112,6(1)
O(4)–Co(1)–O(4)	78,9(1)	C(1)–O(1)–Co(2)	121,9(1)
O(4)–Co(1)–O(5)	78,7(1)	C(2)–O(2)–Co(2)	111,0(1)
O(4)–Co(1)–O(5)	110,1(1)	C(3)–O(2)–Co(2)	108,5(1)
O(4)–Co(1)–O(6)	94,9(1)	C(3)–O(2)–C(2)	114,9(1)
O(4)–Co(1)–O(6)	169,6(1)	C(4)–O(3)–Co(2)	115,0(1)
O(4)–Co(1)–Cl(1)	169,8(1)	Co(1)–O(4)–Co(1)	101,0(1)
O(4)–Co(1)–Cl(1)	93,7(1)	Co(2)–O(4)–Co(1)	97,4(1)
O(5)–Co(1)–O(6)	76,5(1)	Co(2)–O(4)–Co(1)	95,3(1)
O(5)–Co(1)–Cl(1)	97,5(1)	C(5)–O(4)–Co(1)	112,6(1)
O(6)–Co(1)–Cl(1)	93,4(1)	C(5)–O(4)–Co(1)	123,6(1)
O(1)–Co(2)–O(1)	79,3(1)	C(5)–O(4)–Co(2)	122,0(1)
O(1)–Co(2)–O(2)	78,4(1)	C(6)–O(5)–Co(1)	111,1(1)
O(1)–Co(2)–O(2)	108,4(1)	C(7)–O(5)–Co(1)	107,8(1)
O(1)–Co(2)–O(3)	95,1(1)	C(7)–O(5)–C(6)	116,4(1)
O(1)–Co(2)–O(3)	171,4(1)	C(8)–O(6)–Co(1)	114,6(1)
O(1)–Co(2)–Cl(2)	169,6(1)	O(1)–C(1)–C(2)	107,5(1)
O(1)–Co(2)–Cl(2)	93,0(1)	O(2)–C(2)–C(1)	111,1(1)
O(2)–Co(2)–O(3)	76,5(1)	O(2)–C(3)–C(4)	112,4(1)
O(2)–Co(2)–Cl(2)	97,7(1)	O(3)–C(4)–C(3)	106,6(1)
O(3)–Co(2)–Cl(2)	93,3(1)	O(4)–C(5)–C(6)	107,8(1)
O(4)–Co(2)–O(1)	83,1(1)	O(5)–C(6)–C(5)	111,9(1)
O(4)–Co(2)–O(1)	81,6(1)	O(5)–C(7)–C(8)	111,2(1)
O(4)–Co(2)–O(2)	156,7(1)	O(6)–C(8)–C(7)	107,1(1)
O(4)–Co(2)–O(3)	91,3(1)		
O(4)–Co(2)–Cl(2)	102,8(1)		

7 Anhang

Tabelle 29: Anisotrope Auslenkungsparameter ($\times 10^3$) von monoklinem $\text{Co}_4\text{Cl}_4(\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{OH})_4$ (2).

Atom	U_{11}	U_{22}	U_{33}	U_{23}	U_{13}	U_{12}	U_{eq}
Co1	15,6(2)	14,7(2)	17,1(2)	-0,3(1)	8,4(1)	1,4(1)	16,2(1)
Co2	16,7(2)	16,2(2)	15,7(2)	-1,6(1)	0,6(1)	0,1(1)	16,0(1)
Cl1	21,5(3)	33,3(4)	21,9(3)	4,4(3)	6,9(3)	5,9(3)	28,5(2)
Cl2	26,3(3)	36,3(4)	28,1(3)	-6,4(3)	19,1(3)	1,6(3)	28,1(2)
O1	15,5(8)	14,0(8)	16,2(8)	-1,3(6)	8,0(7)	-1,5(6)	15,8(3)
O2	27,9(14)	27,2(15)	37,0(16)	-0,1(13)	17,7(14)	10,5(12)	31,0(7)
O3	24,0(10)	31,1(11)	21,2(9)	-0,5(9)	10,3(9)	2,1(9)	26,8(4)
O4	18,9(8)	14,8(8)	16,0(8)	2,0(6)	9,6(7)	-0,0(6)	16,7(4)
O5	28,3(10)	17,7(9)	29,1(10)	-0,6(8)	16,3(9)	4,1(8)	24,9(4)
O6	25,4(10)	26,2(11)	30,0(11)	1,0(9)	16,7(9)	2,0(9)	26,6(4)
C1	16,6(11)	19,6(12)	21,5(12)	-3,4(10)	9,8(10)	-4,7(9)	19,7(5)
C2	24,8(13)	16,4(12)	23,9(12)	0,6(10)	11,1(11)	-1,5(10)	23,1(6)
C3	33,9(16)	32,9(16)	29,9(15)	-16,1(13)	19,2(14)	-6,5(13)	31,6(7)
C4	27,9(15)	43,3(19)	16,8(12)	-6,7(12)	11,1(12)	-6,9(13)	30,1(7)
C5	24,7(13)	23,0(13)	22,5(12)	7,4(10)	14,2(11)	2,0(10)	22,8(5)
C6	28,7(14)	18,5(12)	33,7(15)	-9,7(11)	16,0(13)	-2,0(11)	27,8(6)
C7	27,9(14)	27,2(15)	37,0(16)	-0,1(13)	17,7(14)	10,5(12)	31,0(7)
C8	27,5(15)	36,4(18)	36,2(17)	-2,6(13)	21,5(14)	7,9(13)	31,4(7)

Tabelle 30: Zusammenfassung der wichtigsten Strukturdaten und Messparameter von tetragonalem $\text{Co}_4\text{Cl}_4(\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{OH})_4$ (3).

Summenformel:	$\text{C}_{16}\text{H}_{36}\text{O}_{12}\text{Cl}_4\text{Co}_4$
Kristallsystem:	tetragonal
Raumgruppe:	$\text{P}\bar{4}2_1\text{c}$ (Nr. 114)
Gitterparameter /pm:	$a = 1245,3(2)$ $c = 912,1(2)$
Zellvolumen / 10^6 pm^3 :	1414,6(4)
Zahl der Formeleinheiten pro EZ:	2
Berechnete Dichte / g cm^{-3} :	1,9
Messanordnung:	STOE IPDS 1 (Graphit-Monochromator)
Wellenlänge /pm:	71,073 (Mo-K α)
Messtemperatur /K:	203(2)
Kristallabmessungen / mm^3 :	$0,2 \times 0,2 \times 0,5$
2θ -Messbereich / $^\circ$:	$3,3 \leq 2\theta \leq 51,9$
Index-Bereich:	$-15 \leq h \leq 15$ $-15 \leq k \leq 15$ $-10 \leq l \leq 10$
Messmodus / $^\circ$:	$0 \leq \varphi \leq 180, \Delta\varphi = 1,0$
Absorptionskoeffizient / mm^{-1} :	2,74
F(000):	808
Reflexanzahl gemessen (davon unabhängig):	9585 (1294) ($R_{\text{int}} = 0,041$)
Mittelung:	Laueklasse 4/mmm
Strukturverfeinerung:	Methode der kleinsten Fehlerquadrate, volle Matrix
Anzahl der freien Parameter:	84
Restelektronendichte / $10^{-6} \text{ e pm}^{-3}$:	+0,47 bis -0,24
R1:	0,021
R1 ($F_o^2 > 4\sigma(F_o^2)$):	0,020 (1259 Reflexe)
wR2:	0,052
Goof:	1,108

7 Anhang

Tabelle 31: Bindungslängen (in pm) von tetragonalem $\text{Co}_4\text{Cl}_4(\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{OH})_4$ (**3**).

Co(1)–O(1)	205,3(1)	Co(1)–O(3)	220,0(1)	O(2)–C(3)	144,3(1)
Co(1)–O(1)	209,5(1)	Co(1)–Cl(1)	236,1(1)	O(3)–C(4)	143,6(1)
Co(1)–O(1)	212,4(1)	O(1)–C(1)	143,0(1)	C(1)–C(2)	151,1(1)
Co(1)–O(2)	216,2(1)	O(2)–C(2)	145,1(1)	C(3)–C(4)	151,0(1)

Tabelle 32: Bindungswinkel (in °) von tetragonalem $\text{Co}_4\text{Cl}_4(\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{OH})_4$ (**3**).

O(1)–Co(1)–O(1)	82,4(1)	Co(1)–O(1)–Co(1)	97,3(1)
O(1)–Co(1)–O(1)	81,6(1)	Co(1)–O(1)–Co(1)	96,4(1)
O(1)–Co(1)–O(1)	78,5(1)	Co(1)–O(1)–Co(1)	101,4(1)
O(1)–Co(1)–O(2)	155,1(1)	C(1)–O(1)–Co(1)	122,1(1)
O(1)–Co(1)–O(2)	78,9(1)	C(1)–O(1)–Co(1)	111,9(1)
O(1)–Co(1)–O(2)	110,2(1)	C(1)–O(1)–Co(1)	123,1(1)
O(1)–Co(1)–O(3)	89,5(1)	C(2)–O(2)–Co(1)	111,0(1)
O(1)–Co(1)–O(3)	95,9(1)	C(3)–O(2)–Co(1)	109,2(1)
O(1)–Co(1)–O(3)	170,0(1)	C(3)–O(2)–C(2)	115,2(1)
O(1)–Co(1)–Cl(1)	103,6(1)	C(4)–O(3)–Co(1)	115,2(1)
O(1)–Co(1)–Cl(1)	169,2(1)	O(1)–C(1)–C(2)	108,4(1)
O(1)–Co(1)–Cl(1)	93,3(1)	O(2)–C(2)–C(1)	110,9(1)
O(2)–Co(1)–O(3)	76,4(1)	O(2)–C(3)–C(4)	111,3(1)
O(2)–Co(1)–Cl(1)	97,7(1)	O(3)–C(4)–C(3)	107,8(1)
O(3)–Co(1)–Cl(1)	93,3(1)		

Tabelle 33: Anisotrope Auslenkungsparameter ($\times 10^3$) von tetragonalem $\text{Co}_4\text{Cl}_4(\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{OH})_4$ (3).

Atom	U_{11}	U_{22}	U_{33}	U_{23}	U_{13}	U_{12}	U_{eq}
Co1	13,8(1)	14,8(1)	18,5(2)	-1,7(1)	0,7(1)	0,8(1)	15,7(1)
Cl1	17,1(2)	27,9(3)	44,5(3)	-8,0(2)	7,0(2)	2,2(2)	29,8(2)
O1	13,7(5)	13,3(5)	20,4(8)	-1,7(5)	-0,9(5)	-1,0(4)	15,8(3)
O2	21,5(6)	24,0(6)	24,4(9)	-3,4(6)	0,9(5)	2,2(5)	23,3(3)
O3	24,7(7)	18,3(6)	30,2(9)	-0,1(6)	0,9(6)	-0,2(5)	24,4(3)
C1	16,6(8)	19,0(8)	27,0(14)	-4,1(8)	-4,9(7)	-2,0(7)	20,9(5)
C2	25,5(9)	25,3(9)	21,4(12)	-3,2(7)	-5,3(8)	1,9(7)	24,1(4)
C3	31,2(10)	29,6(10)	29,3(13)	-12,4(9)	1,4(9)	8,9(9)	30,0(5)
C4	26,8(9)	18,6(9)	40,3(14)	-6,8(8)	-3,4(8)	2,8(7)	28,6(5)

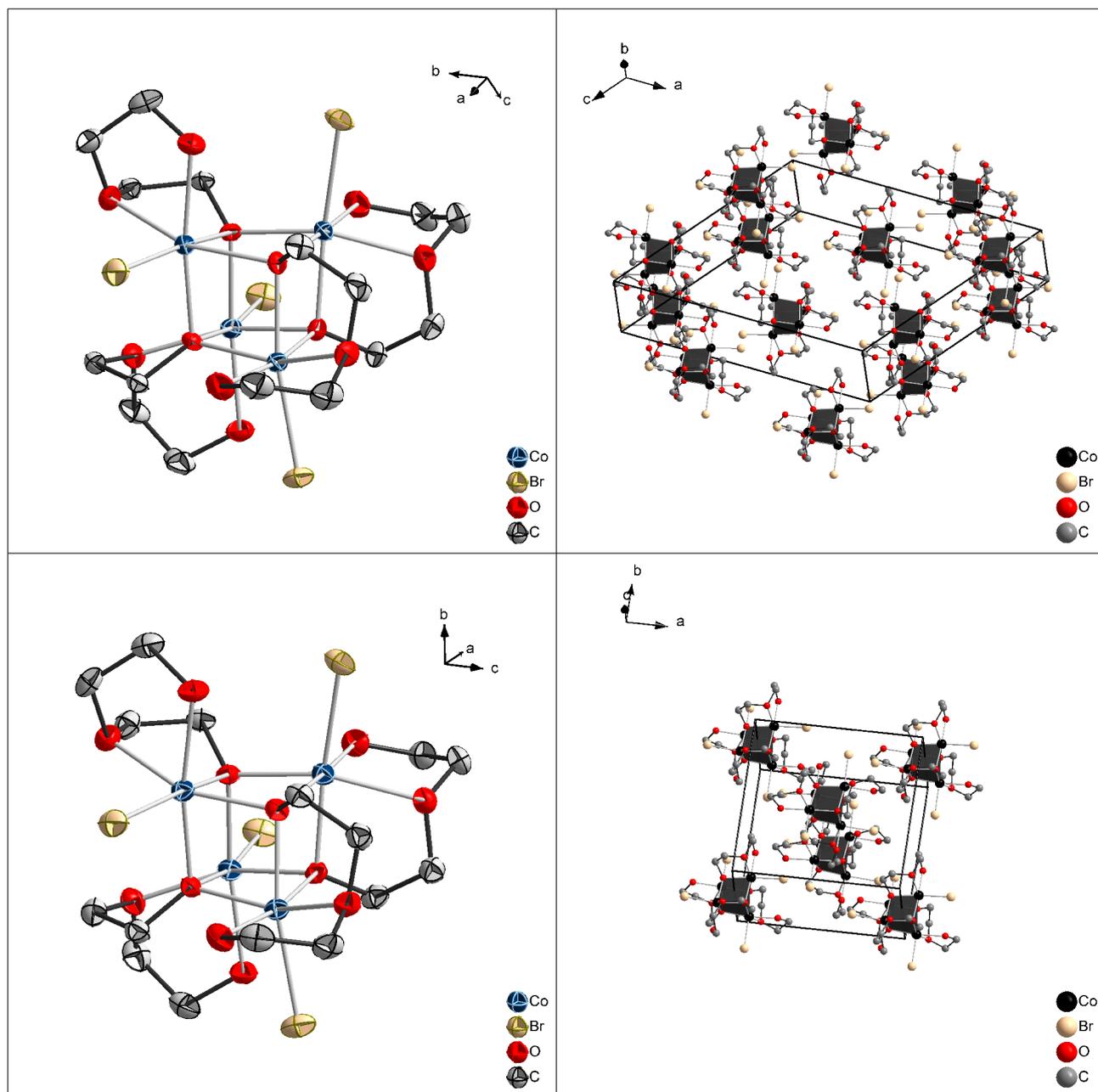
7.1.3 $\text{Co}_4\text{Br}_4(\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{OH})_4$ 

Abbildung 54: Molekülstrukturen mit Schwingungsellipsoiden (links) und Elementarzellen mit schwarz hervorgehobenen Co_4O_4 -Heterocubaneinheiten (rechts) von monoklinem (4, oben) und tetragonalem (5, unten) $\text{Co}_4\text{Br}_4(\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{OH})_4$.

Tabelle 34: Zusammenfassung der wichtigsten Strukturdaten und Messparameter von monoklinem $\text{Co}_4\text{Br}_4(\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{OH})_4$ (4).

Summenformel:	$\text{C}_{16}\text{H}_{36}\text{O}_{12}\text{Br}_4\text{Co}_4$
Kristallsystem:	monoklin
Raumgruppe:	C2/c (Nr. 15)
Gitterparameter /pm:	a = 2109,6(4) b = 919,0(2) c = 1770,6(4)
Winkel /°	$\beta = 124,8(1)$
Zellvolumen / 10^6 pm^3 :	2820,0(10)
Zahl der Formeleinheiten pro EZ:	4
Berechnete Dichte / g cm^{-3} :	2,3
Messanordnung:	STOE IPDS 2 (Graphit-Monochromator)
Wellenlänge /pm:	71,073 (Mo-K α)
Messtemperatur /K:	200(2)
Kristallabmessungen / mm^3 :	$0,08 \times 0,2 \times 0,2$
2θ -Messbereich /°:	$2,3 \leq 2\theta \leq 58,5$
Index-Bereich:	$-28 \leq h \leq 28$ $-12 \leq k \leq 12$ $-22 \leq l \leq 24$
Messmodus /°:	$0 \leq \varphi \leq 180, \Delta\varphi = 1,0$
Absorptionskoeffizient / mm^{-1} :	8,03
F(000):	1904
Reflexanzahl gemessen (davon unabhängig):	13115 (3818) ($R_{\text{int}} = 0,078$)
Mittlung:	Laueklasse 2/m
Strukturverfeinerung:	Methode der kleinsten Fehlerquadrate, volle Matrix
Anzahl der freien Parameter:	166
Restelektronendichte / $10^{-6} \text{ e pm}^{-3}$:	+1,15 bis -0,68
R1:	0,088
R1 ($F_o^2 > 4\sigma(F_o^2)$):	0,056 (2796 Reflexe)
wR2:	0,103
Goof:	1,092

7 Anhang

Tabelle 35: Bindungslängen (in pm) von monoklinem $\text{Co}_4\text{Br}_4(\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{OH})_4$ (4).

Co(1)–O(1)	203,6(1)	Co(2)–O(2)	214,4(1)	O(4)–C(5)	142,5(1)
Co(1)–O(4)	208,2(1)	Co(2)–O(3)	218,0(1)	O(5)–C(6)	144,1(1)
Co(1)–O(4)	211,6(1)	Co(2)–O(4)	203,8(1)	O(5)–C(7)	142,9(1)
Co(1)–O(5)	214,6(1)	Co(2)–Br(2)	249,3(1)	O(6)–C(8)	142,3(1)
Co(1)–O(6)	220,7(1)	O(1)–C(1)	141,9(1)	C(1)–C(2)	150,8(1)
Co(1)–Br(1)	248,4(1)	O(2)–C(2)	143,4(1)	C(3)–C(4)	148,2(1)
Co(2)–O(1)	207,7(1)	O(2)–C(3)	143,0(1)	C(5)–C(6)	149,6(1)
Co(2)–O(1)	211,0(1)	O(3)–C(4)	144,1(1)	C(7)–C(8)	148,6(1)

Tabelle 36: Bindungswinkel (in °) von monoklinem $\text{Co}_4\text{Br}_4(\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{OH})_4$ (4).

O(1)–Co(1)–O(4)	82,0(1)	Co(1)–O(1)–Co(2)	97,3(1)
O(1)–Co(1)–O(4)	81,8(1)	Co(1)–O(1)–Co(2)	97,1(1)
O(1)–Co(1)–O(5)	154,3(1)	Co(2)–O(1)–Co(2)	100,6(1)
O(1)–Co(1)–O(6)	88,8(1)	C(1)–O(1)–Co(1)	123,5(1)
O(1)–Co(1)–Br(1)	104,8(1)	C(1)–O(1)–Co(2)	112,1(1)
O(4)–Co(1)–O(4)	79,4(1)	C(1)–O(1)–Co(2)	121,6(1)
O(4)–Co(1)–O(5)	78,9(1)	C(2)–O(2)–Co(2)	111,0(1)
O(4)–Co(1)–O(5)	111,1(1)	C(3)–O(2)–Co(2)	109,0(1)
O(4)–Co(1)–O(6)	95,6(1)	C(3)–O(2)–C(2)	115,5(1)
O(4)–Co(1)–O(6)	169,8(1)	C(4)–O(3)–Co(2)	114,4(1)
O(4)–Co(1)–Br(1)	169,4(1)	Co(1)–O(4)–Co(1)	100,4(1)
O(4)–Co(1)–Br(1)	93,3(1)	Co(2)–O(4)–Co(1)	97,9(1)
O(5)–Co(1)–O(6)	76,3(1)	Co(2)–O(4)–Co(1)	96,0(1)
O(5)–Co(1)–Br(1)	96,8(1)	C(5)–O(4)–Co(1)	111,8(1)
O(6)–Co(1)–Br(1)	92,8(1)	C(5)–O(4)–Co(1)	123,2(1)
O(1)–Co(2)–O(1)	79,2(1)	C(5)–O(4)–Co(2)	122,7(1)
O(1)–Co(2)–O(2)	78,6(1)	C(6)–O(5)–Co(1)	111,2(1)
O(1)–Co(2)–O(2)	108,5(1)	C(7)–O(5)–Co(1)	108,3(1)
O(1)–Co(2)–O(3)	96,3(1)	C(7)–O(5)–C(6)	116,3(1)
O(1)–Co(2)–O(3)	172,0(1)	C(8)–O(6)–Co(1)	114,1(1)
O(1)–Co(2)–Br(2)	169,6(1)	O(1)–C(1)–C(2)	107,2(1)
O(1)–Co(2)–Br(2)	93,8(1)	O(2)–C(2)–C(1)	110,6(1)
O(2)–Co(2)–O(3)	76,8(1)	O(2)–C(3)–C(4)	111,8(1)
O(2)–Co(2)–Br(2)	96,7(1)	O(3)–C(4)–C(3)	107,8(1)
O(3)–Co(2)–Br(2)	91,5(1)	O(4)–C(5)–C(6)	108,6(1)
O(4)–Co(2)–O(1)	82,7(1)	O(5)–C(6)–C(5)	111,0(1)
O(4)–Co(2)–O(1)	81,3(1)	O(5)–C(7)–C(8)	111,6(1)
O(4)–Co(2)–O(2)	156,6(1)	O(6)–C(8)–C(7)	108,0(1)
O(4)–Co(2)–O(3)	91,7(1)		
O(4)–Co(2)–Br(2)	104,0(1)		

7 Anhang

Tabelle 37: Anisotrope Auslenkungsparameter ($\times 10^3$) von monoklinem $\text{Co}_4\text{Br}_4(\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{OH})_4$ (4).

