

Darstellung und Charakterisierung wasserfreier Metall(II)- und Metall(III)formiate

Zur Erlangung des akademischen Grades eines
DOKTORS DER NATURWISSENSCHAFTEN

(Dr. rer. nat.)

von der Fakultät für Chemie

der

Universität Karlsruhe

angenommene

DISSERTATION

von

Martin Viertelhaus

aus Trier

Dekan: Prof. Dr. M. Metzler

1. Gutachterin: Prof. Dr. A.K. Powell

2. Gutachter: PD Dr. Ingo Krossing

Tag der mündlichen Prüfung: 18.07.2003

Inhaltsverzeichnis

1	Einleitung	1
1.1	Netzwerkstrukturen und mehrkernige sauerstoffverbrückte Übergangsmetallkomplexe	1
1.2	Formiate	3
1.3	Metall(II)formiatdihydrate	5
1.4	Aufgabenstellung	8
2	Synthese	9
2.1	Solvothermalsynthese	10
2.2	Modifikation der Experimente	11
2.3	Darstellung der Formiate	13
2.3.1	Edukte	13
2.3.2	Manganformiate (MnFA)	13
2.3.3	Eisenformiate (FeFA)	13
2.3.4	Kobaltformiat (CoFA)	15
2.3.5	Nickelformiat (NiFA)	16
2.3.6	Zinkformiate (ZnFA)	16
2.3.7	Cadmiumformiat (CdFA)	17
2.3.8	Magnesiumformiate (MgFA)	17
2.3.9	Eisenformiatchloridhydrat (FeFACl)	18
3	Charakterisierung	19
3.1	Röntgenbeugung	19
3.1.1	Röntgeneinkristalldiffraktometrie	19

3.1.2	Röntgenpulverdiffraktometrie	20
3.2	Thermoanalytik	21
3.2.1	Simultane Thermoanalyse	21
3.2.2	Temperaturabhängige Röntgenbeugung	21
3.3	IR-Spektroskopie	22
3.4	Messung der magnetischen Suszeptibilität	22
3.5	Messung der Wärmekapazität	22
4	Ergebnisse der Metall(II)formiate	23
4.1	MnFA – Mn(OOCH) ₂	23
4.2	Isomorphe Reihe der wasserfreien Metall(II)formiate	33
4.2.1	α -FeFA – α -Fe(OOCH) ₂ × $\frac{1}{3}$ HCOOH	33
4.2.2	CoFA – Co(OOCH) ₂ × $\frac{1}{3}$ HCOOH × $\frac{1}{3}$ H ₂ O	45
4.2.3	NiFA – Ni(OOCH) ₂ × x HOCCH × y H ₂ O	50
4.2.4	α -ZnFA – α -Zn(OOCH) ₂ × $\frac{1}{3}$ HCOOH × $\frac{1}{3}$ H ₂ O	54
4.2.5	α -MgFA – α -Mg(OOCH) ₂ × x HOCCH × y H ₂ O	56
4.2.6	Vergleich der isomorphen Reihe der wasserfreien Metall(II)- formiate	57
4.3	β -FeFA und γ -FeFA	63
4.3.1	β -FeFA – β -Fe(OOCH) ₂	64
4.3.2	γ -FeFA – γ -Fe(OOCH) ₂	69
4.3.3	Vergleich von β -FeFA und γ -FeFA	72
4.4	β -ZnFA – β -Zn(OOCH) ₂	74
4.5	β -CdFA – β -Cd(OOCH) ₂	85
4.6	β -MgFA – β -Mg(OOCH) ₂	93
4.7	Vergleich der in unterschiedlichen Modifikationen auftretenden For- miate	100
4.7.1	α -, β - und γ -FeFA	100
4.7.2	α - und β -ZnFA	101
4.7.3	α - und β -MgFA	102
4.8	FeFACl – Fe ₃ (OOCH) ₅ Cl(OH ₂)	103
5	Ergebnisse der Metall(III)formiate	110
5.1	FeFA3 – Fe(OOCH) ₃ × HCOOH	110

5.2	$\text{MnFA3} - \text{Mn}(\text{OOCH})_3 \times \frac{3}{5}\text{HCOOH} \times \frac{2}{5}\text{H}_2\text{O}$	114
6	Zusammenfassung	119
7	Kristallographische Daten	123
7.1	MnFA	124
7.2	isomorphe Reihe der wasserfreien Formiate	126
7.2.1	$\alpha\text{-FeFA} \times \frac{1}{3}\text{HCOOH}$	128
7.2.2	$\text{CoFA} \times \frac{1}{3}\text{HCOOH} \times \frac{1}{3}\text{H}_2\text{O}$	130
7.2.3	$\alpha\text{-ZnFA} \times \frac{1}{3}\text{HCOOH} \times \frac{1}{3}\text{H}_2\text{O}$	132
7.3	$\beta\text{-FeFA}$ und $\gamma\text{-FeFA}$	134
7.3.1	$\beta\text{-FeFA}$	135
7.3.2	$\gamma\text{-FeFA}$	137
7.4	$\beta\text{-ZnFA}$	139
7.5	$\beta\text{-CdFA}$	143
7.6	$\beta\text{-MgFA}$	145
7.7	FeFACl	149
7.8	FeFA3	152
7.9	MnFA3	154
8	Anhang	155
8.1	Temperatureichung am Pulverdiffraktometer für den Heizofen	155
8.2	verwendete Abkürzungen	157
9	Literaturverzeichnis	164

Anmerkung

Für jedes Unterkapitel gilt ein eigener Symmetriecode. Er wird im Rahmen eines Unterkapitels immer nur einmal beim ersten Auftreten erklärt.

1 Einleitung

1.1 Netzwerkstrukturen und mehrkernige sauerstoffverbrückte Übergangsmetallkomplexe

Carboxylat- und oxoverbrückten mehrkernigen Übergangsmetallkomplexen wurde in der letzten Zeit dank ihrer interessanten magnetischen Eigenschaften großes Interesse zuteil. Beispiele dafür sind sowohl μ_3 -oxoverbrückte dreikernige Komplexe [1] als auch größere Komplexe wie $[\text{Mn}_{12}\text{O}_{12}(\text{O}_2\text{CCH}_3)_{16}(\text{OH}_2)_4] \times 4\text{H}_2\text{O} \times 2\text{CH}_3\text{CO}_2\text{H}$ [2] oder $[\text{Fe}_{19}(\mu_3\text{-O})_6(\mu_3\text{-OH})_6(\mu_2\text{-OH})_8(\text{heidi})_{10}(\text{H}_2\text{O})_{12}]^+$, der gemeinsam mit dem verwandten $[\text{Fe}_{17}(\mu_3\text{-O})_4(\mu_3\text{-OH})_6(\mu_2\text{-OH})_{10}(\text{heidi})_8(\text{H}_2\text{O})_{12}]^{3+}$ in einer Verbindung vorkommt¹ [3].