Atom	U_{11}	U_{22}	U_{33}	U_{23}	U_{13}	U_{12}	U_{eq}
Co1	17,6(3)	17,8(3)	22,7(3)	-0,7(3)	7,8(3)	-2,1(3)	21,5(2)
Co2	19,7(3)	19,3(3)	19,7(3)	-1,4(3)	8,5(3)	0,9(3)	36,8(2)
Br1	23,7(3)	39,7(3)	29,8(3)	-7,6(3)	5,0(2)	-7,0(3)	36,8(2)
Br2	30,7(3)	45,0(4)	33,3(3)	-7,4(3)	19,6(2)	3,7(3)	35,6(2)
O1	14,3(14)	20,5(17)	18,5(15)	16,9(14)	5,4(12)	3,4(13)	20,0(7)
O2	29,7(19)	21,6(19)	28,8(20)	-3,8(16)	12,5(17)	-0,5(16)	29,0(8)
O3	27,0(19)	34,2(23)	23,0(18)	1,3(18)	8,1(16)	3,7(17)	31,5(9)
O4	23,0(16)	15,6(17)	22,2(16)	2,2(14)	11,7(14)	1,2(14)	21,0(7)
O5	30,7(20)	23,2(21)	37,6(22)	-2,5(18)	16,8(18)	-5,2(16)	32,0(9)
O6	23,5(19)	33,3(24)	44,8(24)	2,3(19)	19,7(19)	-1,1(17)	33,7(9)
C1	15,8(21)	23,6(25)	24,5(25)	2,3(21)	6,9(19)	2,3(19)	23,9(19)
C2	23,3(24)	22,0(28)	28,4(26)	-1,5(23)	7,2(21)	-2,8(21)	28,8(12)
C3	35,2(30)	37,5(36)	31,2(29)	-12,4(27)	15,3(25)	-6,5(26)	36,7(14)
C4	38,5(33)	47,4(40)	23,5(28)	-9,2(27)	13,8(26)	-10,2(29)	38,7(15)
C5	29,2(27)	30,0(30)	27,1(26)	6,1(23)	17,0(23)	-2,5(22)	28,2(12)
C6	36,1(30)	24,4(29)	39,9(33)	10,2(26)	17,7(27)	3,4(25)	35,7(13)
C7	34,4(30)	38,6(34)	43,8(35)	2,1(30)	2,3(27)	-9,9(28)	39,1(14)
C8	29,5(30)	46,9(40)	47,0(37)	0,2(31)	21,6(29)	-7,2(28)	41,3(15)

Tabelle 38: Zusammenfassung der wichtigsten Strukturdaten und Messparameter von tetragonalem $\text{Co}_4\text{Br}_4(\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{OH})_4$ (5).

Summenformel:	$\text{C}_{16}\text{H}_{36}\text{O}_{12}\text{Br}_4\text{Co}_4$
Kristallsystem:	tetragonal
Raumgruppe:	$\text{P}\bar{4}2_1\text{c}$ (Nr. 114)
Gitterparameter /pm:	$a = 1271,3(2)$ $c = 908,3(2)$
Zellvolumen / 10^6 pm^3 :	1467,9(4)
Zahl der Formeleinheiten pro EZ:	2
Berechnete Dichte / g cm^{-3} :	2,2
Messanordnung:	STOE IPDS 2 (Graphit-Monochromator)
Wellenlänge /pm:	71,073 (Mo-K α)
Messtemperatur /K:	200(2)
Kristallabmessungen / mm^3 :	$0,15 \times 0,15 \times 1,2$
2θ -Messbereich / $^\circ$:	$2,3 \leq 2\theta \leq 59,3$
Index-Bereich:	$-17 \leq h \leq 17$ $-17 \leq k \leq 17$ $-12 \leq l \leq 11$
Messmodus / $^\circ$:	$0 \leq \varphi \leq 180, \Delta\varphi = 2,0$
Absorptionskoeffizient / mm^{-1} :	7,72
F(000):	952
Reflexanzahl gemessen (davon unabhängig):	14203 (2069) ($R_{\text{int}} = 0,086$)
Mittelung:	Laueklasse 4/mmm
Strukturverfeinerung:	Methode der kleinsten Fehlerquadrate, volle Matrix
Anzahl der freien Parameter:	84
Restelektronendichte / $10^{-6} \text{ e pm}^{-3}$:	+0,97 bis -0,79
R1:	0,054
R1 ($F_o^2 > 4\sigma(F_o^2)$):	0,042 (1718 Reflexe)
wR2:	0,1092
GooF:	1,072

7 Anhang

Tabelle 39: Bindungslängen (in pm) von tetragonalem $\text{Co}_4\text{Br}_4(\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{OH})_4$ (5).

Co(1)–O(1)	205,1(1)	Co(1)–O(3)	220,6(1)	O(2)–C(3)	143,8(1)
Co(1)–O(1)	209,2(1)	Co(1)–Br(1)	251,4(1)	O(3)–C(4)	143,2(1)
Co(1)–O(1)	212,6(1)	O(1)–C(1)	142,9(1)	C(1)–C(2)	150,8(1)
Co(1)–O(2)	215,1(1)	O(2)–C(2)	145,9(1)	C(3)–C(4)	150,2(1)

Tabelle 40: Bindungswinkel (in °) von tetragonalem $\text{Co}_4\text{Br}_4(\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{OH})_4$ (5).

O(1)–Co(1)–O(1)	82,1(1)	Co(1)–O(1)–Co(1)	97,7(1)
O(1)–Co(1)–O(1)	81,3(1)	Co(1)–O(1)–Co(1)	96,6(1)
O(1)–Co(1)–O(1)	78,7(1)	Co(1)–O(1)–Co(1)	101,1(1)
O(1)–Co(1)–O(2)	154,9(1)	C(1)–O(1)–Co(1)	121,6(1)
O(1)–Co(1)–O(2)	79,1(1)	C(1)–O(1)–Co(1)	111,7(1)
O(1)–Co(1)–O(2)	110,9(1)	C(1)–O(1)–Co(1)	123,4(1)
O(1)–Co(1)–O(3)	89,3(1)	C(2)–O(2)–Co(1)	110,6(1)
O(1)–Co(1)–O(3)	96,5(1)	C(3)–O(2)–Co(1)	109,6(1)
O(1)–Co(1)–O(3)	169,9(1)	C(3)–O(2)–C(2)	115,4(1)
O(1)–Co(1)–Br(1)	104,9(1)	C(4)–O(3)–Co(1)	114,5(1)
O(1)–Co(1)–Br(1)	169,1(1)	O(1)–C(1)–C(2)	107,9(1)
O(1)–Co(1)–Br(1)	93,9(1)	O(2)–C(2)–C(1)	110,8(1)
O(2)–Co(1)–O(3)	76,5(1)	O(2)–C(3)–C(4)	111,5(1)
O(2)–Co(1)–Br(1)	96,3(1)	O(3)–C(4)–C(3)	108,3(1)
O(3)–Co(1)–Br(1)	91,9(1)		

Tabelle 41: Anisotrope Auslenkungsparameter ($\times 10^3$) von tetragonalem $\text{Co}_4\text{Br}_4(\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{OH})_4$ (5).

Atom	U_{11}	U_{22}	U_{33}	U_{23}	U_{13}	U_{12}	U_{eq}
Co1	22,2(3)	21,9(3)	25,8(3)	1,3(3)	-1,0(3)	0,5(3)	23,3(2)
Br1	26,4(3)	32,0(3)	52,6(4)	6,6(3)	-9,2(3)	1,3(2)	37,0(2)
O1	21,0(17)	20,2(16)	23,0(15)	1,8(14)	2,9(14)	-2,1(12)	21,4(7)
O2	30,7(19)	30,9(18)	28,5(19)	5,3(18)	-0,5(18)	1,8(15)	30,1(8)
O3	35,3(21)	21,3(18)	38,1(22)	0,0(15)	4,9(20)	0,2(17)	31,6(8)
C1	26,4(25)	26,3(24)	35,4(30)	-4,1(21)	0,8(22)	4,1(20)	29,3(12)
C2	36,0(30)	34,0(27)	28,5(29)	-1,2(23)	-2,1(23)	5,2(22)	32,8(12)
C3	37,7(30)	38,1(28)	33,8(29)	12,2(24)	-3,2(28)	7,7(24)	36,5(13)
C4	33,0(29)	28,4(27)	50,0(37)	8,3(26)	2,9(26)	-1,0(22)	37,1(14)

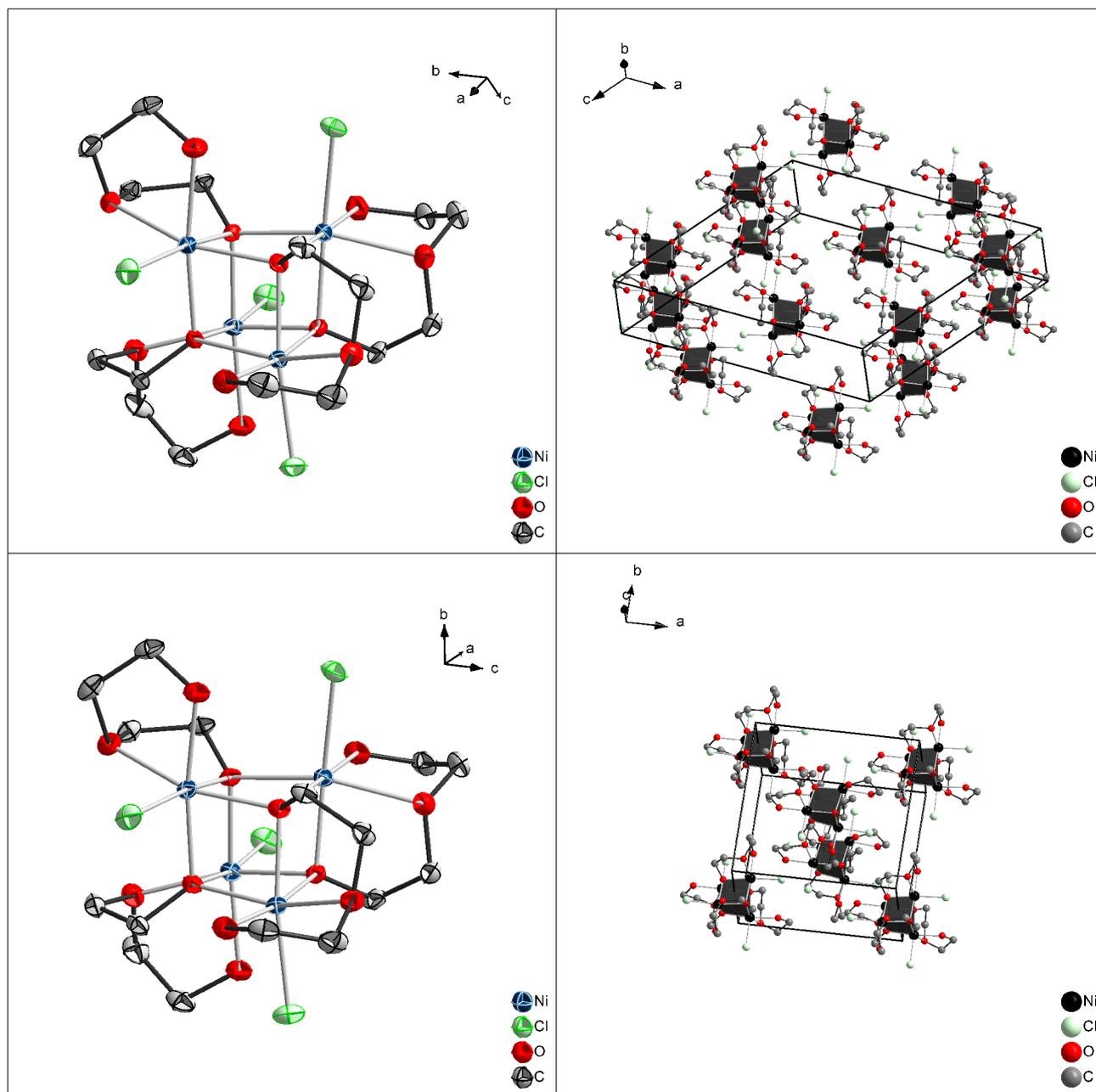
7.1.4 $\text{Ni}_4\text{Cl}_4(\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{OH})_4$ 

Abbildung 55: Molekülstrukturen mit Schwingungsellipsoiden (links) und Elementarzellen mit schwarz hervorgehobenen Ni_4O_4 -Heterocubaneinheiten (rechts) von monoklinem (6, oben) und tetragonalem (7, unten) $\text{Ni}_4\text{Cl}_4(\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{OH})_4$.

Tabelle 42: Zusammenfassung der wichtigsten Strukturdaten und Messparameter von monoklinem $Ni_4Cl_4(OCH_2CH_2OCH_2CH_2OH)_4$ (**6**).

Summenformel:	$C_{16}H_{36}O_{12}Cl_4Ni_4$
Kristallsystem:	monoklin
Raumgruppe:	C2/c (Nr. 15)
Gitterparameter /pm:	a = 2055,2(4) b = 932,1(2) c = 1727,4(4)
Winkel /°	$\beta = 125,2(1)$
Zellvolumen / 10^6 pm ³ :	2705,8(14)
Zahl der Formeleinheiten pro EZ:	4
Berechnete Dichte /g cm ⁻³ :	2,0
Messanordnung:	STOE IPDS 1 (Graphit-Monochromator)
Wellenlänge /pm:	71,073 (Mo-K α)
Messtemperatur /K:	203(2)
Kristallabmessungen /mm ³ :	0,2 × 0,2 × 0,5
2 θ -Messbereich /°:	3,3 ≤ 2 θ ≤ 52,0
Index-Bereich:	-25 ≤ h ≤ 25 -11 ≤ k ≤ 11 -19 ≤ l ≤ 21
Messmodus /°:	0 ≤ φ ≤ 200, $\Delta\varphi = 1,6$
Absorptionskoeffizient /mm ⁻¹ :	3,19
F(000):	1632
Reflexanzahl gemessen (davon unabhängig):	9055 (2587) ($R_{int} = 0,0583$)
Mittelung:	Laueklasse 2/m
Strukturverfeinerung:	Methode der kleinsten Fehlerquadrate, volle Matrix
Anzahl der freien Parameter:	166
Restelektronendichte / 10^{-6} e pm ⁻³ :	+0,70 bis -0,89
R1:	0,041
R1 ($F_o^2 > 4\sigma(F_o^2)$):	0,035 (2299 Reflexe)
wR2:	0,101
Goof:	1,212

7 Anhang

Tabelle 43: Bindungslängen (in pm) von monoklinem $Ni_4Cl_4(OCH_2CH_2OCH_2CH_2OH)_4$ (**6**).

Ni(1)–O(1)	202,3(1)	Ni(2)–O(2)	214,4(1)	O(4)–C(5)	142,9(1)
Ni(1)–O(4)	203,5(1)	Ni(2)–O(3)	212,0(1)	O(5)–C(6)	145,4(1)
Ni(1)–O(4)	208,9(1)	Ni(2)–O(4)	202,6(1)	O(5)–C(7)	144,4(1)
Ni(1)–O(5)	214,4(1)	Ni(2)–Cl(2)	234,9(1)	O(6)–C(8)	143,6(1)
Ni(1)–O(6)	212,9(1)	O(1)–C(1)	141,4(1)	C(1)–C(2)	151,1(1)
Ni(1)–Cl(1)	233,5(1)	O(2)–C(2)	145,9(1)	C(3)–C(4)	149,2(1)
Ni(2)–O(1)	205,1(1)	O(2)–C(3)	144,7(1)	C(5)–C(6)	150,7(1)
Ni(2)–O(1)	208,0(1)	O(3)–C(4)	143,9(1)	C(7)–C(8)	149,7(1)

Tabelle 44: Bindungswinkel (in °) von monoklinem $Ni_4Cl_4(OCH_2CH_2OCH_2CH_2OH)_4$ (**6**).

O(1)–Ni(1)–O(4)	82,9(1)	Ni(1)–O(1)–Ni(2)	96,8(1)
O(1)–Ni(1)–O(4)	82,4(1)	Ni(1)–O(1)–Ni(2)	96,2(1)
O(1)–Ni(1)–O(5)	158,2(1)	Ni(2)–O(1)–Ni(2)	100,8(1)
O(1)–Ni(1)–O(6)	89,6(1)	C(1)–O(1)–Ni(1)	125,2(1)
O(1)–Ni(1)–Cl(1)	101,7(1)	C(1)–O(1)–Ni(2)	111,7(1)
O(4)–Ni(1)–O(4)	80,1(1)	C(1)–O(1)–Ni(2)	121,3(1)
O(4)–Ni(1)–O(5)	80,4(1)	C(2)–O(2)–Ni(2)	109,8(1)
O(4)–Ni(1)–O(5)	108,2(1)	C(3)–O(2)–Ni(2)	106,6(1)
O(4)–Ni(1)–O(6)	94,8(1)	C(3)–O(2)–C(2)	115,1(1)
O(4)–Ni(1)–O(6)	171,0(1)	C(4)–O(3)–Ni(2)	114,7(1)
O(4)–Ni(1)–Cl(1)	170,8(1)	Ni(1)–O(4)–Ni(1)	99,8(1)
O(4)–Ni(1)–Cl(1)	92,6(1))	Ni(2)–O(4)–Ni(1)	97,5(1)
O(5)–Ni(1)–O(6)	78,0(1)	Ni(2)–O(4)–Ni(1)	95,4(1)
O(5)–Ni(1)–Cl(1)	96,9(1)	C(5)–O(4)–Ni(1)	111,8(1)
O(6)–Ni(1)–Cl(1)	93,1(1)	C(5)–O(4)–Ni(1)	123,3(1)
O(1)–Ni(2)–O(1)	79,1(1)	C(5)–O(4)–Ni(2)	123,9(1)
O(1)–Ni(2)–O(2)	80,0(1)	C(6)–O(5)–Ni(1)	109,4(1)
O(1)–Ni(2)–O(2)	106,6(1)	C(7)–O(5)–Ni(1)	106,2(1)
O(1)–Ni(2)–O(3)	96,1(1)	C(7)–O(5)–C(6)	116,2(1)
O(1)–Ni(2)–O(3)	172,0(1)	C(8)–O(6)–Ni(1)	115,0(1)
O(1)–Ni(2)–Cl(2)	171,0(1)	O(1)–C(1)–C(2)	108,4(1)
O(1)–Ni(2)–Cl(2)	93,6(1)	O(2)–C(2)–C(1)	110,9(1)
O(2)–Ni(2)–O(3)	78,6(1)	O(2)–C(3)–C(4)	111,7(1)
O(2)–Ni(2)–Cl(2)	97,3(1)	O(3)–C(4)–C(3)	107,9(1)
O(3)–Ni(2)–Cl(2)	91,8(1)	O(4)–C(5)–C(6)	107,9(1)
O(4)–Ni(2)–O(1)	83,3(1)	O(5)–C(6)–C(5)	111,7(1)
O(4)–Ni(2)–O(1)	81,7(1)	O(5)–C(7)–C(8)	111,3(1)
O(4)–Ni(2)–O(2)	159,5(1)	O(6)–C(8)–C(7)	107,5(1)
O(4)–Ni(2)–O(3)	91,4(1)		
O(4)–Ni(2)–Cl(2)	101,0(1)		

7 Anhang

Tabelle 45: Anisotrope Auslenkungsparameter ($\times 10^3$) von monoklinem $Ni_4Cl_4(OCH_2CH_2OCH_2CH_2OH)_4$ (6).