Der zwölkernige Manganacetatkomplex ist das erste Molekül, bei dem für tiefe Temperaturen eine langsame Relaxation der Magnetisierung festgestellt wurde [4,5]. Er ist damit der Grundstein des jungen Forschungsgebietes der Molekularmagneten. Veränderungen des Aggregates durch Variation der Carbonsäuren [6,7] und die Synthese neuartiger mehrkerniger sauerstoffverbrückter Übergangsmetallkomplexe werden durch die Nutzung der verschiedensten Liganden und Synthesemethoden erreicht. Langfristiges Ziel dieser Forschung ist ein Speichermedium mit hoher Dichte an Speicherplätzen (Bausteine im molekularen Bereich) und zusätzlich höherer Informationsdichte pro Baustein (große Anzahl verschiedener Spineinstellungen der Molekularmagnete).

¹H₃heidi = N-(2-Hydroxyethyl)imidodiessigsäure

Metall	Formiate	Acetate	Nitrate
Mg	– (1979 [8])	– (1959 [9])	– (1964 [10])
Mn	– (1964 [11])	1996 [12]	2002, [13]
Fe	– (1966 [14])	1973 [15]	– (2002 [13])
Co	–	1973 [15]	2002 [13]
Ni	–	1972 [16]	– (2002 [13])
Cu	1993 [17]	–	1965 [18]
Zn	– (1999 [19])	1979 [20]	– (2002 [13])
Cd	1980 [21]	–	– (1976 [22])

Tabelle 1.1: Wasserfreie Salze der Ameisen-, Essig- und Salpetersäure der zweifach positiven $3d$ -Metalle zuzüglich Magnesium und Cadmium. Angegeben ist das Jahr der Beschreibung der Struktur, Eisen- und Nickelacetat sind nach Pulverröntgenbeugungsdaten isomorph zu Kobaltacetat. Literaturstellen, die in Klammern angegeben sind, geben Hinweise auf die Existenz noch nicht beschriebener Strukturen. Meist handelt es sich dabei um veröffentlichte Pulverröntgendaten.

Neben dem Interesse an mehrkernigen Komplexen spielte schon immer die Erforschung von Hohlraum- und Netzwerkstrukturen eine große Rolle. Auf der Suche nach der Farbe des Ultramarins, der Erklärung für die reversible Dehydratation und der Ionenaustauschmöglichkeiten der Zeolithe wurden bereits sehr früh die Möglichkeiten erkannt, die in Zeolithen und den ihnen verwandten Mineralien liegen [23]. Die Forschung an diesen anorganischen Netzwerken hat heute noch eine große Bedeutung [24–26], ebenso wie die an Netzwerken aus organischen Liganden und Metallkationen [27–29].

Das Interesse an den zuletzt genannten Strukturen stieg im Rahmen der Erforschung der magnetischen Eigenschaften der anfangs beschriebenen Komplexe. Eindimensionale Ketten, zweidimensionale Ebenen und dreidimensionale Netze lassen sich bezüglich ihrer magnetischen Eigenschaften dank ihres einfacheren Aufbaus oft leichter beschreiben als nulldimensionale mehrkernige Komplexe. Bei diesen reichen wegen ihrer vielfältigen Wechselwirkungen innerhalb des Komplexes, die Messdaten meist nicht aus, um die verschiedenen Austauschkonstanten zu berechnen. Während in diesen Fällen die Austauschkonstanten für ähnliche Wechselwirkungen zusam-

men gefasst oder die Daten überparametrisiert werden müssen, kann man im Falle der ein- bis dreidimensionalen Strukturen die wenigen Austauschkonstanten bisweilen über Parameter aus an die experimentellen Daten angepassten Funktionen berechnen.

Obwohl komplizierte Netzwerkstrukturen und unterschiedlichste mehrkernige Komplexe mit einer Vielzahl von Liganden, meistens Carboxylatderivate, bekannt sind, sind die Strukturen der einfachsten wasserfreien Metall(II)carboxylate, nämlich die der Acetate und Formiate, zum Teil noch immer nicht beschrieben oder sie wurden es erst in den letzten Jahren (Tab. 1.1). Während die Strukturen der Metall(II)carbonate schon zu Beginn der Röntgenstrukturaufklärung von deren Pionieren beschrieben wurden [30,31], sind auch die wasserfreien Metall(II)nitrate zum Teil erst relativ spät oder bisher noch gar nicht beschrieben worden.

Der Mangel an Wissen über die wasserfreien Salze einfacher Säuren ist bei den Formiaten am auffallendsten.

1.2 Formiate

Bei der Ameisensäure handelt es sich um die einfachste organische Säure. Einige ihrer Salze sind schon lange bekannt und beschrieben. Bereits 1910 berichtet Groth über zwei vorherrschende Strukturen der Metall(II)formiate [32]. Strontium, Barium und Blei, die einen Ionenradius größer als 1,32 Å besitzen [33], kristallisieren in einer isomorphen Reihe als wasserfreie Metall(II)formiate. Magnesium, Mangan, Eisen, Kobalt, Nickel, Kupfer, Zink und Cadmium bilden mit Ionenradien zwischen 0,86 und 1,09 Å [33] zueinander isomorphe Metall(II)formiatdihydrate (Abb. 1.1) [34]. Für Strontium ist ebenso ein Dihydrat bekannt, das aber nicht in diese isomorphe Reihe gehört [35]. Zusätzlich zum Dihydrat kristallisiert Kupferformiat auch noch als Tetrahydrat [36]. Kalzium ist in drei unterschiedlichen wasserfreien Formiaten beschrieben [37, 38] und zu Chrom(II) existieren neben der wasserfreien Form auch noch Hydrate mit unterschiedlichen Wassergehalten [39, 40]. Die zweifach geladenen Ionen von Titan und Vanadium sind in wässrigem Medium nur bedingt stabil. Es sind nur Titan(VI)- bzw. Vanadium(III)formiate bekannt [41]. Quecksilber(II)formiat ist ebenfalls nicht beschrieben.

Das aktuelle wissenschaftliche Interesse an Formiaten (wasserfrei und wasserhaltig) bezieht sich auf deren Modellcharakter bezüglich ihrer magnetischen Eigenschaften [17, 51–53] und deren Dehydratationsreaktionen [54–56]. Obwohl für die Beschreibung der Dehydratation das Wissen über die Strukturen der wasserfreien Substanzen nicht vorhanden ist, werden die kinetischen und energetischen Aspekte vielfach untersucht.

Meistens sind die Dehydratationsprodukte nur mittels Röntgenpulverdiffraktometrie und IR-Spektroskopie charakterisiert. Durch Dehydratation des Dihydrats entstandene wasserfreie Formiate sind sowohl kristallin (Mg [8], Mn [11], Fe [14], Cd [57], Cu [58], Zn [19]) als auch amorph (Ni [59], Co [60]) beschrieben.

Nur von Cadmiumformiat [21] und Kupferformiat [17] sind die Strukturen aufgrund von Einkristallbeugungsexperimenten bekannt. Die Einkristalle werden durch langsame Verdampfung des Lösungsmittels (Ameisensäure/Wasser) bei Temperaturen zwischen 60 und 80°C dargestellt. Vassileva und Karapetkova ist es bei Raumtemperatur möglich, polykristalline Proben von wasserfreiem Eisen-, Mangan- und Zinkformiat herzustellen [61]. Eine Strukturaufklärung ist jedoch nicht möglich. Andere wasserfreie Formiate sind auf diesem Weg bis heute nicht zugänglich.

1.3 Metall(II)formiatdihydrate

Im Gegensatz zu den wasserfreien Formiaten sind die Salze der isomorphen Reihe der Metall(II)formiatdihydrate gut erforscht und oft beschrieben. Die Dihydrate der zweifach positiven $3d$ -Metalle zeigen ebenso wie die des Magnesiums und Cadmiums die gleiche Struktur. Sie kristallisieren in der monoklinen Raumgruppe $P2_1/c$ (Nr. 14). Die Gitterparameter sind in Tab. 1.2 zusammengefasst. In der Elementarzelle existieren zwei chemisch unterschiedliche Metall(II)-Positionen M(1) und M(2). M(1) ist oktaedrisch von Sauerstoffatomen der Formiatgruppen umgeben. Innerhalb der bc -Ebene koordinieren die Sauerstoffatome einer Formiatgruppe (O(1)-C(1)H(1)-O(2)) und ihre Symmetrieäquivalenten quadratisch planar an die M(1)-Zentren (Abb. 1.2). Auf diese Weise wird in der bc -Ebene ein rautenförmiges Netz aufgespannt. Die Formiatgruppen verknüpfen die Metallionen über *anti*, *anti*-Brücken miteinander. Über den Löchern dieses Netzes befinden sich die Atome der

zweiten Metallposition M(2). Sie liegen auf den Ecken eines zweiten gleichartigen rautenförmigen Netzes, das um $(\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2})$ zum ersten verschoben ist. Diese Metallzentren sind untereinander nicht verbunden, sie sind quadratisch planar von vier Wassermolekülen koordiniert. Die übrigen *trans*-Positionen werden über die zweite Formiatgruppe (O(3)-C(2)H(2)-O(4)) an die *axialen* Koordinationsstellen des M(1) verbrückt. Diese Formiatgruppen koordinieren M(1) in *anti*- und M(2) in *syn*-Stellung.

Bei Temperaturen zwischen 83°C (Zn) und 141°C (Ni) dehydrieren die Metall(II)-formiatdihydrate. Über den Dampfdruck von Wasser im Gleichgewichtszustand der Dehydratation bestimmen Masuda und Hatakeyama für die Salze des Magnesiums, Mangans, Kobalts, Nickels und Zinks die Dehydratationsenergien, -enthalpien und -entropien [55, 56]. Die unerwartet großen Dehydratationsenthalpien von Magnesium- und Zinkformiatdihydrat führen sie auf stärkere Wasserstoffbrückenbindungen der Wasserprotonen und der Ameisensäure in diesen Verbindungen zurück. Die Kinetik der Dehydratation wurde ebenfalls ausgiebig untersucht [11, 62–66]. Makroskopisch kann unter dem Mikroskop beobachtet werden, dass der Kristall des Manganformiatdihydrats bei der Dehydratation entlang der *a*-Achse stärker schrumpft als entlang der anderen Achsen [11].

Die Dehydratation ist reversibel. Bei der Rehydratation wird kein intermediäres Mo-

M	<i>a</i> /Å	<i>b</i> /Å	<i>c</i> /Å	β /°	Referenz
Mg	8,69	7,18	9,39	97,6	[56]
Mn	8,86	7,29	9,60	97,7	[56]
Fe	8,61	7,34	9,27	96,2	[46]
Co	8,63	7,06	9,21	96,0	[56]
Ni	8,60	7,06	9,21	96,5	[56]
Cu	8,251	6,739	8,970	96,4	[34]
Zn	8,69	7,16	9,32	97,6	[56]
Cd	9,03	7,40	9,80	97,1	[34]

Tabelle 1.2: Gitterparameter der isomorphen Reihe der Metall(II)formiatdihydrate, Raumgruppe $P2_1/c$ (Nr. 14).

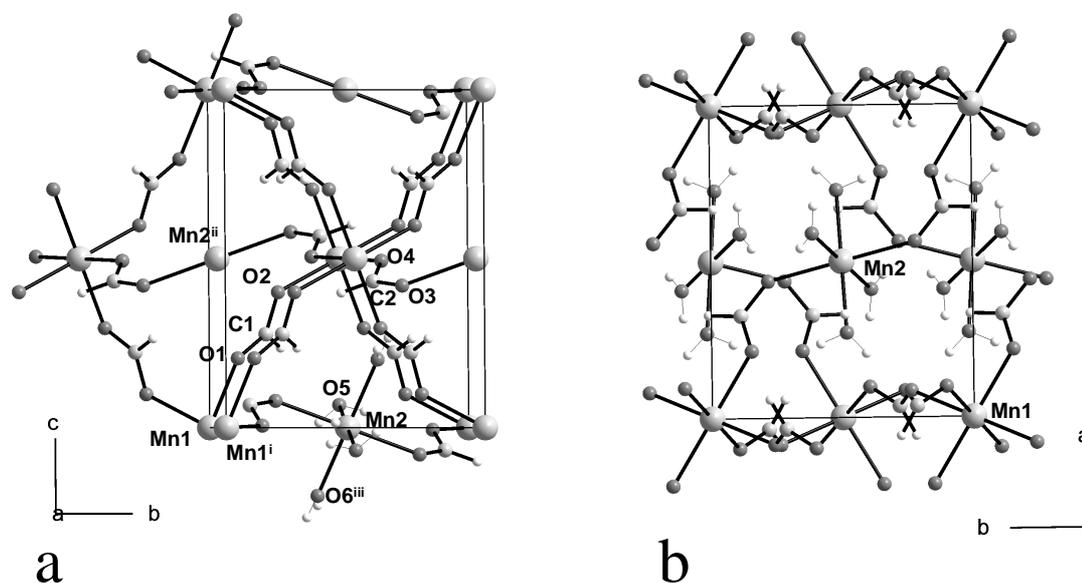


Abbildung 1.2: Struktur des Mangan(II)formiatedihydrats: a) Bei der Ansicht der bc -Ebene ist das Manganformiatnetz auf der Höhe $x = 0$ und $x = 1$ gut zu sehen, die Symmetrieäquivalenten von Mn(2) wurden zur besseren Übersicht ohne koordinierende Wassermoleküle gezeichnet. b) Die Ansicht entlang der c -Achse verdeutlicht die Schichtstruktur und die Verknüpfung der beiden Netze in der Höhe $x = 0$ und $x = 1$ über die Mn(2)-Positionen auf der Höhe $x = \frac{1}{2}$. Symmetriecode: (i): $1 + x, y, z$; (ii): $1 - x, -\frac{1}{2} + y, \frac{1}{2} - z$; (iii): $x, \frac{1}{2} - y, -\frac{1}{2} + z$.