Atom	U ₁₁	U ₂₂	U ₃₃	U ₂₃	U ₁₃	U ₁₂	U _{eq}
Ni1	14,4(2)	15,1(2)	17,4(2)	-0,1(1)	7,1(2)	1,3(1)	16,8(2)
Ni2	15,6(2)	16,5(2)	15,2(2)	-1,4(1)	7,6(2)	0,5(1)	16,5(2)
Cl1	19,6(4)	32,9(4)	21,8(4)	3,3(3)	4,4(3)	4,3(3)	29,1(2)
Cl2	26,7(4)	37,1(5)	27,8(4)	-5,0(3)	18,6(3)	2,4(3)	28,9(2)
O1	14,3(9)	13,1(10)	17,5(9)	-1,4(7)	7,3(8)	-0,9(7)	16,0(4)
O2	21,4(10)	19,0(11)	23,9(10)	-4,6(8)	8,4(9)	1,2(8)	24,1(5)
O3	24,6(11)	29,9(12)	18,5(10)	-1,1(9)	8,1(9)	1,5(9)	26,8(5)
O4	18,7(10)	15,0(10)	15,2(9)	2,6(7)	8,8(8)	0,4(7)	16,9(4)
O5	26,7(11)	20,5(11)	30,1(11)	-1,4(8)	15,2(10)	3,3(9)	26,4(5)
O6	22,4(10)	25,3(12)	32,4(12)	0,6(9)	16,6(10)	3,0(9)	26,3(5)
C1	16,7(13)	18,8(15)	21,4(14)	-3,4(11)	7,9(11)	-5,3(11)	20,8(6)
C2	21,0(14)	18,1(14)	24,3(15)	-0,0(12)	8,3(12)	-3,7(12)	23,9(6)
C3	34,1(17)	33,8(19)	28,5(17)	-15,2(14)	16,4(15)	-6,7(15)	33,1(8)
C4	28,5(16)	39,9(19)	17,4(14)	-9,1(13)	10,6(13)	-8,7(15)	30,1(7)
C5	26,0(14)	24,0(16)	20,3(14)	9,4(12)	11,5(12)	0,7(12)	24,5(6)
C6	28,0(17)	21,6(16)	32,9(17)	-10,9(13)	14,7(14)	-1,9(13)	29,1(7)
C7	28,1(17)	30,4(12)	39,3(18)	-0,5(14)	17,6(15)	10,5(14)	33,6(8)
C8	25,6(15)	36,7(19)	36,2(17)	-6,0(15)	18,8(14)	5,5(14)	32,2(7)

Tabelle 46: Zusammenfassung der wichtigsten Strukturdaten und Messparameter von tetragonalem $Ni_4Cl_4(OCH_2CH_2OCH_2CH_2OH)_4$ (7).

Summenformel:	$C_{16}H_{36}O_{12}Cl_4Ni_4$
Kristallsystem:	tetragonal
Raumgruppe:	$P\bar{4}2_1c$ (Nr. 114)
Gitterparameter /pm:	$a = 1227,6(2)$ $c = 926,7(2)$
Zellvolumen / 10^6 pm ³ :	1396,6(4)
Zahl der Formeleinheiten pro EZ:	2
Berechnete Dichte /g cm ⁻³ :	1,9
Messanordnung:	STOE IPDS 1 (Graphit-Monochromator)
Wellenlänge /pm:	71,073 (Mo-K α)
Messtemperatur /K:	203(2)
Kristallabmessungen /mm ³ :	$0,4 \times 0,4 \times 1,0$
2 θ -Messbereich /°:	$3,3 \leq 2\theta \leq 51,9$
Index-Bereich:	$-15 \leq h \leq 13$ $-14 \leq k \leq 15$ $-10 \leq l \leq 10$
Messmodus /°:	$0 \leq \varphi \leq 180, \Delta\varphi = 1,0$
Absorptionskoeffizient /mm ⁻¹ :	3,09
F(000):	816
Reflexanzahl gemessen (davon unabhängig):	8595 (1291) ($R_{int} = 0,046$)
Mittlung:	Laueklasse 4/mmm
Strukturverfeinerung:	Methode der kleinsten Fehlerquadrate, volle Matrix
Anzahl der freien Parameter:	84
Restelektronendichte / 10^{-6} e pm ⁻³ :	+0,69 bis -0,70
R1:	0,025
R1 ($F_o^2 > 4\sigma(F_o^2)$):	0,024 (1266 Reflexe)
wR2:	0,064
Goof:	1,249

7 Anhang

Tabelle 47: Bindungslängen (in pm) von tetragonalem $Ni_4Cl_4(OCH_2CH_2OCH_2CH_2OH)_4$ (7).

Ni(1)–O(1)	203,2(1)	Ni(1)–O(3)	212,0(1)	O(2)–C(3)	144,6(1)
Ni(1)–O(1)	204,2(1)	Ni(1)–Cl(1)	234,8(1)	O(3)–C(4)	143,2(1)
Ni(1)–O(1)	208,6(1)	O(1)–C(1)	142,2(1)	C(1)–C(2)	151,0(1)
Ni(1)–O(2)	215,0(1)	O(2)–C(2)	146,1(1)	C(3)–C(4)	151,0(1)

Tabelle 48: Bindungswinkel (in °) von tetragonalem $Ni_4Cl_4(OCH_2CH_2OCH_2CH_2OH)_4$ (7).

O(1)–Ni(1)–O(1)	82,9(1)	Ni(1)–O(1)–Ni(1)	97,3(1)
O(1)–Ni(1)–O(1)	81,8(1)	Ni(1)–O(1)–Ni(1)	95,9(1)
O(1)–Ni(1)–O(1)	79,0(1)	Ni(1)–O(1)–Ni(1)	100,9(1)
O(1)–Ni(1)–O(2)	158,9(1)	C(1)–O(1)–Ni(1)	124,2(1)
O(1)–Ni(1)–O(2)	80,4(1)	C(1)–O(1)–Ni(1)	111,4(1)
O(1)–Ni(1)–O(2)	107,4(1)	C(1)–O(1)–Ni(1)	122,3(1)
O(1)–Ni(1)–O(3)	90,8(1)	C(2)–O(2)–Ni(1)	109,5(1)
O(1)–Ni(1)–O(3)	96,1(1)	C(3)–O(2)–Ni(1)	107,2(1)
O(1)–Ni(1)–O(3)	171,6(1)	C(3)–O(2)–C(2)	114,8(1)
O(1)–Ni(1)–Cl(1)	101,0(1)	C(4)–O(3)–Ni(1)	115,6(1)
O(1)–Ni(1)–Cl(1)	170,9(1)	O(1)–C(1)–C(2)	108,8(1)
O(1)–Ni(1)–Cl(1)	93,3(1)	O(2)–C(2)–C(1)	111,0(1)
O(2)–Ni(1)–O(3)	78,3(1)	O(2)–C(3)–C(4)	111,4(1)
O(2)–Ni(1)–Cl(1)	97,5(1)	O(3)–C(4)–C(3)	107,9(1)
O(3)–Ni(1)–Cl(1)	92,1(1)		

Tabelle 49: Anisotrope Auslenkungsparameter ($\times 10^3$) von tetragonalem $Ni_4Cl_4(OCH_2CH_2OCH_2CH_2OH)_4$ (7).

Atom	U_{11}	U_{22}	U_{33}	U_{23}	U_{13}	U_{12}	U_{eq}
Ni1	15,6(2)	16,3(2)	19,9(2)	-1,5(1)	0,6(1)	0,6(1)	17,2(2)
Cl1	18,0(3)	29,0(3)	40,8(4)	-6,9(2)	4,9(2)	2,1(2)	29,3(2)
O1	16,0(6)	16,6(6)	20,5(9)	1,8(5)	1,5(6)	-1,0(5)	17,7(3)
O2	23,5(7)	24,3(7)	23,7(9)	-2,6(6)	0,4(6)	1,4(6)	23,8(4)
O3	24,2(7)	18,5(7)	32,2(10)	-0,3(6)	-0,2(7)	0,4(6)	24,9(4)
C1	18,7(9)	20,8(9)	28,0(15)	4,1(8)	5,6(8)	-1,8(9)	22,5(5)
C2	25,2(10)	25,5(10)	22,1(11)	-2,9(8)	-5,3(8)	1,0(9)	24,3(5)
C3	32,0(11)	29,0(11)	30,9(15)	-10,1(9)	0,9(9)	7,4(9)	30,6(6)
C4	27,5(11)	20,4(10)	39,5(14)	-8,5(9)	-1,4(9)	3,3(8)	29,1(5)

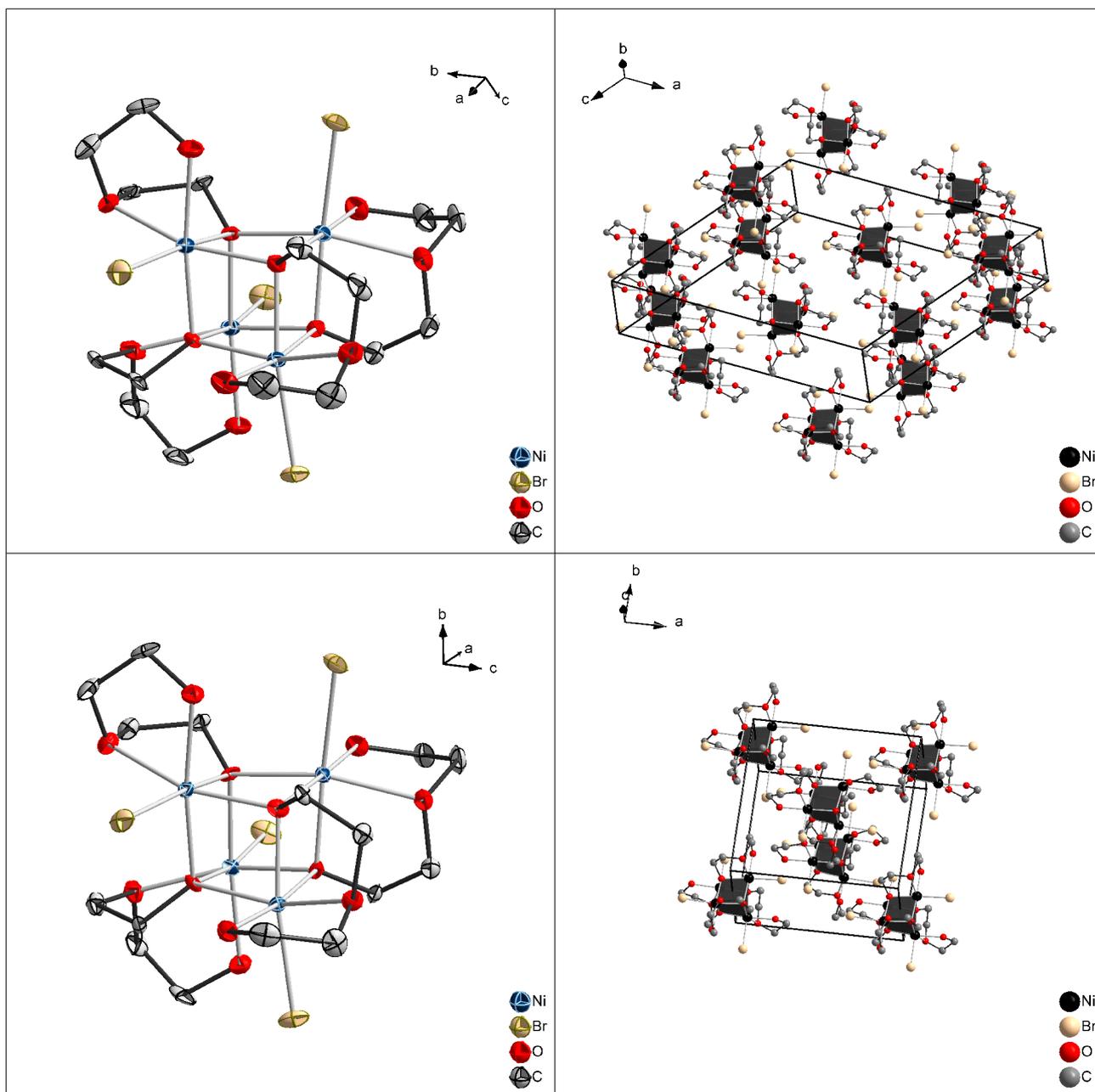
7.1.5 $\text{Ni}_4\text{Br}_4(\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{OH})_4$ 

Abbildung 56: Molekülstrukturen mit Schwingungsellipsoiden (links) und Elementarzellen mit schwarz hervorgehobenen Ni_4O_4 -Heterocubaneinheiten (rechts) von monoklinem (8, oben) und tetragonalem (9, unten) $\text{Ni}_4\text{Br}_4(\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{OH})_4$.

Tabelle 50: Zusammenfassung der wichtigsten Strukturdaten und Messparameter von monoklinem $Ni_4Br_4(OCH_2CH_2OCH_2CH_2OH)_4$ (**8**).

Summenformel:	$C_{16}H_{36}O_{12}Br_4Ni_4$
Kristallsystem:	monoklin
Raumgruppe:	C2/c (Nr. 15)
Gitterparameter /pm:	a = 2103,7(4) b = 937,9(2) c = 1758,6(4)
Winkel /°	$\beta = 124,9(1)$
Zellvolumen / 10^6 pm ³ :	2846,7(15)
Zahl der Formeleinheiten pro EZ:	4
Berechnete Dichte /g cm ⁻¹ :	2,3
Messanordnung:	STOE IPDS 1 (Graphit-Monochromator)
Wellenlänge /pm:	71,073 (Mo-K α)
Messtemperatur /K:	203(2)
Kristallabmessungen /mm ³ :	0,2 × 0,2 × 0,5
2 θ -Messbereich /°:	3,3 ≤ 2 θ ≤ 51,8
Index-Bereich:	-25 ≤ h ≤ 25 -11 ≤ k ≤ 11 -21 ≤ l ≤ 20
Messmodus /°:	0 ≤ φ ≤ 200, $\Delta\varphi = 1,3$
Absorptionskoeffizient /mm ⁻¹ :	8,27
F(000):	1920
Reflexanzahl gemessen (davon unabhängig):	10717 (2730) ($R_{int} = 0,1266$)
Mittelung:	Laueklasse 2/m
Strukturverfeinerung:	Methode der kleinsten Fehlerquadrate, volle Matrix
Anzahl der freien Parameter:	166
Restelektronendichte / 10^{-6} e pm ⁻¹ :	+0,90 bis -1,39
R1:	0,057
R1 ($F_o^2 > 4\sigma(F_o^2)$):	0,041 (2177 Reflexe)
wR2:	0,101
Goof:	1,035

7 Anhang

Tabelle 51: Bindungslängen (in pm) von monoklinem $Ni_4Br_4(OCH_2CH_2OCH_2CH_2OH)_4$ (**8**).

Ni(1)–O(1)	203,5(1)	Ni(2)–O(2)	214,9(1)	O(4)–C(5)	142,0(1)
Ni(1)–O(4)	203,6(1)	Ni(2)–O(3)	211,8(1)	O(5)–C(6)	144,5(1)
Ni(1)–O(4)	209,9(1)	Ni(2)–O(4)	203,6(1)	O(5)–C(7)	145,0(1)
Ni(1)–O(5)	215,8(1)	Ni(2)–Br(2)	249,8(1)	O(6)–C(8)	143,7(1)
Ni(1)–O(6)	213,0(1)	O(1)–C(1)	142,6(1)	C(1)–C(2)	151,2(1)
Ni(1)–Br(1)	248,5(1)	O(2)–C(2)	144,5(1)	C(3)–C(4)	149,2(1)
Ni(2)–O(1)	204,1(1)	O(2)–C(3)	144,0(1)	C(5)–C(6)	151,1(1)
Ni(2)–O(1)	208,4(1)	O(3)–C(4)	146,0(1)	C(7)–C(8)	146,5(1)

Tabelle 52: Bindungswinkel (in °) von monoklinem $Ni_4Br_4(OCH_2CH_2OCH_2CH_2OH)_4$ (**8**).

O(1)–Ni(1)–O(4)	82,5(1)	Ni(1)–O(1)–Ni(2)	97,4(1)
O(1)–Ni(1)–O(4)	81,8(1)	Ni(1)–O(1)–Ni(2)	96,5(1)
O(1)–Ni(1)–O(5)	158,1(1)	Ni(2)–O(1)–Ni(2)	100,2(1)
O(1)–Ni(1)–O(6)	90,2(1)	C(1)–O(1)–Ni(1)	124,5(1)
O(1)–Ni(1)–Br(1)	102,9(1)	C(1)–O(1)–Ni(2)	111,4(1)
O(4)–Ni(1)–O(4)	79,9(1)	C(1)–O(1)–Ni(2)	121,8(1)
O(4)–Ni(1)–O(5)	80,4(1)	C(2)–O(2)–Ni(2)	109,3(1)
O(4)–Ni(1)–O(5)	108,4(1)	C(3)–O(2)–Ni(2)	107,7(1)
O(4)–Ni(1)–O(6)	95,5(1)	C(3)–O(2)–C(2)	114,4(1)
O(4)–Ni(1)–O(6)	171,2(1)	C(4)–O(3)–Ni(2)	115,4(1)
O(4)–Ni(1)–Br(1)	170,6(1)	Ni(1)–O(4)–Ni(1)	99,9(1)
O(4)–Ni(1)–Br(1)	93,1(1)	Ni(2)–O(4)–Ni(1)	98,1(1)
O(5)–Ni(1)–O(6)	78,0(1)	Ni(2)–O(4)–Ni(1)	95,5(1)
O(5)–Ni(1)–Br(1)	96,0(1)	C(5)–O(4)–Ni(1)	111,3(1)
O(6)–Ni(1)–Br(1)	92,2(1)	C(5)–O(4)–Ni(1)	123,1(1)
O(1)–Ni(2)–O(1)	79,6(1)	C(5)–O(4)–Ni(2)	124,0(1)
O(1)–Ni(2)–O(2)	80,1(1)	C(6)–O(5)–Ni(1)	109,1(1)
O(1)–Ni(2)–O(2)	106,7(1)	C(7)–O(5)–Ni(1)	106,1(1)
O(1)–Ni(2)–O(3)	96,8(1)	C(7)–O(5)–C(6)	115,6(1)
O(1)–Ni(2)–O(3)	173,0(1)	C(8)–O(6)–Ni(1)	114,4(1)
O(1)–Ni(2)–Br(2)	170,8(1)	O(1)–C(1)–C(2)	107,1(1)
O(1)–Ni(2)–Br(2)	93,6(1)	O(2)–C(2)–C(1)	111,5(1)
O(2)–Ni(2)–O(3)	78,3(1)	O(2)–C(3)–C(4)	112,7(1)
O(2)–Ni(2)–Br(2)	96,2(1)	O(3)–C(4)–C(3)	107,2(1)
O(3)–Ni(2)–Br(2)	90,6(1)	O(4)–C(5)–C(6)	108,5(1)
O(4)–Ni(2)–O(1)	83,2(1)	O(5)–C(6)–C(5)	111,7(1)
O(4)–Ni(2)–O(1)	81,3(1)	O(5)–C(7)–C(8)	111,8(1)
O(4)–Ni(2)–O(2)	159,7(1)	O(6)–C(8)–C(7)	109,0(1)
O(4)–Ni(2)–O(3)	92,4(1)		
O(4)–Ni(2)–Br(2)	101,9(1)		

7 Anhang

Tabelle 53: Anisotrope Auslenkungsparameter ($\times 10^3$) von monoklinem $Ni_4Br_4(OCH_2CH_2OCH_2CH_2OH)_4$ (**8**).

Atom	U_{11}	U_{22}	U_{33}	U_{23}	U_{13}	U_{12}	U_{eq}
Ni1	11,3(3)	15,2(3)	16,9(3)	-0,7(2)	4,6(3)	-1,6(2)	16,4(2)
Ni2	13,2(3)	16,9(4)	12,9(3)	-0,9(2)	4,9(3)	0,6(2)	15,8(2)
Br1	17,0(3)	35,5(4)	22,3(3)	-6,0(2)	0,6(2)	-5,2(2)	31,0(2)
Br2	25,7(3)	40,5(4)	27,1(3)	-5,4(2)	17,4(3)	30,0(2)	29,8(2)
O1	10,3(15)	14,7(17)	13,5(16)	1,4(13)	3,0(13)	3,9(13)	14,9(7)
O2	20,9(18)	22,5(19)	19,2(18)	-9,3(15)	6,5(15)	-1,1(15)	23,7(8)
O3	21,7(19)	31,4(22)	14,5(17)	-0,1(16)	4,2(15)	-0,2(16)	26,0(9)
O4	14,5(16)	14,7(17)	17,4(17)	2,7(13)	6,9(14)	1,1(13)	16,8(7)
O5	23,4(19)	21,7(20)	31,2(21)	0,3(16)	12,0(17)	-6,7(16)	27,5(9)
O6	20,4(20)	32,9(22)	32,2(21)	2,1(17)	15,8(18)	-2,2(16)	28,1(9)
C1	15,6(24)	17,8(25)	18,7(24)	7,7(20)	2,8(20)	8,1(20)	21,3(11)
C2	16,1(23)	16,2(25)	20,4(25)	-1,7(20)	0,7(20)	-8,8(20)	23,0(11)
C3	40,1(34)	33,1(33)	24,9(29)	-14,1(25)	16,6(27)	-7,8(27)	33,8(14)
C4	25,5(28)	45,0(38)	12,8(24)	-7,9(24)	2,5(21)	-9,6(27)	32,6(14)
C5	25,1(27)	24,2(27)	22,7(26)	5,7(22)	12,6(23)	-0,6(23)	24,6(11)
C6	27,2(29)	20,3(27)	37,7(33)	13,2(24)	16,4(26)	3,6(23)	29,6(13)
C7	28,0(30)	27,6(32)	42,8(36)	3,6(25)	19,2(28)	-11,9(24)	33,4(14)
C8	25,2(29)	39,5(36)	46,2(37)	3,3(29)	23,3(28)	-7,3(26)	35,3(14)

Tabelle 54: Zusammenfassung der wichtigsten Strukturdaten und Messparameter von tetragonalem $Ni_4Br_4(OCH_2CH_2OCH_2CH_2OH)_4$ (9).