nohydrat festgestellt, Pulver und Einkristalle rehydrieren mit vergleichbaren Raten. Bei der Rehydratation gewinnt der Kristall wieder teilweise seine bei der Dehydratation und der einhergehenden Schrumpfung verlorenen Festigkeit zurück [54]. Mangan-, Eisen-, Kobalt- und Nickelformiatdihydrat ordnen antiferromagnetisch mit Néel-Temperaturen zwischen 3,7 und 15,6 K [52, 53]. Bei den Salzen des Mangans, des Eisens und des Kobalts koppeln zunächst nur die Metallatome M(1) innerhalb der bc -Ebene. Erst bei sehr tiefen Temperaturen ist auch auf den M(2)-Ionen ein magnetisches Moment zu detektieren. Im Nickelformiatdihydrat ist die Kopplung zwischen den Ni(1)- und Ni(2)-Ionen, anders als bei den vorher beschriebenen Dihydraten, ferromagnetisch.

1.4 Aufgabenstellung

Die meisten wasserfreien $3d$ -Metall(II)formiate sind zwar beschrieben, über ihre Struktur ist aber in der Regel keine Information vorhanden. Besonders die Erforschung der Dehydratation bzw. der Rehydratation des dehydrierten Produktes, erfordert präzises Wissen über die Produkte bzw. die Edukte.

Die Möglichkeit, wasserfreies Cadmium- und Kupferformiat bei erhöhten Temperaturen aus einem Ameisensäure-Wasser-Gemisch darzustellen, ließ die Frage nach der Fortführung und Erweiterung dieses Synthesekonzepts aufkommen. Mit dem Übergang zu milden solvothermalen Bedingungen sollte die Möglichkeit untersucht werden, weitere wasserfreie Metall(II)formiate darzustellen.

Neben den Metall(II)formiaten der $3d$ -Metalle sind auch Magnesium(II)formiat und die Metall(III)formiate von Eisen und Mangan von Interesse. Eine Kristallstruktur von Mangan(III)formiat ist zwar veröffentlicht, diese wirft aber noch einige zu klärende Fragen auf.

2 Synthese

Zur Darstellung wasserfreier Formiate (MFA) wurden bisher zwei Synthesewege genutzt. In den meisten Fällen der bekannten Metall(II)formiatdihydrate (MFD) gelangt man vom Dihydrat über die Dehydratation zu einem kristallinen wasserfreien Formiat [8, 11, 14, 19, 57, 58]. Die polykristallinen Proben erlauben nur die Aufnahme von Röntgenpulverdaten. Die Elementarzellenparameter wurden mit diesen Daten nicht bestimmt. Mit Hilfe der IR-Spektroskopie wurden die Produkte der Dehydratation ausgiebig untersucht [14, 67–70]. Ebenso wie die IR-Spektroskopie bestätigt in den meisten Fällen die Thermogravimetrie die komplette Dehydratation der Proben. Nickel- und Kobaltformiatdihydrat werden zu einem amorphen Produkt dehydratisiert [59, 60].

Die direkte Kristallisation des wasserfreien Formiats stellt eine weitere Synthemöglichkeit dar. In diesem Fall wird das Formiatdihydrat in einem Gemisch aus Ameisensäure und Wasser umkristallisiert. Bei erhöhten Temperaturen ist es möglich, Einkristalle von wasserfreiem Kupfer- bzw. Cadmiumformiat zu erhalten. Daraus ergibt sich die Möglichkeit, die Struktur mittels Einkristalldiffraktometrie zu bestimmen.

Die Strukturen der beiden wasserfreien Formiate entsprechen denen, die bei der Dehydratation der jeweiligen Hydrate (Cadmiumformiatdihydrat (CdFD) und Kupferformiat-tetrahydrat (CuFT)) erhaltenen [17, 21, 57, 58]. Im Gegensatz zu den Dihydraten sind die beiden wasserfreien Formiate nicht isomorph zueinander. Mittels Pulverröntgenbeugung ist auch zu den anderen durch Dehydratation der Metallformiatdihydrate synthetisierten wasserfreien Formiate kein Isomorphismus zu beobachten, ebenso wenig wie zu den durch Vassileva und Karapetkova synthetisierten Formiaten [61].

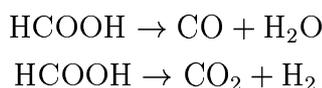
Vassileva und Karapetkova synthetisieren bei Raumtemperatur polykristalline wasserfreie Formiate des Mangans, des Eisens und des Zinks. Das auf diese Weise dargestellte Manganformiat entspricht den Röntgenpulverdaten nach dem Produkt aus der Dehydratation des MnFDs. Die auf diese Weise dargestellten Eisen- und Zinkformiate entsprechen nicht den beschriebenen Produkten der Dehydratation der entsprechenden Dihydrate [14, 19].

Die Möglichkeit, wasserfreie Formiate bei erhöhten Temperaturen darzustellen, findet bei Normaldruck ihre Grenze am Siedepunkt des genutzten Lösungsmittels (Wasser 100°C, Ameisensäure 101°C, azeotropes Gemisch 107-108°C [71]). Mittels Solvothermalsynthese ist es möglich, zu höheren Temperaturen über zu gehen.

2.1 Solvothermalsynthese

Unter **Hydrothermalsynthesen** versteht man heute, nach Rabenau, heterogene Reaktionen in wässrigem Medium oberhalb von 100°C und 1 bar [72]. Mit steigender Temperatur und steigendem Druck nimmt das Ionenprodukt des Wassers zu. Unter diesen Bedingungen gehen, zum Teil auch durch die Zugabe von Mineralisatoren (wie z.B. Ameisensäure) gefördert, sonst schwer lösliche Stoffe in Lösung. Auf diese Weise können in vielen Fällen reine und große Kristalle synthetisiert werden. Zusätzlich ist es auf diese Weise möglich, bei hohen Temperaturen und hohen Drücken stabile Phasen zu isolieren.