Summenformel:	$C_{16}H_{36}O_{12}Br_4Ni_4$
Kristallsystem:	tetragonal
Raumgruppe:	$P\bar{4}2_1c$ (Nr. 114)
Gitterparameter /pm:	$a = 1253,8(2)$ $c = 928,5(2)$
Zellvolumen / 10^6 pm ³ :	1459,6(4)
Zahl der Formeleinheiten pro EZ:	2
Berechnete Dichte /g cm ⁻¹ :	2,2
Messanordnung:	STOE IPDS 1 (Graphit-Monochromator)
Wellenlänge /pm:	71,073 (Mo-K α)
Messtemperatur /K:	203(2)
Kristallabmessungen /mm ³ :	0,1 \times 0,1 \times 1,3
2 θ -Messbereich /°:	3,3 \leq 2 θ \leq 52,0
Index-Bereich:	-14 \leq h \leq 15 -15 \leq k \leq 15 -9 \leq l \leq 11
Messmodus /°:	0 \leq φ \leq 240, $\Delta\varphi = 1,8$
Absorptionskoeffizient /mm ⁻¹ :	8,07
F(000):	960
Reflexanzahl gemessen (davon unabhängig):	7019 (1423) ($R_{int} = 0,1442$)
Mittlung:	Laueklasse 4/mmm
Strukturverfeinerung:	Methode der kleinsten Fehlerquadrate, volle Matrix
Anzahl der freien Parameter:	84
Restelektronendichte / 10^{-6} e pm ⁻¹ :	+0,62 bis -0,57
R1:	0,055
R1 ($F_o^2 > 4\sigma(F_o^2)$):	0,041 (1211 Reflexe)
wR2:	0,087
Goof:	1,038

7 Anhang

Tabelle 55: Bindungslängen (in pm) von tetragonalem $Ni_4Br_4(OCH_2CH_2OCH_2CH_2OH)_4$ (9).

Ni(1)–O(1)	203,9(1)	Ni(1)–O(3)	211,6(1)	O(2)–C(3)	143,3(1)
Ni(1)–O(1)	204,3(1)	Ni(1)–Br(1)	250,0(1)	O(3)–C(4)	142,9(1)
Ni(1)–O(1)	209,6(1)	O(1)–C(1)	141,8(1)	C(1)–C(2)	150,9(1)
Ni(1)–O(2)	215,6(1)	O(2)–C(2)	145,8(1)	C(3)–C(4)	150,8(1)

Tabelle 56: Bindungswinkel (in °) von tetragonalem $Ni_4Br_4(OCH_2CH_2OCH_2CH_2OH)_4$ (9).

O(1)–Ni(1)–O(1)	82,8(1)	Ni(1)–O(1)–Ni(1)	97,6(1)
O(1)–Ni(1)–O(1)	81,5(1)	Ni(1)–O(1)–Ni(1)	96,0(1)
O(1)–Ni(1)–O(1)	79,2(1)	Ni(1)–O(1)–Ni(1)	100,6(1)
O(1)–Ni(1)–O(2)	159,0(1)	C(1)–O(1)–Ni(1)	124,6(1)
O(1)–Ni(1)–O(2)	80,5(1)	C(1)–O(1)–Ni(1)	111,2(1)
O(1)–Ni(1)–O(2)	107,7(1)	C(1)–O(1)–Ni(1)	122,1(1)
O(1)–Ni(1)–O(3)	91,5(1)	C(2)–O(2)–Ni(1)	109,3(1)
O(1)–Ni(1)–O(3)	96,7(1)	C(3)–O(2)–Ni(1)	107,7(1)
O(1)–Ni(1)–O(3)	172,3(1)	C(3)–O(2)–C(2)	114,9(1)
O(1)–Ni(1)–Br(1)	102,0(1)	C(4)–O(3)–Ni(1)	116,2(1)
O(1)–Ni(1)–Br(1)	171,0(1)	O(1)–C(1)–C(2)	109,3(1)
O(1)–Ni(1)–Br(1)	93,9(1)	O(2)–C(2)–C(1)	111,0(1)
O(2)–Ni(1)–O(3)	77,8(1)	O(2)–C(3)–C(4)	111,9(1)
O(2)–Ni(1)–Br(1)	96,2(1)	O(3)–C(4)–C(3)	107,7(1)
O(3)–Ni(1)–Br(1)	90,8(1)		

Tabelle 57: Anisotrope Auslenkungsparameter ($\times 10^3$) von tetragonalem $\text{Ni}_4\text{Br}_4(\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{OH})_4$ (**9**).

Atom	U_{11}	U_{22}	U_{33}	U_{23}	U_{13}	U_{12}	U_{eq}
Ni1	12,3(4)	12,4(4)	12,7(3)	1,4(3)	0,9(3)	-0,5(3)	12,4(2)
Br1	15,9(3)	23,7(4)	36,9(4)	7,9(4)	7,3(4)	-2,0(2)	25,5(2)
O1	13,5(22)	11,9(21)	15,9(19)	-5,7(17)	3,8(18)	1,2(15)	13,8(8)
O2	21,9(23)	20,1(23)	17,5(25)	4,1(19)	-0,8(20)	-2,3(18)	19,9(10)
O3	22,6(25)	16,2(23)	22,3(23)	-1,6(18)	0,4(23)	-1,5(19)	20,3(10)
C1	17,7(33)	15,2(30)	11,6(30)	-2,4(26)	4,9(25)	0,1(25)	14,9(13)
C2	23,3(34)	22,3(32)	17,4(31)	3,3(29)	-1,3(31)	-2,1(27)	21,0(14)
C3	40,7(43)	23,0(34)	19,9(32)	10,8(30)	-1,9(38)	-5,7(31)	27,9(15)
C4	26,8(39)	13,2(31)	36,1(41)	13,3(31)	-3,3(32)	-0,6(27)	25,3(16)

7.1.6 $\text{Ni}_4\text{I}_4(\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{OH})_4$

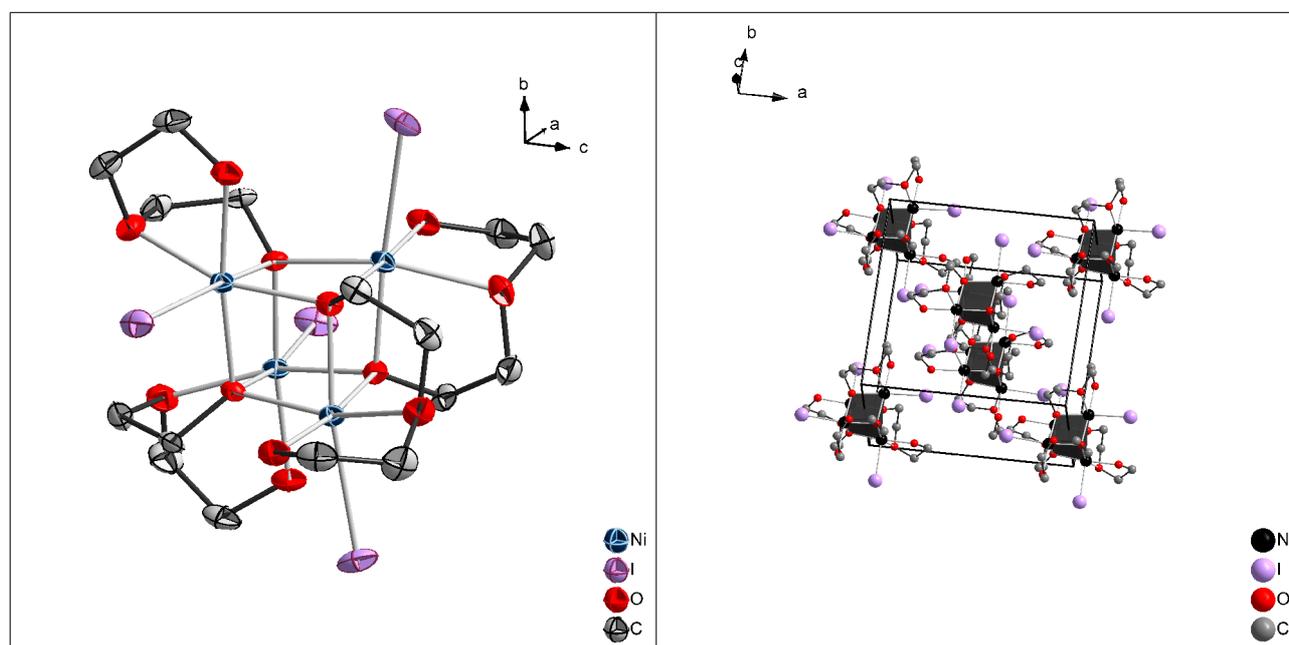


Abbildung 57: Molekülstruktur mit Schwingungsellipsoiden (links) und Elementarzelle mit schwarzhervorgehobenen Ni_4O_4 -Heterocubaneinheiten (rechts) von tetragonalem $\text{Ni}_4\text{I}_4(\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{OH})_4$ (**10**).

7 Anhang

Tabelle 58: Zusammenfassung der wichtigsten Strukturdaten und Messparameter von tetragonalem $Ni_4I_4(OCH_2CH_2OCH_2CH_2OH)_4$ (**10**).

Summenformel:	$C_{16}H_{36}O_{12}I_4Ni_4$
Kristallsystem:	tetragonal
Raumgruppe:	$P\bar{4}2_1c$ (Nr. 114)
Gitterparameter /pm:	$a = 1297,4(2)$ $c = 928,5(2)$
Zellvolumen / 10^6 pm ³ :	1562,9(4)
Zahl der Formeleinheiten pro EZ:	2
Berechnete Dichte /g cm ⁻¹ :	2,5
Messanordnung:	STOE IPDS 1 (Graphit-Monochromator)
Wellenlänge /pm:	71,073 (Mo-K α)
Messtemperatur /K:	204(2)
Kristallabmessungen /mm ³ :	$0,4 \times 0,4 \times 1,0$
2 θ -Messbereich /°:	$3,3 \leq 2\theta \leq 51,9$
Index-Bereich:	$-15 \leq h \leq 15$ $-15 \leq k \leq 15$ $-10 \leq l \leq 10$
Messmodus /°:	$0 \leq \varphi \leq 180, \Delta\varphi = 1,3$
Absorptionskoeffizient /mm ⁻¹ :	6,37
F(000):	1104
Reflexanzahl gemessen (davon unabhängig):	10042 (1427) ($R_{int} = 0,030$)
Mittelung:	Laueklasse 4/mmm
Strukturverfeinerung:	Methode der kleinsten Fehlerquadrate, volle Matrix
Anzahl der freien Parameter:	84
Restelektronendichte / 10^{-6} e pm ⁻¹ :	+0,32 bis -0,39
R1:	0,016
R1 ($F_o^2 > 4\sigma(F_o^2)$):	0,015 (1405 Reflexe)
wR2:	0,039
Goof:	1,051

Tabelle 59: Bindungslängen (in pm) von tetragonalem $Ni_4I_4(OCH_2CH_2OCH_2CH_2OH)_4$ (**10**).

Ni(1)–O(1)	203,3(1)	Ni(1)–O(3)	210,7(1)	O(2)–C(3)	144,3(1)
Ni(1)–O(1)	204,9(1)	Ni(1)–I(1)	271,4(1)	O(3)–C(4)	143,5(1)
Ni(1)–O(1)	209,7(1)	O(1)–C(1)	143,0(1)	C(1)–C(2)	151,0(1)
Ni(1)–O(2)	216,2(1)	O(2)–C(2)	145,8(1)	C(3)–C(4)	151,3(1)

Tabelle 60: Bindungswinkel (in °) von tetragonalem $Ni_4I_4(OCH_2CH_2OCH_2CH_2OH)_4$ (**10**).

O(1)–Ni(1)–O(1)	82,1(1)	Ni(1)–O(1)–Ni(1)	98,3(1)
O(1)–Ni(1)–O(1)	81,0(1)	Ni(1)–O(1)–Ni(1)	96,7(1)
O(1)–Ni(1)–O(1)	79,5(1)	Ni(1)–O(1)–Ni(1)	100,3(1)
O(1)–Ni(1)–O(2)	158,5(1)	C(1)–O(1)–Ni(1)	123,6(1)
O(1)–Ni(1)–O(2)	80,8(1)	C(1)–O(1)–Ni(1)	110,1(1)
O(1)–Ni(1)–O(2)	108,6(1)	C(1)–O(1)–Ni(1)	123,1(1)
O(1)–Ni(1)–O(3)	91,6(1)	C(2)–O(2)–Ni(1)	108,6(1)
O(1)–Ni(1)–O(3)	97,6(1)	C(3)–O(2)–Ni(1)	108,3(1)
O(1)–Ni(1)–O(3)	172,3(1)	C(3)–O(2)–C(2)	114,6(1)
O(1)–Ni(1)–I(1)	103,8(1)	C(4)–O(3)–Ni(1)	116,6(1)
O(1)–Ni(1)–I(1)	171,1(1)	O(1)–C(1)–C(2)	108,5(1)
O(1)–Ni(1)–I(1)	94,7(1)	O(2)–C(2)–C(1)	111,4(1)
O(2)–Ni(1)–O(3)	77,8(1)	O(2)–C(3)–C(4)	111,1(1)
O(2)–Ni(1)–I(1)	94,8(1)	O(3)–C(4)–C(3)	107,9(1)
O(3)–Ni(1)–I(1)	89,0(1)		

7 Anhang

Tabelle 61: Anisotrope Auslenkungsparameter ($\times 10^3$) von tetragonalem $Ni_4I_4(OCH_2CH_2OCH_2CH_2OH)_4$ (**10**).

Atom	U_{11}	U_{22}	U_{33}	U_{23}	U_{13}	U_{12}	U_{eq}
Ni1	14,2(2)	17,5(2)	22,2(2)	-2,1(1)	-1,0(1)	-0,7(1)	18,0(1)
I1	24,7(1)	22,0(1)	55,1(2)	-13,6(1)	-6,8(1)	-1,0(1)	33,9(1)
O1	17,1(9)	13,6(9)	24,0(10)	1,9(8)	1,4(8)	-2,0(8)	18,2(4)
O2	22,4(10)	33,6(11)	29,5(13)	-3,8(10)	-5,5(10)	-2,1(8)	28,5(5)
O3	18,3(10)	24,9(11)	38,2(14)	-4,0(10)	0,7(8)	-1,1(9)	27,1(5)
C1	15,1(13)	23,6(14)	29,5(18)	6,0(11)	-4,9(11)	3,0(11)	22,7(6)
C2	29,1(14)	33,9(16)	25,7(18)	7,8(13)	-4,6(13)	0,3(12)	29,6(7)
C3	27,5(15)	46,0(19)	35,8(21)	-4,3(17)	-11,9(14)	-3,8(14)	36,4(8)
C4	19,2(15)	30,4(17)	52,6(22)	0,0(15)	-8,4(13)	-0,6(13)	34,0(8)

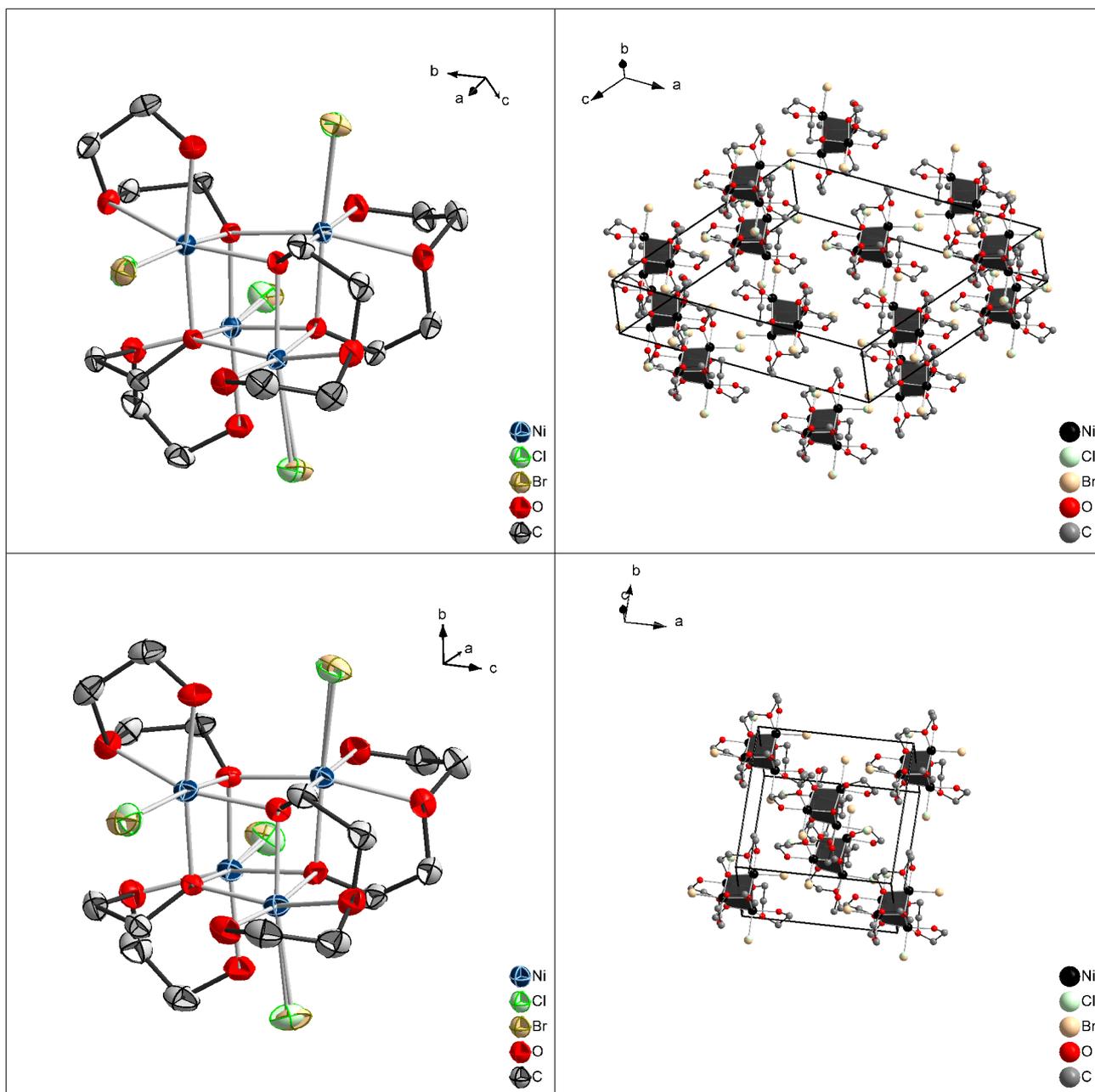
7.1.7 $\text{Ni}_4\text{Cl}_{4x}\text{Br}_{4(1-x)}(\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{OH})_4$ 

Abbildung 58: Molekülstrukturen mit Schwingungsellipsoiden (links) und Elementarzellen mit schwarz hervorgehobenen Ni_4O_4 -Heterocubaneinheiten (rechts) von monoklinem $\text{Ni}_4\text{Cl}_{2,7}\text{Br}_{1,3}(\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{OH})_4$ (11, oben) und tetragonalem $\text{Ni}_4\text{Cl}_2\text{Br}_2(\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{OH})_4$ (12, unten).

7 Anhang

Tabelle 62: Zusammenfassung der wichtigsten Strukturdaten und Messparameter von monoklinem



Summenformel:	$C_{16}H_{36}O_{12}Br_{1,3}Cl_{2,7}Ni_4$
Kristallsystem:	monoklin
Raumgruppe:	C2/c (Nr. 15)
Gitterparameter /pm:	a = 2050,4(4) b = 931,3(2) c = 1722,0(3)
Winkel /°	$\beta = 124,8(1)$
Zellvolumen / 10^6 pm ³ :	2699,8(9)
Zahl der Formeleinheiten pro EZ:	4
Berechnete Dichte /g cm ⁻¹ :	2,1
Messanordnung:	STOE IPDS 2 (Graphit-Monochromator)
Wellenlänge /pm:	71,073 (Mo-K α)
Messtemperatur /K:	200(2)
Kristallabmessungen /mm ³ :	0,1 × 0,1 × 0,3
2 θ -Messbereich /°:	2,3 ≤ 2 θ ≤ 58,5
Index-Bereich:	-28 ≤ h ≤ 25 -12 ≤ k ≤ 11 -23 ≤ l ≤ 20
Messmodus /°:	0 ≤ φ ≤ 180, $\Delta\varphi = 1,0$
Absorptionskoeffizient /mm ⁻¹ :	5,10
F(000):	1731
Reflexanzahl gemessen (davon unabhängig):	11091 (3399) ($R_{int} = 0,0381$)
Mittelung:	Laueklasse 2/m
Strukturverfeinerung:	Methode der kleinsten Fehlerquadrate, volle Matrix
Anzahl der freien Parameter:	188
Restelektronendichte / 10^{-6} e pm ⁻¹ :	+0,41 bis -0,40
R1:	0,031
R1 ($F_o^2 > 4\sigma(F_o^2)$):	0,026 (3038 Reflexe)
wR2:	0,065
Goof:	1,043

Tabelle 63: Bindungslängen (in pm) von monoklinem $Ni_4Cl_{2,7}Br_{1,3}(OCH_2CH_2OCH_2CH_2OH)_4$ (**II**).