Auch wenn im Fall der hier beschriebenen Synthesen nicht mit absoluter Ameisensäure gearbeitet wird, so sollte man dennoch von **Solvothermalsynthesen** sprechen, da es sich in erster Linie um heterogene Reaktionen in nicht wässrigem Medium oberhalb dessen Siedepunktes und 1 bar handelt. Ameisensäure stellt bei der Solvothermalsynthese einen Sonderfall dar, da sie sich bei hohen Temperaturen zersetzt [73]:



Im Gegensatz zur Gasphasenzersetzung der Ameisensäure, bei der Kohlenmonoxid entsteht, zerfällt Ameisensäure unter hydrothermalen Bedingungen hauptsächlich zu Kohlendioxid. Von 320 bis 420°C steigt die Zersetzungsgeschwindigkeit ebenso

wie bei der Erhöhung des Druckes von 178 auf 303 atm [74]. Die auf diese Weise herrschenden reduzierenden bzw. CO₂-reichen Bedingungen werden seit Ende der 70er/Anfang der 80er Jahre zur Synthese zahlreicher Oxide, Carbonate und Metallpulver diskutiert [75–78]. In der Synthese von Formiaten fand die Solvothermalsynthese mit Ameisensäure als Lösungsmittel noch keine Anwendung.

2.2 Modifikation der Experimente

Die Versuche zur Synthese der wasserfreien Formiate werden in Autoklaven mit Tefloneinsatz durchgeführt. Mit diesem Material sind milde solvothermale Bedingungen bei Temperaturen bis 200°C möglich. Das innere Volumen der Tefloneinsätze beträgt etwa 10 ml. Um den Einfluss von Druck und Temperatur während der Synthese auf die Stabilität der Produkte zu untersuchen, werden Füllvolumen und Temperatur variiert. Die Druckverhältnisse bei der Solvothermalsynthese mit Ameisensäure sind wegen deren Zersetzung nicht genau zu beschreiben. Für die Hydrothermalsynthese finden sich Tabellen bei Rabenau und Rau [79].

Einige der wasserfreien Metallformiate wandeln sich beim Abkühlen wieder in die stabilere Phase, das Dihydrat, um, einige Metallformiate sind zu gut löslich oder bei Resten von Lösungsmitteln nur als polykristallines Produkt erhältlich. In diesen Fällen ist deshalb ein langsames Auskristallisieren aus der Lösung bei hohen Temperaturen notwendig. Durch die Zersetzung der Ameisensäure und den dadurch erhöhten Druck im Autoklaven wurden bei ersten Versuchen der Teflondeckel und die Berstscheiben des Autoklavs zerstört (Abb. 2.1). Das Lösungsmittel verdampfte. Da auf diese Weise aber die gewünschten Produkte entstanden, wurden diese Bedingungen nachgestellt.

Ameisensäure ist schon unter Normalbedingungen korrosiv. Mit der Temperaturerhöhung steigt die Korrosionswirkung und da kein geeignetes Ventil gefunden wurde, das bei hohen Drücken das entstehende Gas ablassen könnte, wurde ein anderer Weg eingeschlagen. Im Autoklav drückt eine Feder eine Metallplatte auf den Teflondeckel, der auf diese Weise gegen den Tefloneinsatz gedrückt wird und dicht abschließt (Abb. 2.1). Wird der Autoklav nicht ganz zugeschraubt, kann diese Konstruktion als einfaches Federventil genutzt werden. Der erhöhte Innendruck kann den Druck der Feder überwinden. Eine kleine Öffnung entsteht und ein Abblasen

des Lösungsmittels während der Synthese ist möglich. Die Teflondeckel müssen bei

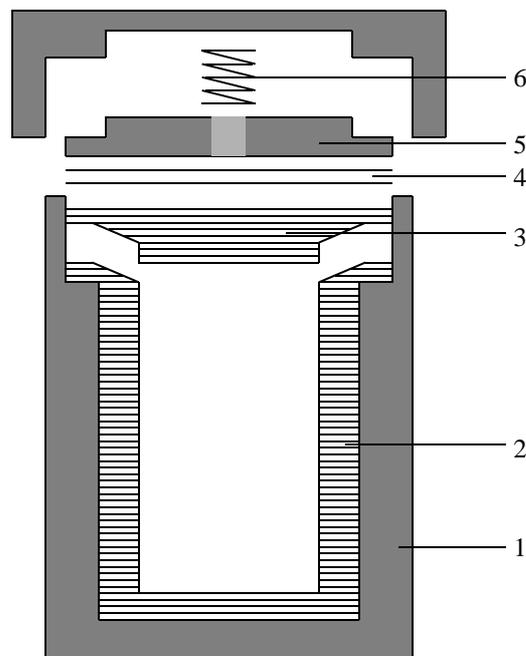


Abbildung 2.1: Säureaufschlussautoklav: 1 Metallautoklav, 2 Tefloneinsatz, 3 Teflondeckel, 4 Berstscheiben, 5 Metallplatte, 6 Feder.

dieser Art der Synthese nach einigen Experimenten ausgetauscht werden, da sie durch die ungleichmäßige Belastung beim Abblasen des Gases undicht werden. Auch wenn am Ende der Reaktion ein trockenes Produkt vorliegt, herrschen bei der Mineralisation des Produktes solvothermale Bedingungen: Bei Temperaturen oberhalb des Siedepunktes von Ameisensäure wird diese zersetzt und verdampft. Wird die Reaktionszeit zu kurz gewählt, bleibt Lösungsmittel zurück.

2.3 Darstellung der Formiate

2.3.1 Edukte

Als Edukt für die Solvothermalsynthese werden die Metall(II)formiatdihydrate eingesetzt. Diese werden jeweils, wie in der Literatur beschrieben, aus dem Metall (Fe), den Carbonaten (Mn, Cd) oder den basischen Carbonaten (Mg, Co, Cu, Ni) in Ameisensäure (96%ig) hergestellt [46, 80].

2.3.2 Manganformiate (MnFA)

Manganformiat (MnFA) – $\text{Mn}(\text{OOCH})_2$

0,2 g Manganformiatdihydrat (MnFD) (1,1 mmol) werden in 3 ml Ameisensäure in einem Autoklav mit Tefloneinsatz auf 140°C erhitzt. Diese Temperatur wird gehalten, während die Ameisensäure abdampfen kann (etwa 88 Stunden). Nach Abkühlung auf Raumtemperatur erhält man MnFA in quantitativer Ausbeute als nadelförmige transparente rosafarbene Kristalle.

Mangan(III)formiat (MnFA3) – $\text{Mn}(\text{OOCH})_3 \times \frac{3}{5}\text{HCOOH} \times \frac{2}{5}\text{H}_2\text{O}$

Darstellung nach Cornia et al. [81]:

0,125 g Kaliumpermanganat (0,79 mmol) werden bei 0°C im Verlauf einer Stunde zu einem Gemisch aus 8 ml Ameisensäure und 0,4 ml Wasser gegeben. Nach dreistündigem Rühren bei 0°C wird die Suspension abfiltriert. Innerhalb einer Woche kristallisieren bei Raumtemperatur aus dem Filtrat rotbraune würfelförmige Kristalle aus.