Ni(1)–O(1)	202,2(1)	Ni(2)–O(2)	213,6(1)	O(4)–C(5)	142,0(1)
Ni(1)–O(4)	202,4(1)	Ni(2)–O(3)	210,8(1)	O(5)–C(6)	144,1(1)
Ni(1)–O(4)	206,5(1)	Ni(2)–O(4)	202,5(1)	O(5)–C(7)	143,3(1)
Ni(1)–O(5)	213,8(1)	Ni(2)–Cl(2)	232,3(1)	O(6)–C(8)	142,9(1)
Ni(1)–O(6)	210,3(1)	Ni(2)–Br(2)	245,4(1)	C(1)–C(2)	150,5(1)
Ni(1)–Cl(1)	237,0(1)	O(1)–C(1)	141,3(1)	C(3)–C(4)	148,8(1)
Ni(1)–Br(1)	242,2(1)	O(2)–C(2)	143,9(1)	C(5)–C(6)	150,7(1)
Ni(2)–O(1)	202,2(1)	O(2)–C(3)	143,1(1)	C(7)–C(8)	149,8(1)
Ni(2)–O(1)	206,9(1)	O(3)–C(4)	143,5(1)		

Tabelle 64: Bindungswinkel (in °) von monoklinem $Ni_4Cl_{2,7}Br_{1,3}(OCH_2CH_2OCH_2CH_2OH)_4$ (**II**).

O(1)–Ni(1)–O(4)	82,7(1)	O(4)–Ni(2)–O(1)	83,2(1)
O(1)–Ni(1)–O(4)	82,2(1)	O(4)–Ni(2)–O(1)	81,6(1)
O(1)–Ni(1)–O(5)	158,4(1)	O(4)–Ni(2)–O(2)	159,6(1)
O(1)–Ni(1)–O(6)	89,8(1)	O(4)–Ni(2)–O(3)	91,7(1)
O(1)–Ni(1)–Cl(1)	102,2(1)	O(4)–Ni(2)–Cl(2)	102,6(1)
O(1)–Ni(1)–Br(1)	103,5(1)	O(4)–Ni(2)–Br(2)	100,9(1)
O(4)–Ni(1)–O(4)	79,7(1)	Ni(1)–O(1)–Ni(2)	96,9(1)
O(4)–Ni(1)–O(5)	80,5(1)	Ni(1)–O(1)–Ni(2)	96,3(1)
O(4)–Ni(1)–O(5)	107,9(1)	Ni(2)–O(1)–Ni(2)	100,6(1)
O(4)–Ni(1)–O(6)	95,5(1)	C(1)–O(1)–Ni(1)	125,0(1)
O(4)–Ni(1)–O(6)	171,1(1)	C(1)–O(1)–Ni(2)	111,4(1)
O(4)–Ni(1)–Cl(1)	171,5(1)	C(1)–O(1)–Ni(2)	121,7(1)
O(4)–Ni(1)–Br(1)	168,5(1)	C(2)–O(2)–Ni(2)	109,8(1)
O(4)–Ni(1)–Cl(1)	94,0(1)	C(3)–O(2)–Ni(2)	107,2(1)
O(4)–Ni(1)–Br(1)	91,6(1)	C(3)–O(2)–C(2)	114,6(1)
O(5)–Ni(1)–O(6)	78,4(1)	C(4)–O(3)–Ni(2)	114,7(1)
O(5)–Ni(1)–Cl(1)	96,2(1)	Ni(1)–O(4)–Ni(1)	100,2(1)
O(5)–Ni(1)–Br(1)	95,4(1)	Ni(2)–O(4)–Ni(1)	97,7(1)
O(6)–Ni(1)–Cl(1)	91,4(1)	Ni(2)–O(4)–Ni(1)	95,5(1)
O(6)–Ni(1)–Br(1)	94,1(1)	C(5)–O(4)–Ni(1)	111,7(1)
O(1)–Ni(2)–O(1)	79,3(1)	C(5)–O(4)–Ni(1)	122,9(1)

7 Anhang

O(1)–Ni(2)–O(2)	80,1(1)	C(5)–O(4)–Ni(2)	123,9(1)
O(1)–Ni(2)–O(2)	106,6(1)	C(6)–O(5)–Ni(1)	109,3(1)
O(1)–Ni(2)–O(3)	96,2(1)	C(7)–O(5)–Ni(1)	105,9(1)
O(1)–Ni(2)–O(3)	172,3(1)	C(7)–O(5)–C(6)	116,1(1)
O(1)–Ni(2)–Cl(2)	169,7(1)	C(8)–O(6)–Ni(1)	115,1(1)
O(1)–Ni(2)–Br(2)	171,3(1)	O(1)–C(1)–C(2)	108,3(1)
O(1)–Ni(2)–Cl(2)	93,0(1)	O(2)–C(2)–C(1)	110,5(1)
O(1)–Ni(2)–Br(2)	93,6(1)	O(2)–C(3)–C(4)	111,7(1)
O(2)–Ni(2)–O(3)	78,5(1)	O(3)–C(4)–C(3)	108,1(1)
O(2)–Ni(2)–Cl(2)	95,7(1)	O(4)–C(5)–C(6)	108,0(1)
O(2)–Ni(2)–Br(2)	97,3(1)	O(5)–C(6)–C(5)	111,9(1)
O(3)–Ni(2)–Cl(2)	92,2(1)	O(5)–C(7)–C(8)	111,2(1)
O(3)–Ni(2)–Br(2)	91,4(1)	O(6)–C(8)–C(7)	107,4(1)

Tabelle 65: Anisotrope Auslenkungsparameter ($\times 10^3$) von monoklinem $Ni_4Cl_{2,7}Br_{1,3}(OCH_2CH_2OCH_2CH_2OH)_4$ (II).

Atom	U ₁₁	U ₂₂	U ₃₃	U ₂₃	U ₁₃	U ₁₂	U _{eq}
Ni1	20,4(13)	18,6(1)	24,0(2)	-0,2(1)	11,5(1)	-1,9(1)	21,7(1)
Ni2	21,3(1)	19,5(1)	21,1(2)	1,1(1)	11,5(1)	-0,6(1)	21,0(1)
Cl1	28,8(16)	37,3(12)	30,5(15)	3,6(17)	13,2(12)	-1,0(9)	34,3(9)
Br1	20,9(11)	44,1(18)	30,3(14)	-5,7(9)	7,3(12)	-4,1(10)	34,3(10)
Cl2	36,0(17)	40,3(15)	36,9(19)	9,4(17)	27,1(11)	3,2(9)	34,2(14)
Br2	28,9(9)	37,3(8)	28,2(8)	0,3(7)	19,5(10)	-4,4(10)	29,7(7)
O1	18,5(6)	18,7(6)	22,2(8)	0,9(5)	9,9(6)	1,8(5)	20,8(3)
O2	28,7(8)	22,3(7)	30,8(10)	4,4(6)	14,8(8)	-0,1(6)	30,9(3)
O3	30,0(8)	32,1(8)	25,6(19)	1,2(6)	13,0(8)	-0,9(6)	30,9(3)
O4	24,2(7)	18,2(6)	22,2(8)	-2,7(5)	13,3(7)	-0,4(5)	21,5(3)
O5	32,7(8)	22,5(7)	38,3(11)	0,1(6)	20,0(9)	-5,1(6)	31,2(4)
O6	28,8(8)	30,4(8)	39,3(11)	-0,2(7)	21,4(9)	-2,9(6)	31,7(4)
C1	21,3(9)	23,3(9)	25,1(12)	2,4(7)	10,4(10)	4,0(7)	24,8(4)
C2	27,4(10)	19,8(9)	32,1(14)	0,6(8)	13,4(11)	3,1(7)	28,4(4)
C3	39,1(13)	32,5(11)	34,9(15)	13,8(10)	20,1(13)	4,4(10)	36,1(5)
C4	35,7(12)	42,2(13)	22,4(14)	7,5(9)	13,8(12)	6,9(10)	35,0(5)
C5	30,9(11)	27,4(10)	26,6(13)	-7,9(8)	15,8(11)	-0,8(8)	28,6(4)
C6	35,8(12)	23,4(10)	40,4(16)	8,7(9)	20,5(13)	0,5(9)	33,9(5)
C7	36,0(13)	33,2(12)	49,5(18)	0,2(11)	24,4(14)	-11,7(10)	39,6(6)
C8	33,3(12)	41,7(13)	48,8(18)	5,4(11)	26,3(14)	-6,5(10)	39,7(6)

7 Anhang

Tabelle 66: Zusammenfassung der wichtigsten Strukturdaten und Messparameter von tetragonalem $Ni_4Cl_2Br_2(OCH_2CH_2OCH_2CH_2OH)_4$ (12).

Summenformel:	$C_{16}H_{36}O_{12}Br_2Cl_2Ni_4$
Kristallsystem:	tetragonal
Raumgruppe:	$P\bar{4}2_1c$ (Nr. 114)
Gitterparameter /pm:	$a = 1227,8(2)$ $c = 921,5(2)$
Zellvolumen / 10^6 pm ³ :	1389,0(4)
Zahl der Formeleinheiten pro EZ:	2
Berechnete Dichte /g cm ⁻¹ :	2,1
Messanordnung:	STOE IPDS 2 (Graphit-Monochromator)
Wellenlänge /pm:	71,073 (Mo-K α)
Messtemperatur /K:	300(2)
Kristallabmessungen /mm ³ :	0,1 × 0,1 × 1,0
2 θ -Messbereich /°:	2,3 ≤ 2 θ ≤ 59,1
Index-Bereich:	-17 ≤ h ≤ 14 -16 ≤ k ≤ 16 -12 ≤ l ≤ 10
Messmodus /°:	0 ≤ φ ≤ 180, $\Delta\varphi = 1,0$
Absorptionskoeffizient /mm ⁻¹ :	5,79
F(000):	888
Reflexanzahl gemessen (davon unabhängig):	12049 (1925) ($R_{int} = 0,1546$)
Mittelung:	Laueklasse 4/mmm
Strukturverfeinerung:	Methode der kleinsten Fehlerquadrate, volle Matrix
Anzahl der freien Parameter:	93
Restelektronendichte / 10^{-6} e pm ⁻¹ :	+0,87 bis -0,41
R1:	0,045
R1 ($F_o^2 > 4\sigma(F_o^2)$):	0,039 (1704 Reflexe)
wR2:	0,082
Goof:	1,067

Tabelle 67: Bindungslängen (in pm) von tetragonalem $Ni_4Cl_2Br_2(OCH_2CH_2OCH_2CH_2OH)_4$ (**12**).

Ni(1)–O(1)	201,6(1)	Ni(1)–Cl(1)	237,5(1)	O(3)–C(4)	141,3(1)
Ni(1)–O(1)	202,3(1)	Ni(1)–Br(1)	244,0(1)	C(1)–C(2)	148,8(1)
Ni(1)–O(1)	206,5(1)	O(1)–C(1)	140,0(1)	C(3)–C(4)	150,1(1)
Ni(1)–O(2)	213,6(1)	O(2)–C(2)	143,7(1)		
Ni(1)–O(3)	210,0(1)	O(2)–C(3)	141,8(1)		

Tabelle 68: Bindungswinkel (in °) von tetragonalem $Ni_4Cl_2Br_2(OCH_2CH_2OCH_2CH_2OH)_4$ (**12**).

O(1)–Ni(1)–O(1)	83,1(1)	O(2)–Ni(1)–Br(1)	96,1(1)
O(1)–Ni(1)–O(1)	81,9(1)	O(3)–Ni(1)–Cl(1)	91,2(1)
O(1)–Ni(1)–O(1)	79,2(1)	O(3)–Ni(1)–Br(1)	92,1(1)
O(1)–Ni(1)–O(2)	159,0(1)	Ni(1)–O(1)–Ni(1)	97,3(1)
O(1)–Ni(1)–O(2)	80,4(1)	Ni(1)–O(1)–Ni(1)	95,7(1)
O(1)–Ni(1)–O(2)	107,4(1)	Ni(1)–O(1)–Ni(1)	100,7(1)
O(1)–Ni(1)–O(3)	90,6(1)	C(1)–O(1)–Ni(1)	124,2(1)
O(1)–Ni(1)–O(3)	96,1(1)	C(1)–O(1)–Ni(1)	111,2(1)
O(1)–Ni(1)–O(3)	171,5(1)	C(1)–O(1)–Ni(1)	122,8(1)
O(1)–Ni(1)–Cl(1)	100,2(1)	C(2)–O(2)–Ni(1)	108,9(1)
O(1)–Ni(1)–Br(1)	102,2(1)	C(3)–O(2)–Ni(1)	107,2(1)
O(1)–Ni(1)–Cl(1)	171,9(1)	C(3)–O(2)–C(2)	115,1(1)
O(1)–Ni(1)–Br(1)	170,2(1)	C(4)–O(3)–Ni(1)	115,1(1)
O(1)–Ni(1)–Cl(1)	94,0(1)	O(1)–C(1)–C(2)	108,9(1)
O(1)–Ni(1)–Br(1)	93,4(1)	O(2)–C(2)–C(1)	111,4(1)
O(2)–Ni(1)–O(3)	78,4(1)	O(2)–C(3)–C(4)	111,4(1)
O(2)–Ni(1)–Cl(1)	97,9(1)	O(3)–C(4)–C(3)	108,8(1)

7 Anhang

Tabelle 69: Anisotrope Auslenkungsparameter ($\times 10^3$) von monoklinem $Ni_4Cl_2Br_2(OCH_2CH_2OCH_2CH_2OH)_4$ (**12**).

Atom	U_{11}	U_{22}	U_{33}	U_{23}	U_{13}	U_{12}	U_{eq}
Ni1	23,9(2)	23,4(2)	30,6(2)	-1,7(2)	1,2(2)	1,1(2)	26,0(1)
Cl1	30,2(29)	49,3(39)	51,6(31)	-6,8(26)	7,1(25)	1,3(23)	43,7(22)
Br1	28,3(11)	33,4(12)	61,3(20)	-8,9(11)	11,6(10)	3,9(8)	41,0(9)
O1	24,2(10)	21,4(9)	27,8(10)	-1,0(9)	-2,6(10)	-1,8(7)	24,5(4)
O2	37,0(13)	34,6(12)	32,1(14)	-4,6(11)	2,4(11)	1,9(10)	34,6(6)
O3	39,6(13)	24,1(11)	47,1(15)	-0,8(11)	-3,9(13)	2,3(10)	36,9(6)
C1	28,4(15)	29,8(15)	38,9(20)	-4,4(15)	-5,7(14)	-3,0(13)	32,4(7)
C2	38,9(18)	39,1(17)	32,8(17)	-6,7(15)	-6,5(16)	3,4(15)	36,9(8)
C3	47,1(20)	41,0(18)	45,9(21)	-12,0(18)	3,7(20)	9,0(17)	44,6(9)
C4	42,2(19)	28,3(16)	62,4(28)	-7,7(19)	-2,8(20)	3,8(15)	44,3(10)

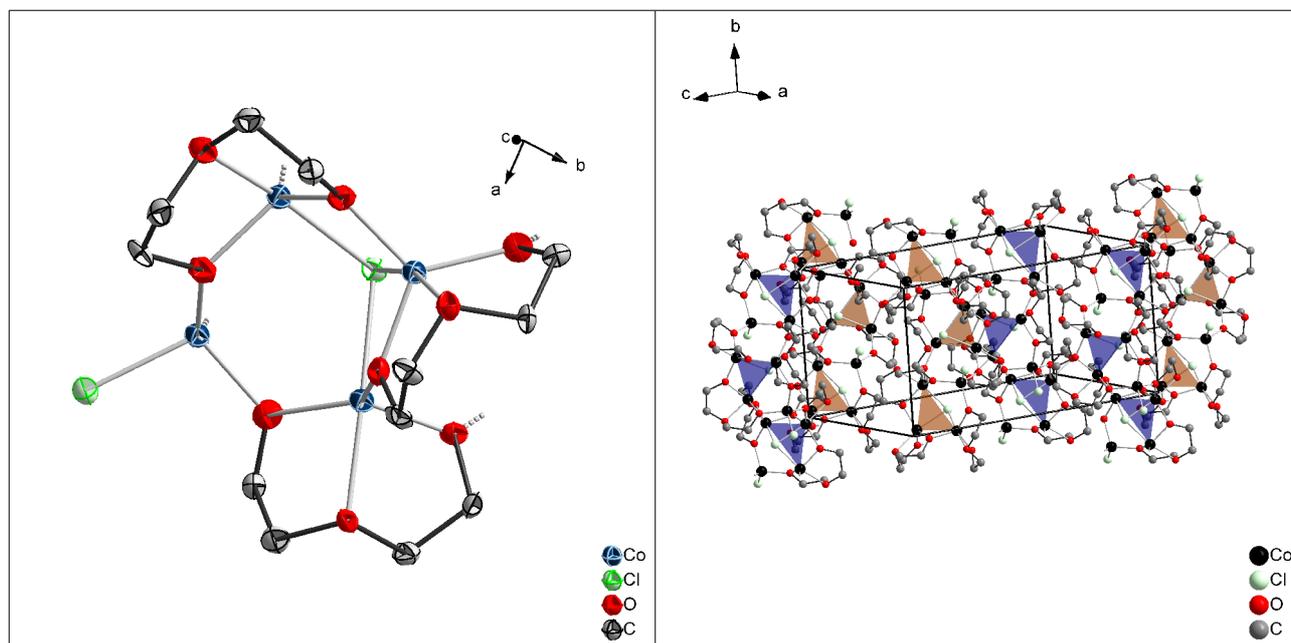
7.1.8 $\text{Co}_4\text{Cl}_2(\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{O})_3$ 

Abbildung 59: Der asymmetrischen Einheit „ $\text{Co}_4\text{Cl}_2(\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{O})_3$ “ der vorläufigen Strukturlösung in $P2_1n$ entsprechender Ausschnitt aus der Kettenstruktur von **13** mit Schwingungsellipsoiden (links) und zugehörige vorläufige Elementarzelle (rechts). Um die einzelnen Kettenstränge farblich voneinander abzugrenzen, sind die Positionen von Co(1), Co(2) und Co(3) durch blaue bzw. braune Dreiecksflächen hervorgehoben. Die Fortsetzung der Ketten ist jeweils durch gestrichelte Linien angedeutet.

7 Anhang

Tabelle 70: Zusammenfassung der wichtigsten Strukturdaten und Messparameter von $\text{Co}_4\text{Cl}_2(\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{O})_3$ (**13**) (vorläufige Ergebnisse).

Summenformel:	$\text{C}_{12}\text{H}_{24}\text{O}_9\text{Cl}_2\text{Co}_4$
Kristallsystem:	monoklin
Raumgruppe:	$\text{P}2_1/\text{n}$ (Nr. 14)
Gitterparameter /pm:	$a = 1052,5(2)$ $b = 1046,7(2)$ $c = 1861,6(4)$
Winkel /°	$\beta = 106,3(1)$
Zellvolumen / 10^6 pm^3 :	1968,1(7)
Zahl der Formeleinheiten pro EZ:	4
Berechnete Dichte / g cm^{-3} :	2,1
Messanordnung:	STOE IPDS 2 (Graphit-Monochromator)
Wellenlänge /pm:	71,073 (Mo- $\text{K}\alpha$)
Messtemperatur /K:	120(2)
Kristallabmessungen / mm^3 :	$0,05 \times 0,05 \times 0,01$
2θ -Messbereich /°:	$1,9 \leq 2\theta \leq 54,8$
Index-Bereich:	$-13 \leq h \leq 13$ $-13 \leq k \leq 13$ $-23 \leq l \leq 22$
Messmodus /°:	$0 \leq \varphi \leq 180, \Delta\varphi = 0,8$
Absorptionskoeffizient / mm^{-1} :	3,63
F(000):	1240
Reflexanzahl gemessen (davon unabhängig):	15015 (4302) ($R_{\text{int}} = 0,1853$)
Mittelung:	Laueklasse 2/m
Strukturverfeinerung:	Methode der kleinsten Fehlerquadrate, volle Matrix
Anzahl der freien Parameter:	245
Restelektronendichte / $10^{-6} \text{ e pm}^{-3}$:	+2,25 bis -1,13
R1 bzw. R1 ($F_o^2 > 4\sigma(F_o^2)$):	0,148 bzw. 0,084 (2374 Reflexe)
wR2:	0,206
Goof:	0,955

Tabelle 71: Bindungslängen (in pm) von $\text{Co}_4\text{Cl}_2(\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{O})_3$ (**13**) (vorläufige Ergebnisse).

Co(1)–O(1)	195,8(1)	Co(3)–O(9)	196,4(1)	O(5)–C(6)	147,4(1)
Co(1)–O(2)	227,3(1)	Co(3)–Cl(1)	247,9(1)	O(5)–C(7)	146,0(1)
Co(1)–O(3)	195,0(1)	Co(4)–O(1)	197,7(1)	O(6)–C(8)	142,1(1)
Co(1)–O(6)	193,9(1)	Co(4)–O(4)	197,7(1)	C(5)–C(6)	151,2(1)
Co(1)–Cl(1)	249,7(1)	Co(4)–O(7)	197,4(1)	C(7)–C(8)	150,2(1)
Co(2)–O(4)	196,2(1)	Co(4)–Cl(2)	230,4(1)	O(7)–C(9)	140,2(1)
Co(2)–O(5)	218,4(1)	O(1)–C(1)	140,9(1)	O(8)–C(10)	146,3(1)
Co(2)–O(6)	195,7(1)	O(2)–C(2)	146,7(1)	O(8)–C(11)	146,0(1)
Co(2)–O(9)	194,8(1)	O(2)–C(3)	142,2(1)	O(9)–C(12)	142,4(1)
Co(2)–Cl(1)	251,8(1)	O(3)–C(4)	146,8(1)	C(9)–C(10)	151,3(1)
Co(3)–O(3)	195,0(1)	C(1)–C(2)	153,1(1)	C(11)–C(12)	152,2(1)
Co(3)–O(7)	196,6(1)	C(3)–C(4)	152,3(1)		
Co(3)–O(8)	217,5(1)	O(4)–C(5)	142,1(1)		

Tabelle 72: Bindungswinkel (in °) von $\text{Co}_4\text{Cl}_2(\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{O})_3$ (**13**) (vorläufige Ergebnisse).

O(1)–Co(1)–O(2)	80,4(1)	Co(1)–O(1)–Co(4)	122,7(1)
O(1)–Co(1)–O(3)	123,9(1)	C(1)–O(1)–Co(1)	114,2(1)
O(1)–Co(1)–O(6)	126,7(1)	C(1)–O(1)–Co(4)	123,0(1)
O(1)–Co(1)–Cl(1)	96,5(1)	C(2)–O(2)–Co(1)	106,7(1)
O(2)–Co(1)–O(3)	81,4(1)	C(2)–O(2)–C(3)	114,3(1)
O(2)–Co(1)–O(6)	98,7(1)	C(3)–O(2)–Co(1)	104,7(1)
O(2)–Co(1)–Cl(1)	176,1(1)	Co(1)–O(3)–Co(3)	130,0(1)
O(3)–Co(1)–O(6)	108,3(1)	C(4)–O(3)–Co(1)	110,3(1)
O(3)–Co(1)–Cl(1)	98,6(1)	C(4)–O(3)–Co(3)	114,2(1)
O(6)–Co(1)–Cl(1)	85,0(1)	Co(2)–O(4)–Co(4)	128,6(1)
O(4)–Co(2)–O(5)	82,1(1)	C(5)–O(4)–Co(2)	113,2(1)
O(4)–Co(2)–O(6)	123,1(1)	C(5)–O(4)–Co(4)	118,1(1)
O(4)–Co(2)–O(9)	120,9(1)	C(6)–O(5)–Co(2)	103,1(1)
O(4)–Co(2)–Cl(1)	102,0(1)	C(6)–O(5)–C(7)	112,7(1)
O(5)–Co(2)–O(6)	81,1(1)	C(7)–O(5)–Co(2)	105,6(1)
O(5)–Co(2)–O(9)	104,6(1)	Co(2)–O(6)–Co(1)	109,7(1)

7 Anhang

O(5)–Co(2)–Cl(1)	164,3(1)	C(8)–O(6)–Co(2)	116,9(1)
O(6)–Co(2)–O(9)	115,9(1)	C(8)–O(6)–Co(1)	126,5(1)
O(6)–Co(2)–Cl(1)	84,1(1)	Co(3)–O(7)–Co(4)	121,7(1)
O(9)–Co(2)–Cl(1)	86,4(1)	C(9)–O(7)–Co(3)	112,5(1)
O(7)–Co(3)–O(8)	82,5(1)	C(9)–O(7)–Co(4)	121,8(1)
O(7)–Co(3)–O(9)	119,1(1)	C(10)–O(8)–Co(3)	102,7(1)
O(7)–Co(3)–O(3)	130,7(1)	C(10)–O(8)–C(11)	113,4(1)
O(7)–Co(3)–Cl(1)	95,3(1)	C(11)–O(8)–Co(3)	104,7(1)
O(8)–Co(3)–O(9)	81,5(1)	Co(3)–O(9)–Co(2)	106,2(1)
O(8)–Co(3)–O(3)	93,8(1)	C(12)–O(9)–Co(3)	117,0(1)
O(8)–Co(3)–Cl(1)	165,5(1)	C(12)–O(9)–Co(2)	130,8(1)
O(9)–Co(3)–O(3)	108,7(1)	O(1)–C(1)–C(2)	111,2(1)
O(9)–Co(3)–Cl(1)	87,1(1)	O(2)–C(2)–C(1)	109,3(1)
O(3)–Co(3)–Cl(1)	98,4(1)	O(2)–C(3)–C(4)	108,4(1)
O(1)–Co(4)–O(4)	104,5(1)	O(3)–C(4)–C(3)	108,0(1)
O(1)–Co(4)–O(7)	108,9(1)	O(4)–C(5)–C(6)	109,8(1)
O(1)–Co(4)–Cl(2)	104,4(1)	O(5)–C(6)–C(5)	106,4(1)
O(4)–Co(4)–O(7)	114,6(1)	O(5)–C(7)–C(8)	111,2(1)
O(4)–Co(4)–Cl(2)	117,8(1)	O(6)–C(8)–C(7)	108,9(1)
O(7)–Co(4)–Cl(2)	106,0(1)	O(7)–C(9)–C(10)	111,5(1)
Co(1)–Cl(1)–Co(2)	78,9(1)	O(8)–C(10)–C(9)	106,4(1)
Co(1)–Cl(1)–Co(3)	111,8(1)	O(8)–C(11)–C(12)	110,7(1)
Co(2)–Cl(1)–Co(3)	77,5(1)	O(9)–C(12)–C(11)	109,3(1)

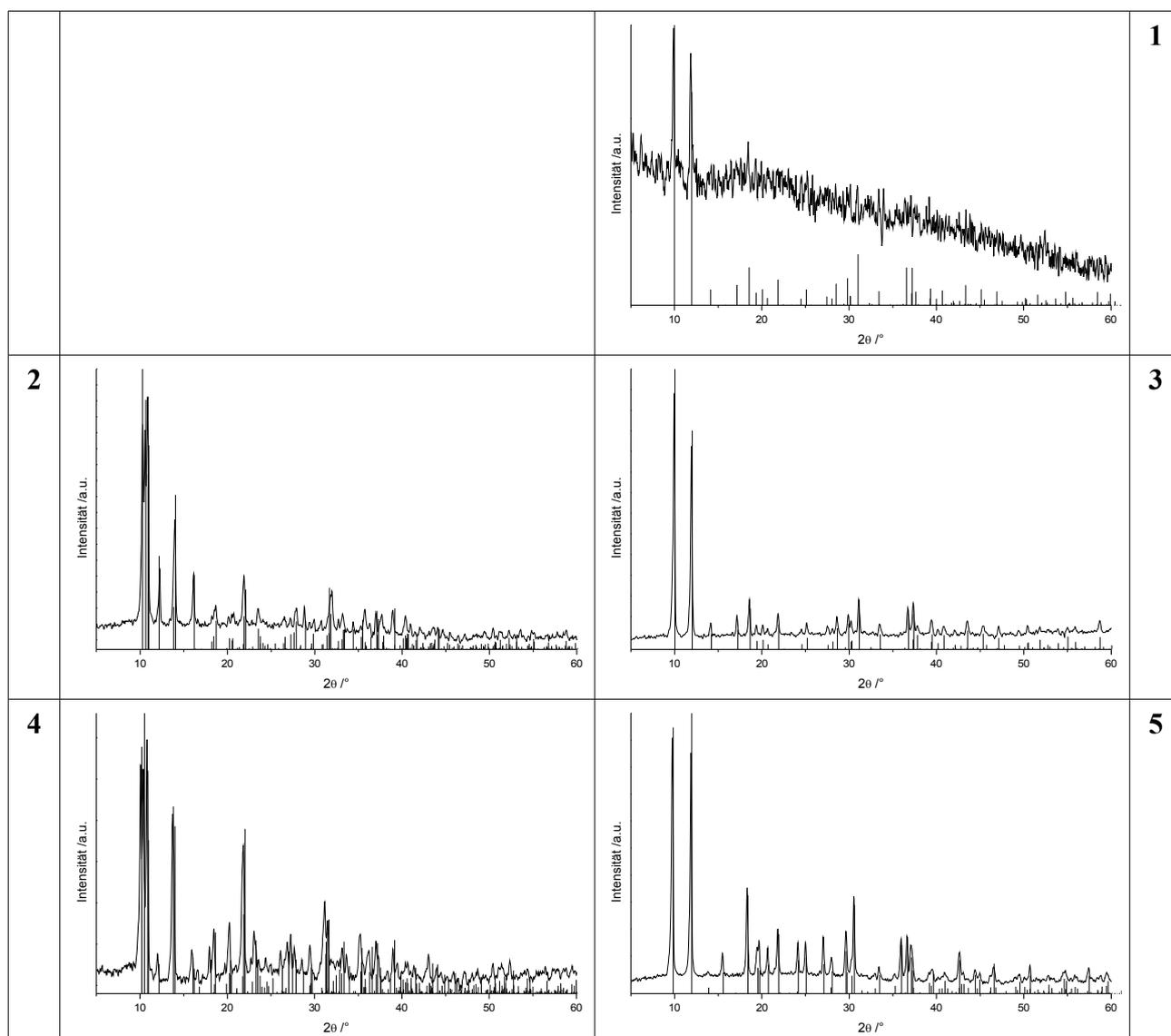
Tabelle 73: Anisotrope Auslenkungsparameter ($\times 10^3$) von $\text{Co}_4\text{Cl}_2(\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{O})_3$ (13)
(vorläufige Ergebnisse).

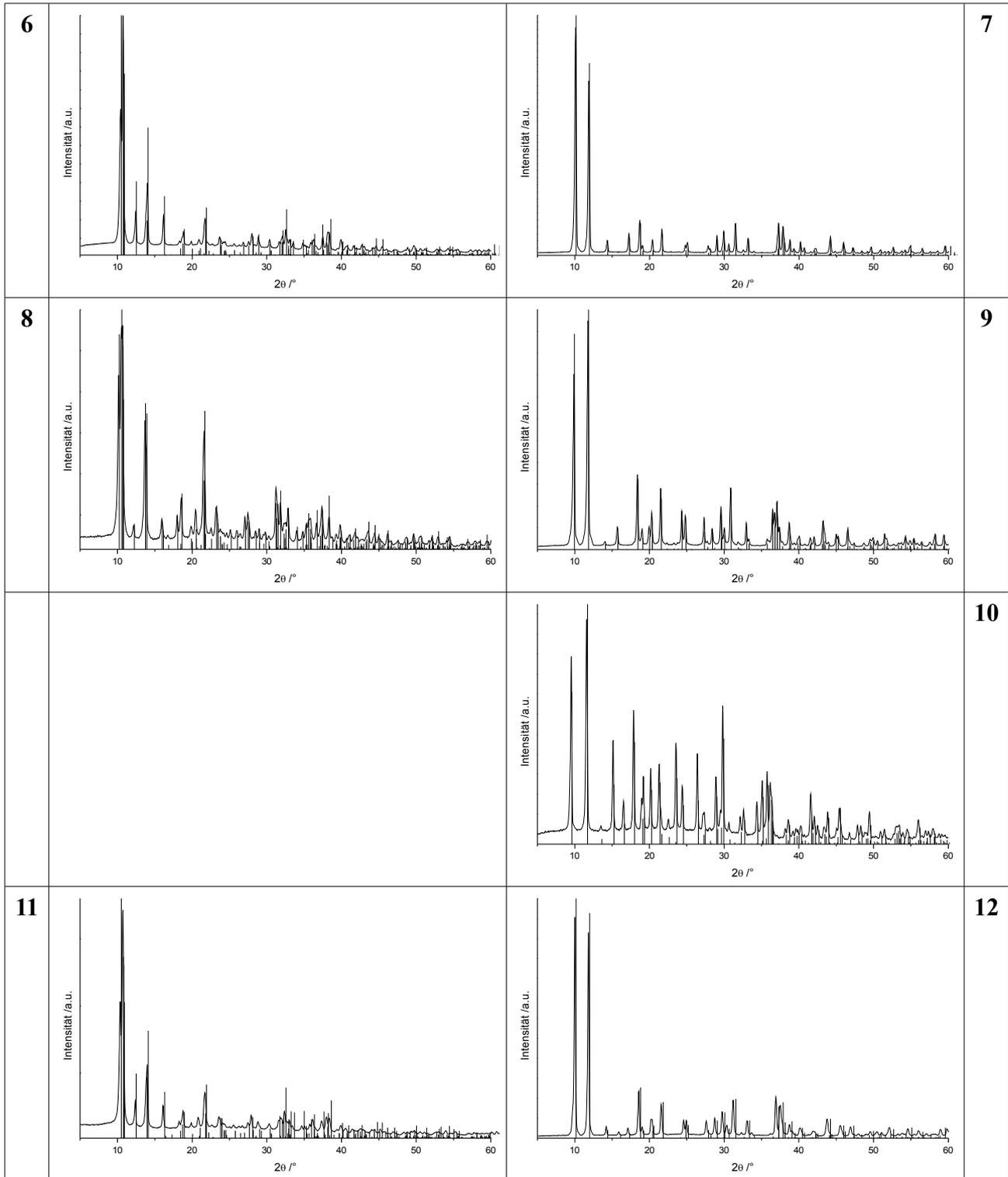
Atom	U_{11}	U_{22}	U_{33}	U_{23}	U_{13}	U_{12}	U_{eq}
Co1	20,8(7)	22,7(7)	22,4(8)	0,0(7)	3,6(5)	0,0(5)	22,5(4)
Co2	20,1(6)	21,9(7)	24,4(8)	0,7(6)	2,4(5)	-0,1(5)	22,9(4)
Co3	22,2(7)	21,6(7)	21,6(8)	-0,2(6)	2,1(5)	0,0(6)	22,6(4)
Co4	21,8(7)	23,3(7)	23,3(8)	0,3(6)	2,8(5)	-0,3(6)	23,6(4)
Cl1	22,1(11)	24,4(12)	24,1(14)	-0,9(11)	2,8(9)	10,1(9)	24,3(5)
Cl2	25,9(12)	27,3(13)	31,1(15)	-3,1(12)	6,5(10)	-4,9(10)	28,4(6)
O1	32,1(39)	31,9(45)	18,8(41)	-1,9(34)	5,9(31)	3,7(32)	27,9(17)
O2	16,9(31)	18,8(36)	32,3(46)	3,5(32)	0,9(30)	-3,9(27)	23,9(17)
O3	21,6(34)	24,4(40)	26,9(43)	3,1(34)	0,6(29)	3,3(29)	25,5(17)
O4	31,6(40)	31,1(46)	26,4(46)	2,8(36)	6,7(32)	-1,3(33)	30,0(18)
O5	27,0(37)	25,7(40)	19,7(40)	-4,5(32)	4,1(29)	-3,1(29)	24,6(16)
O6	30,3(37)	17,5(36)	24,3(42)	-2,1(32)	2,2(30)	-3,8(29)	25,1(16)
O7	22,8(34)	33,9(45)	25,6(43)	-6,5(37)	2,7(29)	-0,2(31)	28,2(17)
O8	25,1(36)	31,2(44)	24,3(45)	-0,8(34)	3,0(32)	-0,8(31)	27,7(18)
O9	25,0(36)	26,0(41)	26,6(46)	-0,2(34)	4,0(31)	4,3(29)	26,6(17)
C1	23,5(48)	19,9(53)	36,6(71)	-2,9(48)	3,8(46)	-2,1(41)	27,6(25)
C2	27,8(62)	27,2(62)	30,2(65)	4,3(48)	3,0(45)	0,2(42)	29,4(26)
C3	21,1(48)	29,4(58)	29,7(64)	-7,4(49)	6,8(43)	3,9(42)	26,8(24)
C4	29,2(51)	13,1(48)	25,1(59)	-1,8(42)	3,4(43)	0,5(38)	23,4(23)
C5	23,4(48)	22,9(52)	31,2(64)	0,9(49)	5,3(42)	4,6(41)	26,3(23)
C6	27,5(52)	16,8(52)	30,3(64)	-7,9(44)	2,7(45)	-5,6(38)	26,0(25)
C7	21,6(51)	37,6(66)	28,3(63)	3,0(54)	0,0(42)	1,0(43)	30,6(26)
C8	16,9(45)	31,5(58)	27,0(62)	4,6(50)	-5,7(40)	-0,8(40)	27,5(25)
C9	16,2(43)	34,1(63)	19,5(57)	-3,3(48)	-1,6(38)	-7,4(40)	24,6(19)
C10	30,2(53)	26,6(57)	22,8(63)	-5,8(45)	0,8(45)	3,6(43)	27,9(25)
C11	27,1(52)	30,9(62)	27,7(64)	-1,9(51)	1,9(44)	7,7(45)	29,7(26)
C12	25,3(50)	26,4(59)	32,3(65)	-6,1(5,0)	8,7(44)	-3,3(43)	27,9(24)

7.2 Pulverdiffraktogramme

- 1: $\text{Fe}_4\text{Cl}_4(\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{OH})_4$ (ttg) 2: $\text{Co}_4\text{Cl}_4(\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{OH})_4$ (mkl)
 3: $\text{Co}_4\text{Cl}_4(\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{OH})_4$ (ttg) 4: $\text{Co}_4\text{Br}_4(\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{OH})_4$ (mkl)
 5: $\text{Co}_4\text{Br}_4(\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{OH})_4$ (ttg) 6: $\text{Ni}_4\text{Cl}_4(\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{OH})_4$ (mkl)
 7: $\text{Ni}_4\text{Cl}_4(\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{OH})_4$ (ttg) 8: $\text{Ni}_4\text{Br}_4(\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{OH})_4$ (mkl)
 9: $\text{Ni}_4\text{Br}_4(\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{OH})_4$ (ttg) 10: $\text{Ni}_4\text{I}_4(\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{OH})_4$ (ttg)
 11: $\text{Ni}_4\text{Cl}_{2,7}\text{Br}_{1,3}(\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{OH})_4$ (mkl) 12: $\text{Ni}_4\text{Cl}_2\text{Br}_2(\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{OH})_4$ (ttg)

Tabelle 74: Übersicht der Pulverdiffraktogramme der Verbindungen 1 – 12 (als Referenz sind aus Einkristalldaten berechnete Reflexe angegeben).