2.3.3 Eisenformiate (FeFA)

α -**FeFA** – $\alpha\text{-Fe}(\text{OOCH})_2 \times \frac{1}{3}\text{HCOOH}$

- 0,1 g Eisenformiatdihydrat (FeFD) (0,5 mmol) werden in 7 ml Ameisensäure in einem Autoklav für 8 Stunden auf 70°C erhitzt. Nach langsamem Abkühlen wird der gesamte Inhalt des Autoklavs in ein Schlenkgefäß überführt und entgast. Die polykristalline Vorstufe des Produkts wird vom Lösungsmittel

unter Sauerstoffausschluss abdekantiert, einige Male mit Ameisensäure gewaschen und getrocknet.

Es handelt sich dabei um ein Solvat des α -FeFA. Durch Erhitzen auf 120°C erhält man lösungsmittelfreies α -FeFA.

- Zur Synthese von Einkristallen für die Strukturaufklärung wurden 60 mg FeFD (0,3 mmol) zusammen mit 8 ml Ameisensäure in einem nicht ganz fest verschraubten Autoklav nach folgendem Temperaturprogramm erhitzt:
 - 12 Stunden bei 170°C halten,
 - innerhalb von 2 Stunden auf 110°C abkühlen,
 - weitere 28 Stunden die Temperatur auf 110°C halten,
 - dann langsam auf 20°C abkühlen.

Man erhält transparente grünliche plättchenförmige Kristalle in für die Röntgeneinkristalldiffraktometrie ausreichender Größe.

β -FeFA – β -Fe(OOCH)₂

0,1 g FeFD (0,5 mmol) werden in 8 ml Ameisensäure in einem Autoklav, der nicht ganz fest verschraubt ist, nach folgendem Temperaturprogramm erhitzt:

- 32 Stunden bei 170°C halten,
- innerhalb von 2 Stunden auf 110°C abkühlen,
- weitere 32 Stunden die Temperatur auf 110°C halten,
- dann langsam auf 20°C abkühlen.

Auch wenn das Lösungsmittel nicht ganz verdunstet ist, erhält man grünlich transparente quaderförmige Kristalle von β -FeFA. Bisweilen tritt neben β -FeFA auch α -FeFA auf.

γ -FeFA – γ -Fe(OOCH)₂

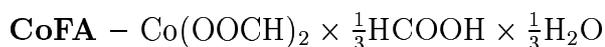
Variiert man die Versuchsbedingungen, die zum β -FeFA führen, so dass zum Schluss des Temperaturprogramms eine schnellere Abkühlung erfolgt, so erhält man γ -FeFA, eine dem β -FeFA sehr ähnliche, monokline Variante.

Eisen(III)formiat (FeFA3) – $Fe(OOCH)_3 \times HCOOH$

Bei einem ähnlichen Versuch, kann Eisen(III)formiat isoliert werden. Dazu werden 60 mg FeFD (0,3 mmol) mit 6 ml Ameisensäure in einem nicht ganz verschraubten Autoklav mit folgendem Temperaturprogramm behandelt:

- 12 Stunden bei 170°C halten,
- innerhalb von 2 Stunden auf 110°C abkühlen,
- 48 Stunden bei 110°C halten,
- dann langsam auf 20°C abkühlen.

Im Autoklav bleibt noch etwa 1 ml Lösungsmittel zurück. Die grünlich transparenten Kristalle haben würfelförmigen Habitus.

2.3.4 Kobaltformiat (CoFA)

- 0,1 - 0,2 g Kobaltformiatdihydrat (CoFD) (0,5 - 0,1 mmol) werden in 7 ml Ameisensäure in einem Autoklav mit Tefloneinsatz für 15 Stunden auf 70°C erhitzt. Nach langsamem Abkühlen auf Raumtemperatur wird die polykristalline Vorstufe des Produktes vom Lösungsmittel abfiltriert und getrocknet. Wie beim α -FeFA handelt es sich hierbei um das Solvat des CoFA. Durch Erhitzen auf 130°C erhält man lösungsmittelfreies CoFA. Je höher der Druck und je höher die Temperatur bei der Synthese sind umso stärker liegt das Gleichgewicht auf der Seite des Dihydrats, bei einer Temperatur von 70°C erhält man der Pulverröntgenbeugung nach phasenreines CoFA (siehe 4.2.2, Seite 46).
- Zur Synthese der Einkristalle werden die Autoklaven nicht vollständig verschraubt. 200 mg CoFD (1 mmol) werden mit 4 ml Ameisensäure für 100 Stunden auf 160°C erhitzt. Nach dem Abkühlen erhält man rosafarbige Kristalle von CoFA.

2.3.5 Nickelformiat (NiFA)



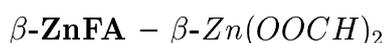
Alle Versuche NiFA darzustellen scheiterten anfangs. Das nach der Synthese kristallin wirkende Produkt zerfiel, sobald es von der Ameisensäure abgetrennt wurde. Röntgenpulverdaten des Zerfallsproduktes ließen die Deutung zu, dass NiFA isomorph zu α -FeFA und CoFA ist. Ausfrieren der Kristalle in der Ameisensäure führte ebenso wenig zur Erhaltung der Kristalle wie direktes Aufnehmen in Paraffinöl. Wird die Synthese allerdings in einem Markröhrchen durchgeführt und dieses nach der Reaktion abgeschmolzen, so ist die polykristalline Probe des NiFAs in der Ameisensäureatmosphäre stabil.

Für diese Synthese wird ein Markröhrchen mit einem Durchmesser von 0,3 oder 0,5 mm mit trockenem NiFD gefüllt und mit etwas Ameisensäure überschichtet. Das Röhrchen wird zusammen mit 2,5 ml Ameisensäure in einem Autoklav für 17 Stunden auf 170°C erhitzt. Nach langsamem Abkühlen wird der Autoklav geöffnet, das Markröhrchen am offenen Ende zugeschmolzen und zur Messung auf dem Pulverdiffraktometer genutzt.

2.3.6 Zinkformiate (ZnFA)



4,88 g Zinkformiatdihydrat (ZnFD) (25,5 mmol) werden in 6 ml Ameisensäure in einem Autoklav auf 120°C erhitzt. Der Autoklav ist nicht ganz zugeschraubt, die Temperatur wird gehalten, damit die Ameisensäure abdampfen kann (95 Stunden). Nach langsamem Abkühlen erhält man in quantitativer Ausbeute plättchenförmige Kristalle von α -ZnFA.



2,44 g ZnFD (12,7 mmol) werden in 2 ml Ameisensäure in einem Autoklav auf 170°C erhitzt. Der Autoklav ist nicht ganz zugeschraubt, die Temperatur wird, damit die Ameisensäure abdampfen kann, 18 Stunden lang gehalten. Nach langsamem Abkühlen erhält man in quantitativer Ausbeute nadelförmige Kristalle von β -ZnFA.