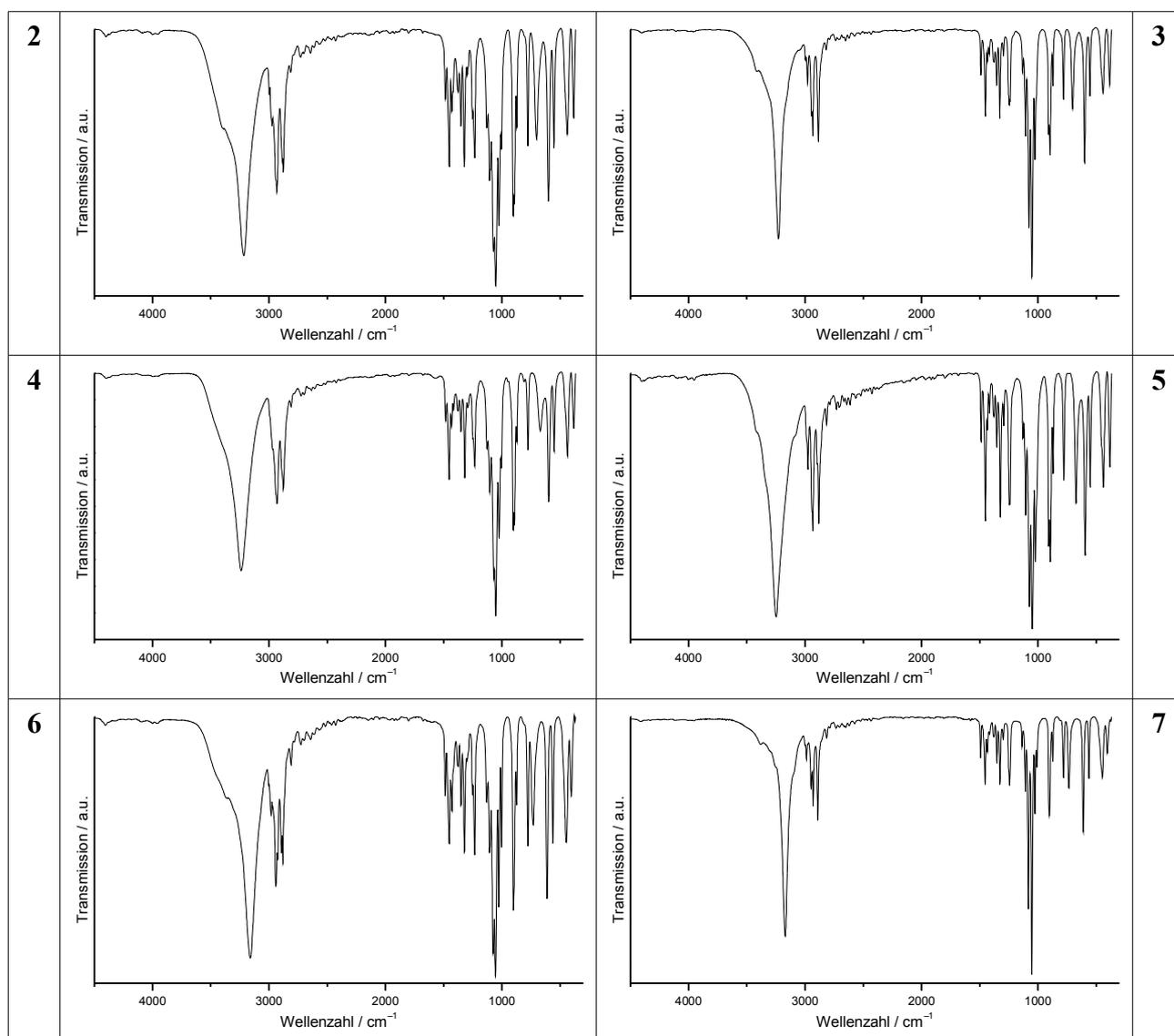


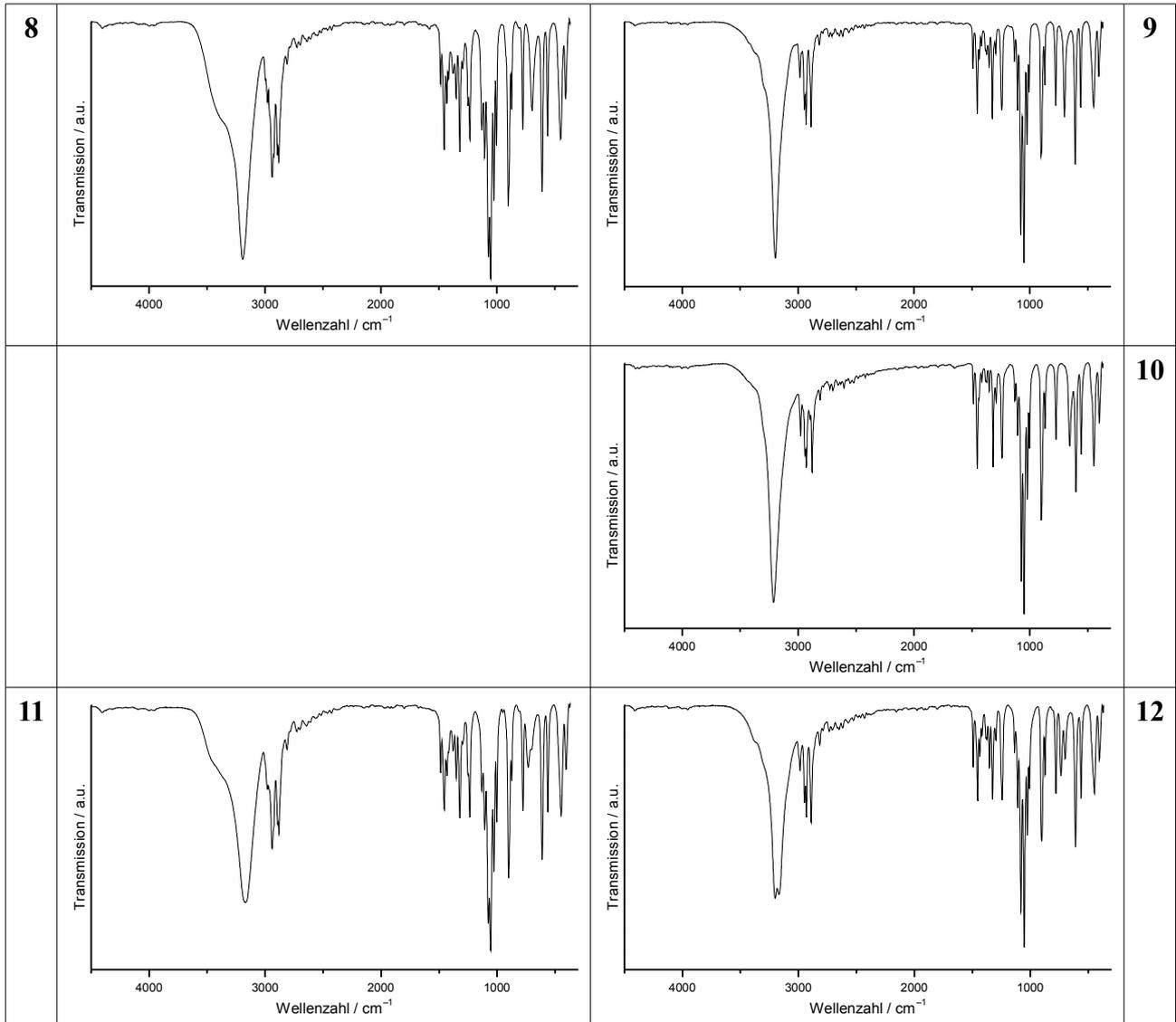


7.3 IR-Spektren

2: $\text{Co}_4\text{Cl}_4(\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{OH})_4$ (mkl)3: $\text{Co}_4\text{Cl}_4(\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{OH})_4$ (ttg)4: $\text{Co}_4\text{Br}_4(\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{OH})_4$ (mkl)5: $\text{Co}_4\text{Br}_4(\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{OH})_4$ (ttg)6: $\text{Ni}_4\text{Cl}_4(\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{OH})_4$ (mkl)7: $\text{Ni}_4\text{Cl}_4(\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{OH})_4$ (ttg)8: $\text{Ni}_4\text{Br}_4(\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{OH})_4$ (mkl)9: $\text{Ni}_4\text{Br}_4(\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{OH})_4$ (ttg)10: $\text{Ni}_4\text{I}_4(\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{OH})_4$ (ttg)11: $\text{Ni}_4\text{Cl}_{2,7}\text{Br}_{1,3}(\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{OH})_4$ (mkl) 12: $\text{Ni}_4\text{Cl}_2\text{Br}_2(\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{OH})_4$ (ttg)

Tabelle 75: Übersicht der IR-Spektren der Verbindungen 2 – 12 (gemessen gegen Kaliumbromid).

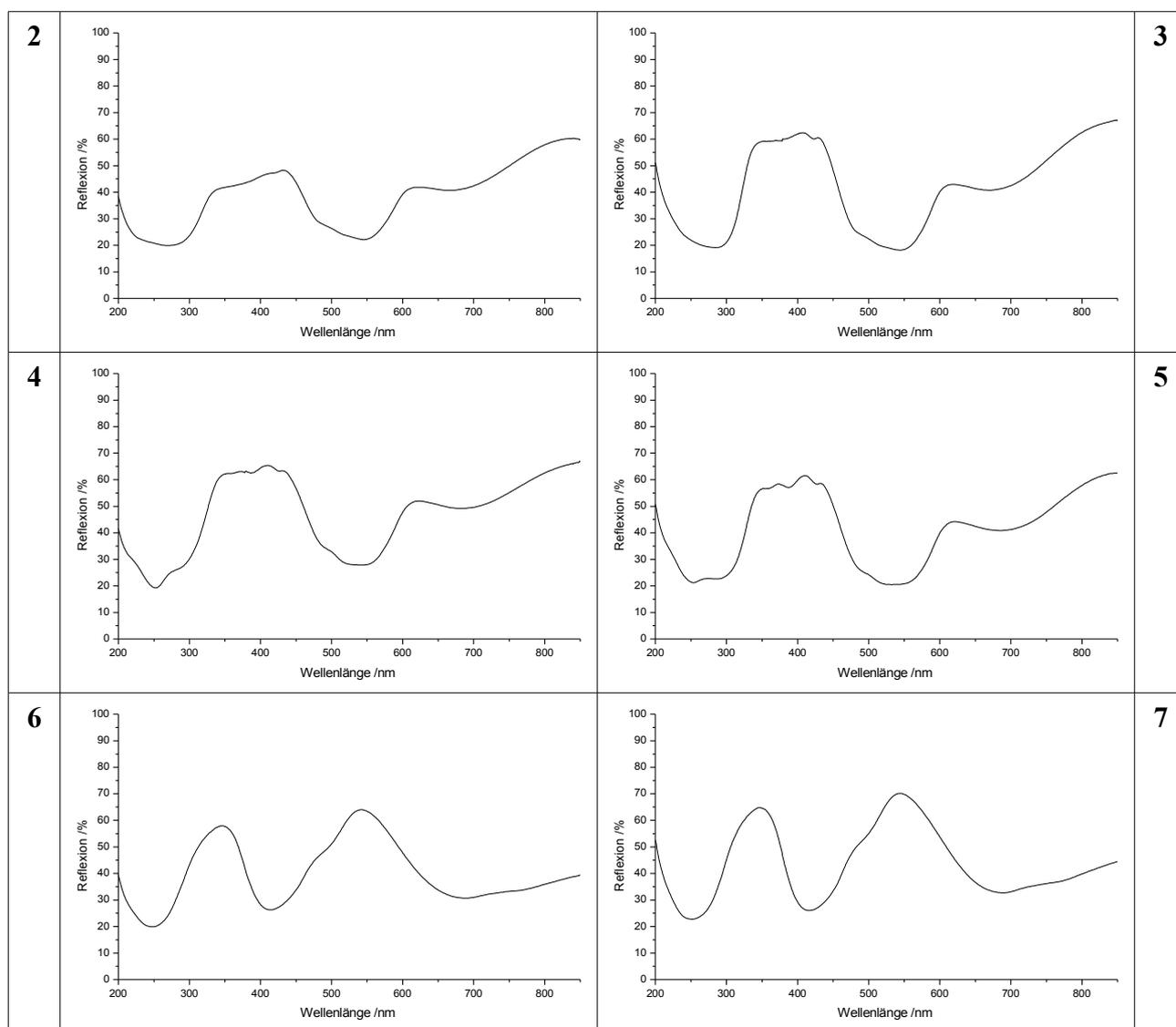


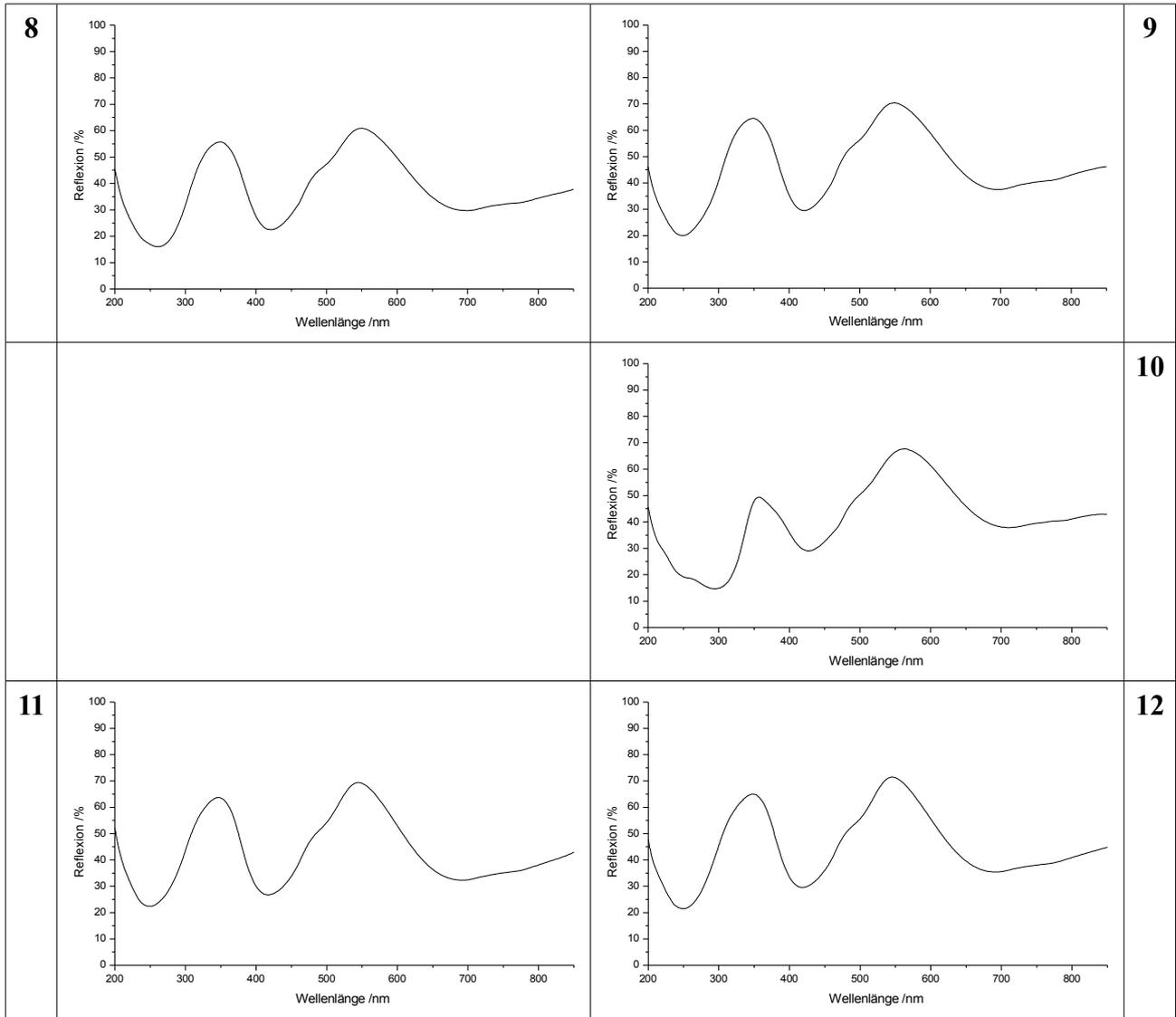


7.4 UV-Vis-Spektren

2: $\text{Co}_4\text{Cl}_4(\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{OH})_4$ (mkl)3: $\text{Co}_4\text{Cl}_4(\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{OH})_4$ (ttg)4: $\text{Co}_4\text{Br}_4(\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{OH})_4$ (mkl)5: $\text{Co}_4\text{Br}_4(\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{OH})_4$ (ttg)6: $\text{Ni}_4\text{Cl}_4(\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{OH})_4$ (mkl)7: $\text{Ni}_4\text{Cl}_4(\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{OH})_4$ (ttg)8: $\text{Ni}_4\text{Br}_4(\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{OH})_4$ (mkl)9: $\text{Ni}_4\text{Br}_4(\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{OH})_4$ (ttg)10: $\text{Ni}_4\text{I}_4(\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{OH})_4$ (ttg)11: $\text{Ni}_4\text{Cl}_{2,7}\text{Br}_{1,3}(\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{OH})_4$ (mkl) 12: $\text{Ni}_4\text{Cl}_2\text{Br}_2(\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{OH})_4$ (ttg)

Tabelle 76: Übersicht der UV-Vis-Spektren der Verbindungen 2 – 12 (gemessen gegen Spektralton).





7.5 Magnetische Messungen

2: $\text{Co}_4\text{Cl}_4(\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{OH})_4$ (mkl)

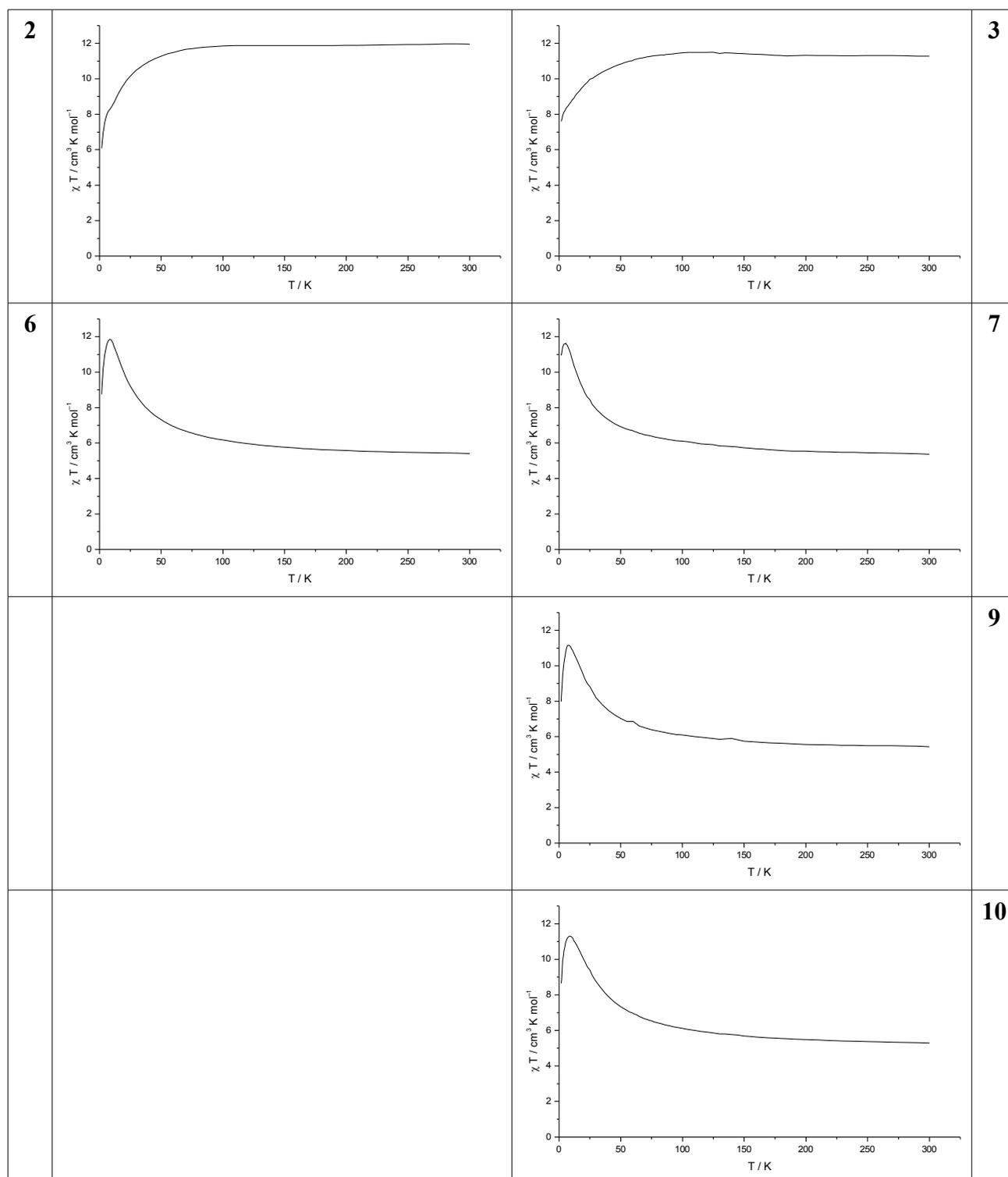
6: $\text{Ni}_4\text{Cl}_4(\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{OH})_4$ (mkl)

3: $\text{Co}_4\text{Cl}_4(\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{OH})_4$ (ttg)

7: $\text{Ni}_4\text{Cl}_4(\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{OH})_4$ (ttg)

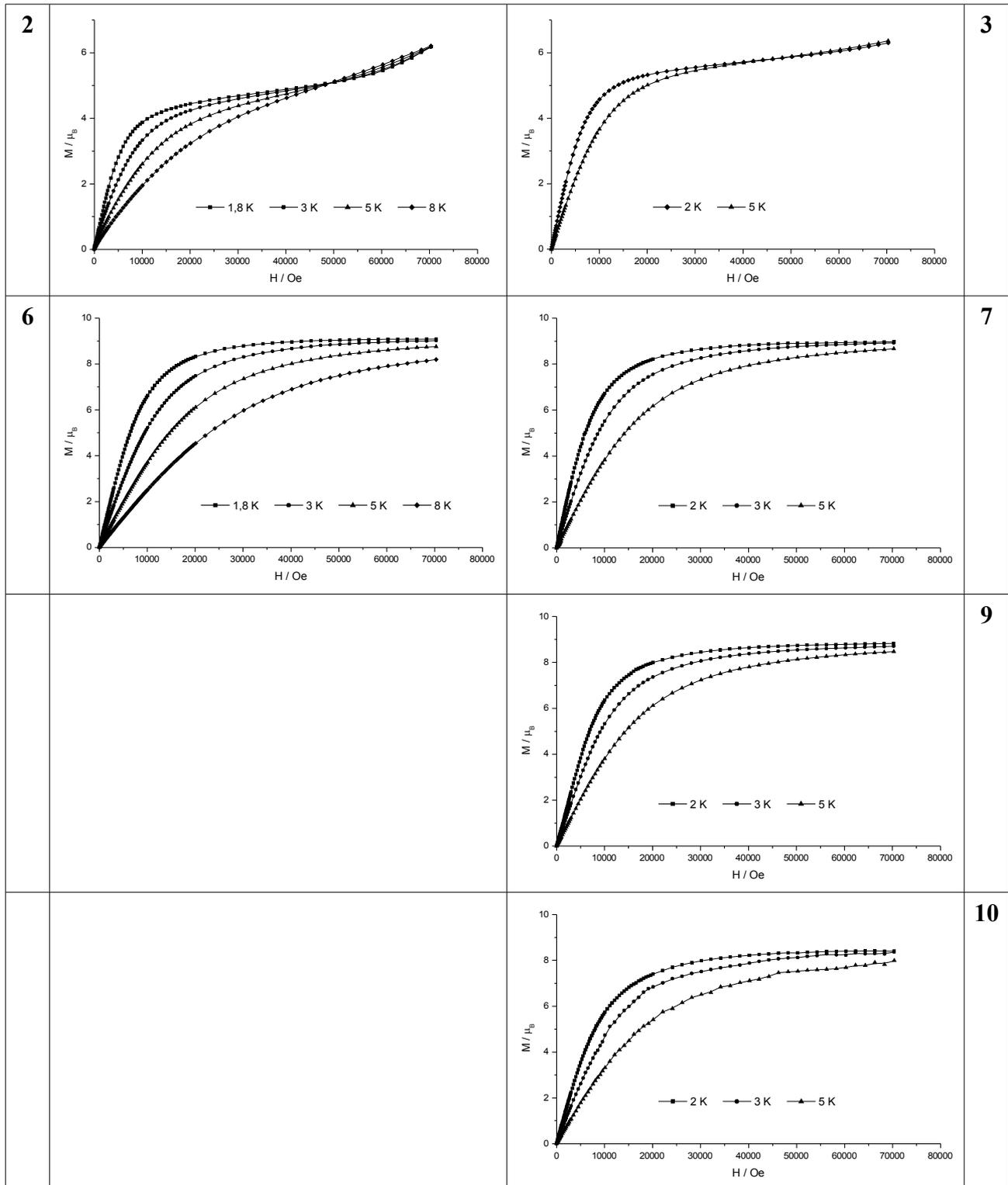
9: $\text{Ni}_4\text{Br}_4(\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{OH})_4$ (ttg)

10: $\text{Ni}_4\text{I}_4(\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{OH})_4$ (ttg)

Tabelle 77: Übersicht über Verlauf der Suszeptibilität χ der Verbindungen 2, 3, 6, 7, 9 und 10.