2.3.7 Cadmiumformiat (CdFA)

β -CdFA – β -Cd(OOCH)₂

- 1,22 g Cadmiumformiatdihydrat (CdFD) (5,1 mmol) werden in 2 ml Ameisensäure in einem Autoklav mit Tefloneinsatz für 89 Stunden auf 120°C erhitzt. Nach langsamem Abkühlen auf Raumtemperatur wird das polykristalline Produkt vom Lösungsmittel abfiltriert und getrocknet. Das Produkt wird mittels Pulverröntgenbeugung als phasenreines β -CdFA identifiziert. Der gleiche Ansatz führt bei kürzeren Reaktionszeiten zu dem bereits von Weber beschriebenen α -CdFA [21].
- Zur Synthese der Einkristalle wird der Autoklav nicht vollständig verschraubt. 1,22 g (5,1 mmol) CdFD werden mit 1 ml Ameisensäure für 89 Stunden auf 120°C erhitzt. Nach dem Abkühlen erhält man transparente, farblose, quaderförmige Kristalle von β -CdFA.

2.3.8 Magnesiumformiate (MgFA)

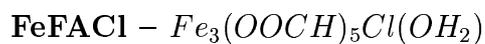
α -MgFA – α -Mg(OOCH)₂ × *x* HOCCH × *y* H₂O

1,22 g Magnesiumformiatdihydrat (MgFD) (8,1 mmol) werden in 2 ml Ameisensäure in einem Autoklav für 105 Stunden auf 120°C erhitzt. Nach langsamem Abkühlen erhält man polykristallines α -MgFA. Zur weiteren Untersuchung wird das Pulver von der überstehenden Lösung abfiltriert und getrocknet.

β -MgFA – β -Mg(OOCH)₂

2,44 g MgFD (16,2 mmol) werden in 2 ml Ameisensäure in einem Autoklav auf 170°C erhitzt. Der Autoklav ist nicht ganz zugeschraubt, die Temperatur wird gehalten, damit die Ameisensäure abdampfen kann (40 Stunden). Nach langsamem Abkühlen erhält man in quantitativer Ausbeute nadelförmige Kristalle von β -MgFA.

2.3.9 Eisenformiatchloridhydrat (FeFACl)



0,1 g FeFD (0,5 mmol) werden in 8 ml Ameisensäure in einem Autoklav, der nicht ganz fest verschraubt ist und etwas Salzsäure enthält, für 40 Stunden auf 170°C erhitzt. Nach dem Abkühlen liegen weiße, nadelförmige Kristalle vor. Neben FeFACl ist γ -FeFA enthalten.

3 Charakterisierung

3.1 Röntgenbeugung

3.1.1 Röntgeneinkristalldiffraktometrie

Einkristalldatensätze zur Bestimmung der Struktur der synthetisierten Verbindungen werden auf Diffraktometern mit Flächendetektoren gemessen. Stoe IPDS und Stoe IPDS II [82–84] nutzen Imageplates, SMART Apex von Bruker [85–87] einen CCD-Chip zur Messung der Reflexe. Die Messungen werden mit Mo- K_α -Strahlung ($\lambda = 0,71069 \text{ \AA}$) durchgeführt. Die Strahlung der Röntgenröhre (IPDS) bzw. der Drehanode wird mit Graphitmonochromatoren monochromatisiert.

Im Standardexperiment werden anhand von bis zu 500 Reflexen, die aus Orientierungsaufnahmen bei unterschiedlichen Drehwinkeln ϕ erhalten werden, die Gitter- und Orientierungsparameter bestimmt und nach den kleinsten Fehlerquadraten verfeinert. Aus der Größe der Elementarzelle ergibt sich die Schrittweite des Drehwinkels ϕ , die Belichtungszeit korreliert mit der Kristallgröße und der Streukraft der Atome in der Verbindung. Aus systematischen Auslöschungen werden das Bravais-Gitter und die Translationssymmetrieelemente ermittelt. Die Intensitätsdaten der Reflexe werden einer Lorentz- und Polarisationskorrektur unterworfen. Die Lösung der Struktur erfolgt über direkte Methoden mit anschließender Fourier- und Differenzfouriersynthese. Sie wird über die gesamte Matrix unter Minimierung von $\sum w (F_O - F_C)^2$ verfeinert. F_O bzw. F_C stehen für die beobachtete bzw. berechnete Strukturamplitude. w entspricht folgender Gewichtung

$$\frac{1}{w} = \sigma^2 (F_O^2) + (aP)^2 + bP \quad \text{mit} \quad P = \frac{1}{3} [\text{Max} (F_O^2, 0) + 2F_C^2] \quad (3.1)$$

Die Parameter a und b werden im Rahmen der Lösung der Struktur mit Hilfe von SHELXTL [88] dem Strukturmodell angepasst und verfeinert.

Für Nichtwasserstoffatome werden anisotrope Auslenkungsparameter (u_{ij}) berechnet, Wasserstoffatome werden mit isotropen Auslenkungsparametern verfeinert.

Die angegebenen R -Werte werden nach

$$R_1 = \frac{\sum ||F_O| - |F_C||}{\sum |F_O|}; \quad w_{R_2} = \sqrt{\frac{\sum [w(F_O^2 - F_C^2)^2]}{\sum w(F_O^2)^2}} \quad (3.2)$$

berechnet.

3.1.2 Röntgenpulverdiffraktometrie

Zur röntgenographischen Analyse der polykristallinen Proben werden Diffraktometer des Typs Stadi P der Firma Stoe verwendet. Die Proben werden im Standardexperiment als Flachpräparat zwischen röntgenamorpher Polyacetatfolie gemessen. An Luft nicht stabile Proben werden in Glaskapillaren mit einem Durchmesser von 0,3 oder 0,5 mm gemessen. Die Messungen werden je nach Probe mit Cu- K_{α_1} -Strahlung ($\lambda = 1,54056 \text{ \AA}$) oder Co- K_{α_1} -Strahlung ($\lambda = 1,78897 \text{ \AA}$) und einem Germaniummonochromator durchgeführt. Als externer Standard wird Silizium verwendet. Die Detektion der Reflexe erfolgt mit einem linearen positionsabhängigen Detektor (PSD). Die Auswertung der Daten erfolgte mit dem Softwareprogramm WinX^{Pow} von Stoe [89].

Hochauflösende Pulverröntgenbeugungsmessungen werden am Messstand anka DIFF am Synchrotronring ANKA im Forschungszentrum Karlsruhe durchgeführt. Mit den 111-, 220-, 113-, 313- und 242-Reflexen einer Siliziumprobe wird die Wellenlänge der Strahlung auf $1,58845(3) \text{ \AA}$ bestimmt.

Zur Bestimmung der Elementarzellenparameter aus den Pulverdaten wird das Programm Dicvol91 genutzt. Dieses geht auf den Algorithmus von Louër und Louër [90] zurück und ist in dem Programmpaket WinX^{Pow} enthalten [89].