7 Anhang

Tabelle 78: Übersicht über Verlauf der Magnetisierung der Verbindungen 2, 3, 6, 7, 9 und 10.



7.6 Thermische Zersetzung

2: $\text{Co}_4\text{Cl}_4(\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{OH})_4$ (mkl)

6: $\text{Ni}_4\text{Cl}_4(\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{OH})_4$ (mkl)

8: $\text{Ni}_4\text{Br}_4(\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{OH})_4$ (mkl)

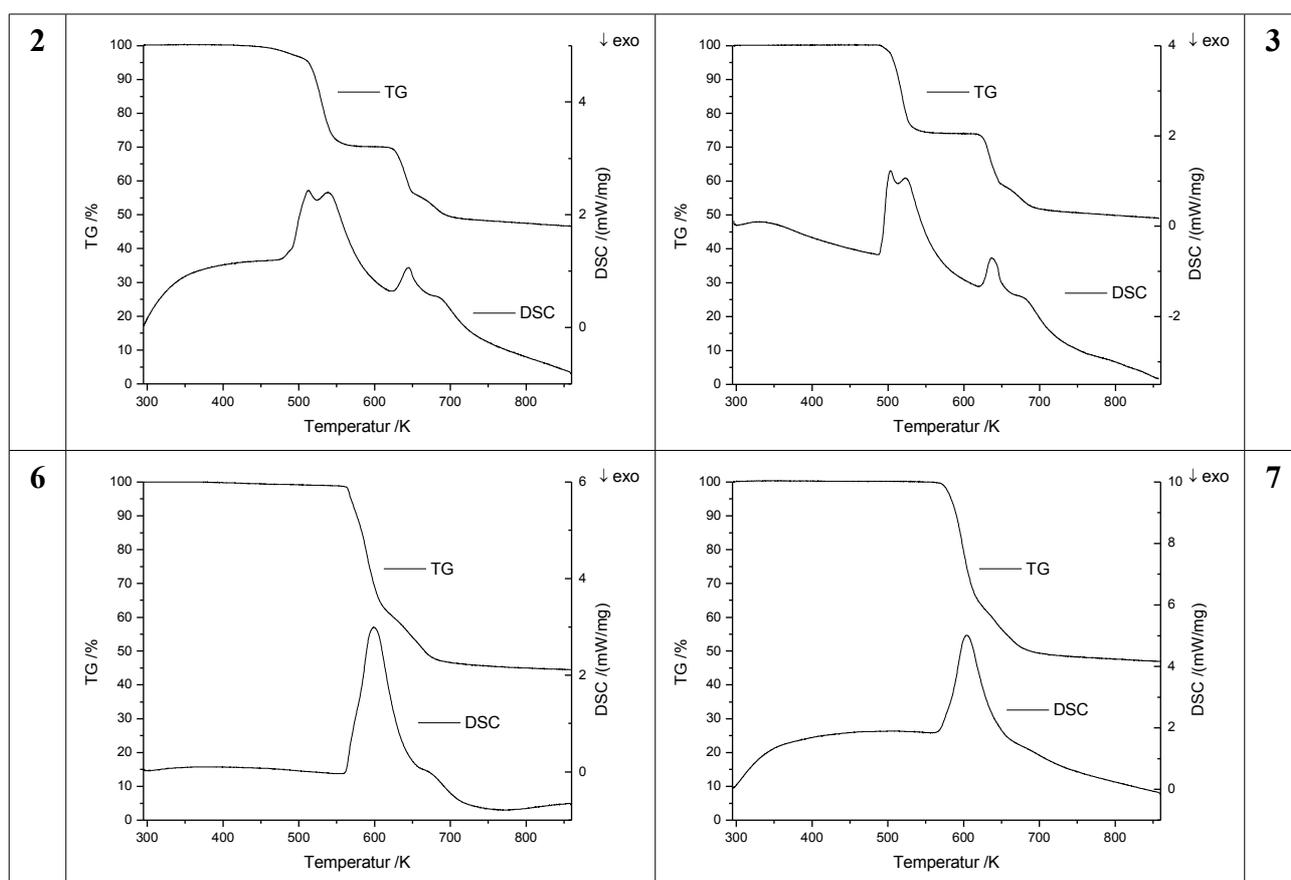
3: $\text{Co}_4\text{Cl}_4(\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{OH})_4$ (ttg)

7: $\text{Ni}_4\text{Cl}_4(\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{OH})_4$ (ttg)

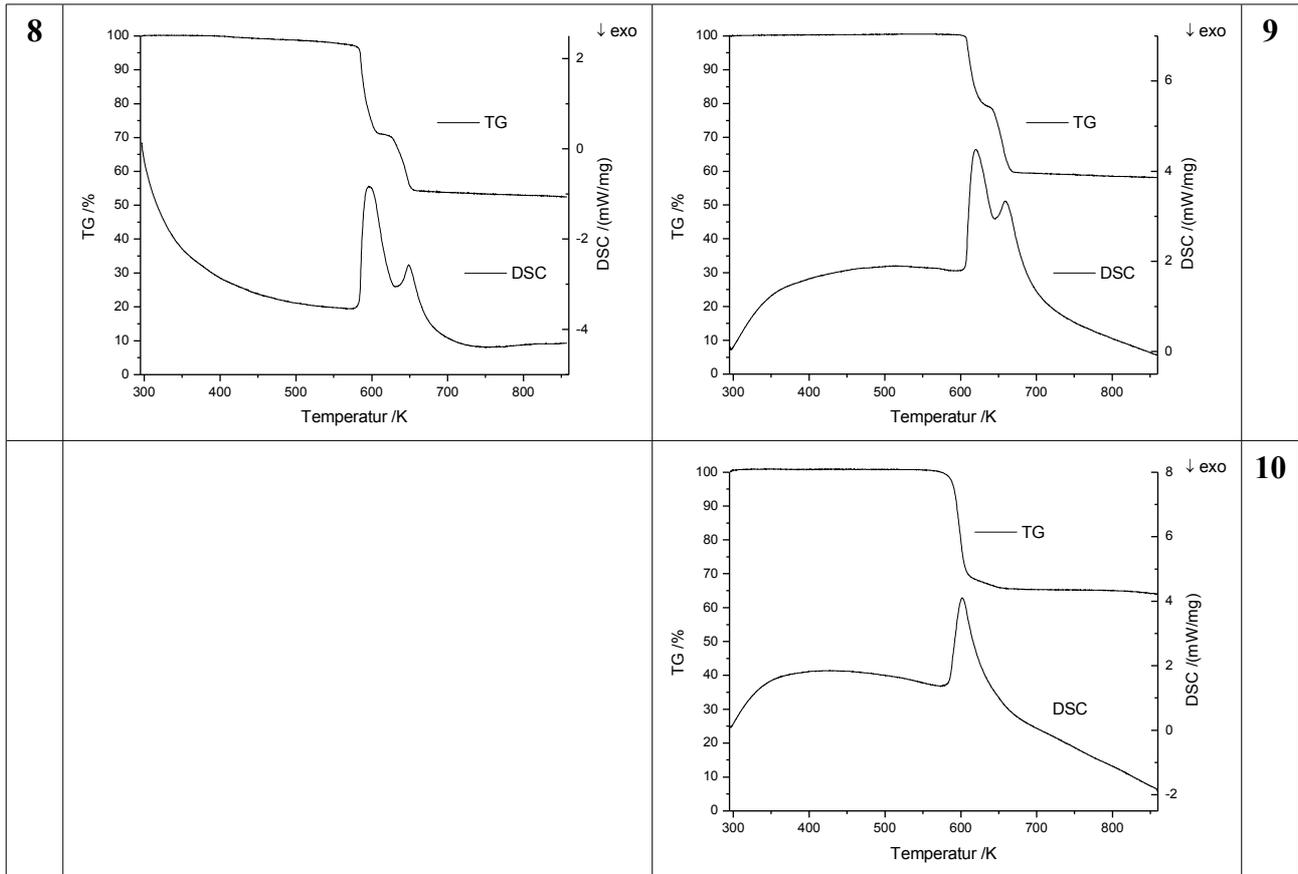
9: $\text{Ni}_4\text{Br}_4(\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{OH})_4$ (ttg)

10: $\text{Ni}_4\text{I}_4(\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{OH})_4$ (ttg)

Tabelle 79: Übersicht der DTA-TG-Messungen beim Erwärmen der Verbindungen 2, 3 und 6 – 10 auf 870 K (600 °C).

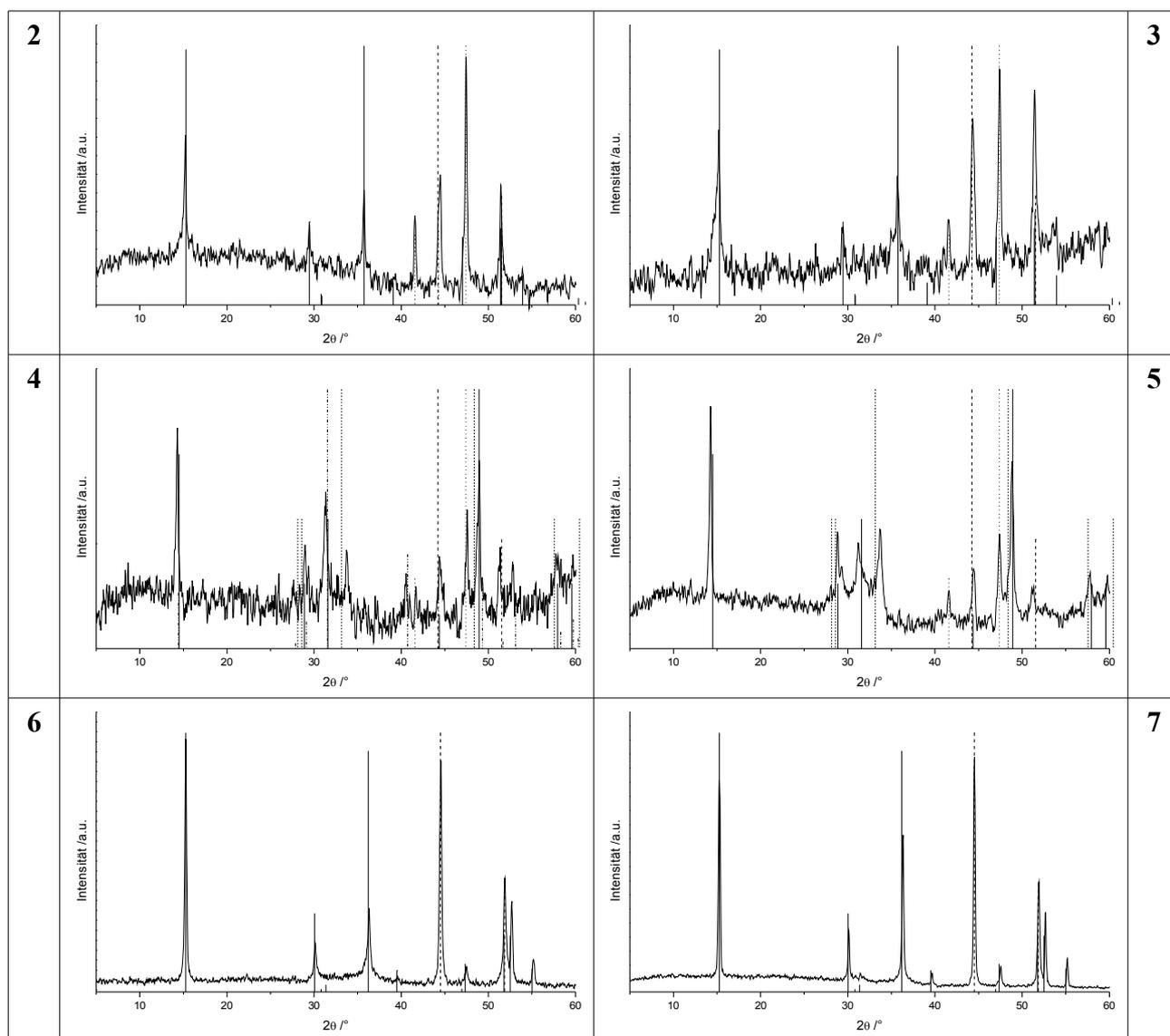


7 Anhang

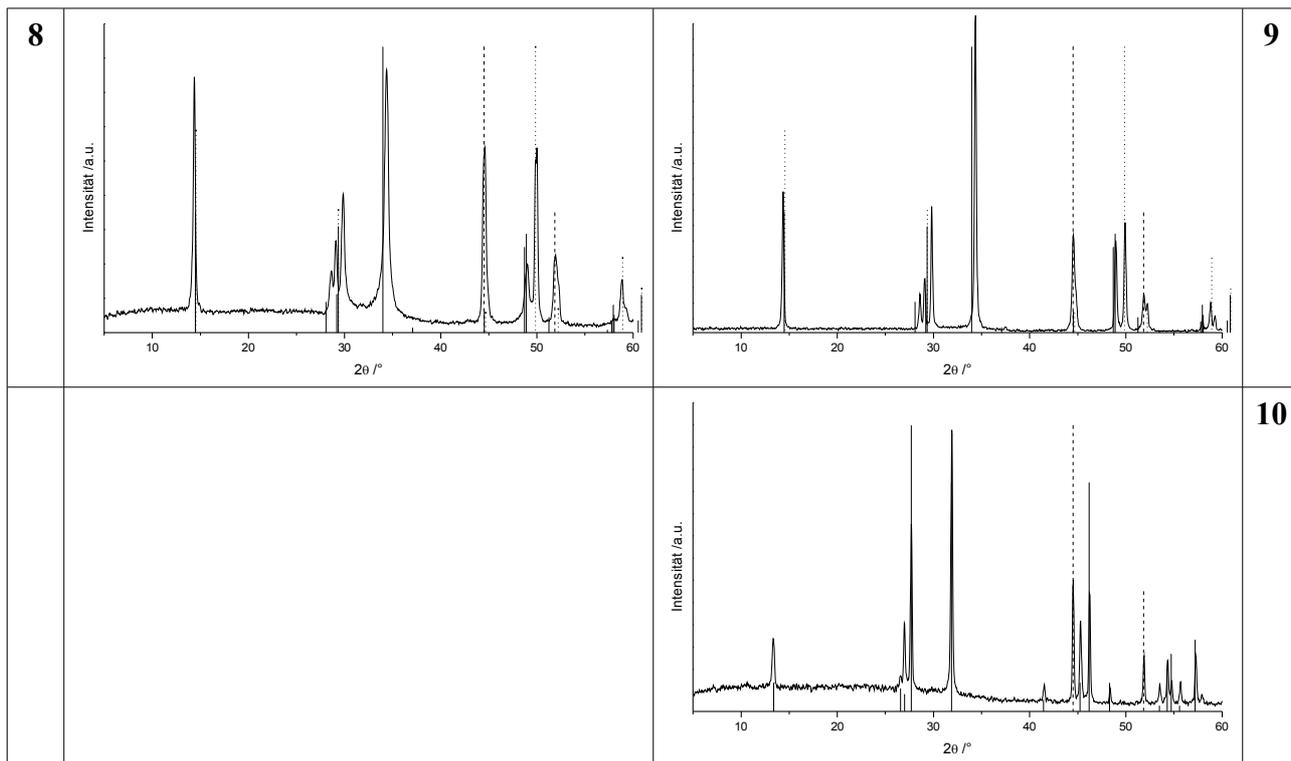


2: $\text{Co}_4\text{Cl}_4(\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{OH})_4$ (mkl)4: $\text{Co}_4\text{Br}_4(\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{OH})_4$ (mkl)6: $\text{Ni}_4\text{Cl}_4(\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{OH})_4$ (mkl)8: $\text{Ni}_4\text{Br}_4(\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{OH})_4$ (mkl)3: $\text{Co}_4\text{Cl}_4(\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{OH})_4$ (ttg)5: $\text{Co}_4\text{Br}_4(\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{OH})_4$ (ttg)7: $\text{Ni}_4\text{Cl}_4(\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{OH})_4$ (ttg)9: $\text{Ni}_4\text{Br}_4(\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{OH})_4$ (ttg)10: $\text{Ni}_4\text{I}_4(\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{OH})_4$ (ttg)

Tabelle 80: Übersicht der Pulverdiffraktogramme von Zersetzungsprodukten nach Erwärmen der Verbindungen 2 – 10 auf 870 K (600 °C).



7 Anhang



Als Referenz sind angegeben:

2, 3 ————— CoCl_2
 - - - - - $\alpha\text{-Co}$
 ······ $\beta\text{-Co}$

4, 5 ————— CoBr_2
 - - - - - $\alpha\text{-Co}$
 ······ $\beta\text{-Co}$
 - · - · - · CoBr_2
 - - - - - HT-CoBr_2

6, 7 ————— NiCl_2
 - - - - - $\beta\text{-Ni}$

8, 9 ————— NiBr_2
 - - - - - $\beta\text{-Ni}$
 ······ $(\text{NiBr}_2)_{0,3333}$

10 ————— NiI_2
 - - - - - $\beta\text{-Ni}$

7.7 Lebenslauf

Persönliche Daten:

Name: Silvia Diewald
Geburtsdatum: 27.12.1979
Geburtsort: Geislingen an der Steige
Staatsangehörigkeit: deutsch
Familienstand: ledig, keine Kinder

Schul- und Hochschulausbildung:

seit 11/2004 Promotion
am Institut für Anorganische Chemie der Universität Karlsruhe (TH),
Arbeitskreis Prof. Dr. C. Feldmann

03/2004 – 10/2004 Diplomarbeit
am Institut für Anorganische Chemie der Universität Karlsruhe (TH),
Arbeitskreis Prof. Dr. C. Feldmann

09/1999 – 02/2004 Chemiestudium
an der Universität Karlsruhe (TH)
Abschluss: Diplom

08/1990 – 07/1999 Helfenstein-Gymnasium (Geislingen/Steige)
Abschluss: Abitur

08/1986 – 07/1990 Tegelbergschule (Geislingen/Steige)

Berufliche Laufbahn:

seit 11/2004 Wissenschaftliche Mitarbeiterin
am Institut für Anorganische Chemie der Universität Karlsruhe (TH),
Arbeitskreis Prof. Dr. C. Feldmann

7.8 **Publikationsliste**

- S. Diewald, Y. Lan, R. Clérac, A.-K. Powell, C. Feldmann, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2008**, 634, 1880.
- S. Diewald, C. Feldmann, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2008**, 634, 2034.
- S. Diewald, C. Feldmann, *Nanotechnol.* **2009**, 20(12), 125704.

Danke

An dieser Stelle möchte ich mich bei allen bedanken, die zum Gelingen dieser Arbeit beigetragen haben, insbesondere:

- Prof. Dr. Claus Feldmann, meinem Doktorvater, für die interessante Themenstellung, für seine stete Diskussions- und Hilfsbereitschaft, sein Interesse an dieser Arbeit und seine Geduld
- Christian „Heinrich“ Zurmühl, Fabian Gyger, Peter Leidinger, Marit Mai und vor allem Andreas Luz und Katharina Roth für das Korrekturlesen dieser Arbeit
- den Teams von Werkstatt, Elektrowerkstatt, Glasbläserei und Chemikalienausgabe, ohne deren Unterstützung keine praktische Arbeit möglich wäre
- Helmut Goesmann und Walter Bensmann für die Versorgung mit Chemikalien und Material
- dem AK Powell - insbesondere Yanhua Lan und Rodolphe Clérac - für die Durchführung und Auswertung von SQUID-Messungen
- Alexander Okrut, Helmut Goesmann und Michael Wolff für die Einkristallmessungen und für die schier unendliche Geduld beim Beantworten von Fragen zur Kristallstrukturbestimmung
- Marit Mai und Peter Schmitt für die Einführung in die Bedienung des UV-Vis-Spektrometers
- Nure Alam, Alexander Okrut und Peter Leidinger für die Durchführung der DTA-TG-Messungen
- Susanne Matschulo für ihre Tipps zum Umgang mit KBr-Presswerkzeugen, Marcus Roming und Christian Zurmühl für Hilfe bei den IR-Messungen
- Daniel Buchold, Jens Treptow und Andreas Luz für geteiltes Leid und doppelte (oder dreifache) Freude bei der Betreuung des Rasterelektronenmikroskops
- dem Rasterelektronenmikroskop für fast immer stete Betriebsbereitschaft
- Jens Meyer, Marcus Roming und Christian Nitschke für viel Spaß während der gemeinsamen Praktikumsbetreuung
- Angie Pendl und Anette Baust für jederzeit unbürokratische Hilfe

- meinen ehemaligen und jetzigen Laborkollegen Daniel Buchold, Sabine Stolz, Henny Gröger, Susanne Matschulo, Jens Treptow und Katharina Roth für die tolle Atmosphäre im Labor
- dem gesamten Arbeitskreis Feldmann
- allen, die ich gerade vergessen habe

und vor allem danke ich:

- Sabine Stolz und Jens Treptow für die exzellente praktische Unterstützung im Labor

sowie:

- Monika Zellner und Sarah van den Hazel für Aufmunterung und Versorgung mit Kaffee in den letzten Tagen des Zusammenschreibens

und außerdem:

- meiner Familie, meinen Freunden und Florian