3.2 Thermoanalytik

3.2.1 Simultane Thermoanalyse

In der Simultanen Thermoanalyse (STA) werden Thermogravimetrie (TG) und Differenz-Thermo-Analyse (DTA) gleichzeitig gemessen. Mit der Thermogravimetrie lassen sich die Massenanteile der Solvate, die Temperaturen der Desolvatation sowie der Zersetzung bestimmen. Aus der DTA lassen sich Aussagen über die Wärmetönung der einzelnen Reaktionen machen. Außerdem sind in der DTA Phasenübergänge ohne Massenänderung zu erkennen.

Die Proben werden in einem Korundtiegel mit der Thermowaage STA 409C der Firma Netzsch bei einem Stickstoffgasfluss von 30 l/min von Raumtemperatur bis auf 650°C aufgeheizt. Die Abkühlkurve wird ebenfalls aufgezeichnet. Als Referenz dient ein leerer Korundtiegel. Eine Auftriebskorrektur wird nicht vorgenommen, was bei den prozentualen Masseverlusten zu etwas zu kleinen Werten führt.

3.2.2 Temperaturabhängige Röntgenbeugung

Temperaturabhängige Röntgeneinkristalldiffraktometrie

Orientierungsaufnahmen von Einkristallen werden mit einer Präzessionskamera der Firma Huber mit Mo-Strahlung aufgenommen. Der in einer Glaskapillare eingeklemmte Kristall wird mit dem modifizierten Enraf-Nonius FR 559 Heizgoniometerkopf mit einem heißen Gasstrom temperiert [91].

Temperaturabhängige Röntgenpulverdiffraktometrie

Mit der gleichen Geometrie wie bei der Raumtemperaturpulverröntgenbeugung werden Pulverdaten von Proben, die in Glaskapillaren abgefüllt sind, bei verschiedenen Temperaturen gemessen. Zur Heizung dient ein Ofen der Firma Stoe.

Die Eichung der Thermometers im Ofen erfolgt über drei Phasenumwandlungen und lineare Regression zwischen den Temperaturen (s. Anhang).

3.3 IR-Spektroskopie

Die IR-Spektren werden im Bereich von 4000 bis 400 cm^{-1} mit dem Fourier-Transform-IR-Spektrometer Spectrum One der Firma Perkin Elmer mit einer Auflösung von 4 cm^{-1} von einem KBr-Pressling der Probesubstanz aufgenommen [92]. Einige Kristalle der getrockneten Verbindung werden dazu mit der 100 - 200 fachen Menge an KBr verrieben, gemischt und unter Druck (100 kN) zu einem Pressling verarbeitet. Dieser dient unmittelbar zur Messung.

Die IR-Spektroskopie dient hauptsächlich der Charakterisierung der Moleküle, die sich in den Hohlräumen einzelner Strukturen befinden. Die Auswertung der Spektren erfolgt mit dem Programm Spectrum for Windows [92].

3.4 Messung der magnetischen Suszeptibilität

Zur Messung der magnetischen Suszeptibilität der Probe wird das SQUID-Magnetometer MPMS 7 Tesla der Firma Quantum Design verwendet [93]. Die getrocknete Substanz wird in ein Quarzglas, das 4 cm oberhalb des unteren Endes einen Quarzboden eingeschmolzen hat, eingewogen. Die Messungen werden normalerweise bei zwei verschiedenen Feldstärken in einem Temperaturbereich von 300 bis 1,8 K durchgeführt.

3.5 Messung der Wärmekapazität

Zur Messung der spezifischen Wärme der Probe wird das Physical Property Measurement System PPMS der Firma Quantum Design mit Wärmekapazitätsoption verwendet [94]. Die Probe wird unter Schutzgas gemörsert und zu einer Tablette gepresst, daraus wird ein Teil ausgeschnitten und auf den Puck mit Apiezon N-Fett aufgetragen. Mit dem Puck wurde vorher bereits mit dem aufgetragenen Fett eine Addendamessung bei verschiedenen Magnetfeldern durchgeführt. Die Wärmekapazität wird bei unterschiedlichen äußeren Magnetfeldern in Abhängigkeit von der Temperatur über das Aufheiz- und Abklingverhalten eines Heizimpulses von 2% der Temperatur bestimmt.

4 Ergebnisse der Metall(II)formiate

4.1 MnFA – Mn(OOCH)₂

Bereits Eckhardt und Flanagan beschreiben 1964 kristallines wasserfreies Manganformiat [11]. Die bisher einzigen Röntgenbeugungsdaten dieser Verbindung veröffentlichten Vassileva und Karapetkova 1995 [61]. Bei der Untersuchung des ternären Systems Mn(OOCH)₂ – H₂O – HCOOH erhalten sie bei Ameisensäurekonzentrationen über 80% im Gleichgewichtszustand polykristalline Proben von wasserfreiem Manganformiat. Baraldi beschreibt 1979 die IR-Spektren von Manganformiat, das aus Manganformiatdihydrat durch Erhitzen synthetisiert wurde [68].

Rekristallisierung von Manganformiatdihydrat mit Ameisensäure unter solvother-

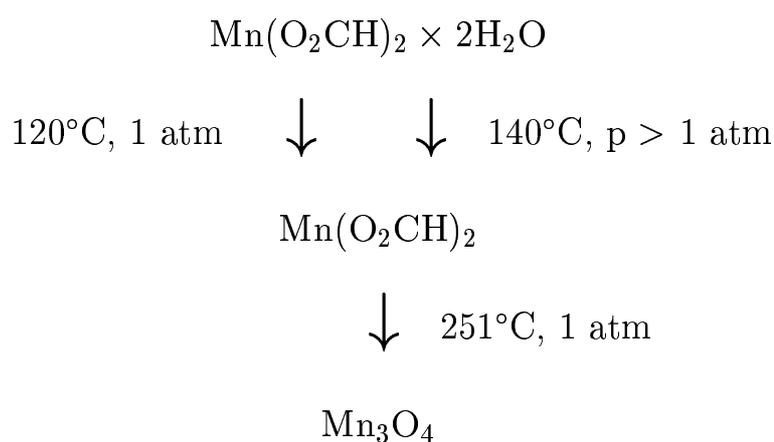


Abbildung 4.1: Reaktionsschema zur Bildung von MnFA.

malen Bedingungen führt quantitativ zu wasserfreiem Manganformiat (Abb. 4.1). Die leicht rosafarbenen Kristalle zeigen nadelförmigen Habitus. Ihre Röntgenpulverdaten entsprechen denen von Vassileva und Karapetkova und das IR-Spektrum dem von Baraldi beschriebenen β -MnFA. Die Struktur wurde bei 200 K bestimmt, die kristallographischen Daten sind in Tab. 7.1 aufgelistet.

Wasserfreies Manganformiat kristallisiert in der orthorhombischen Raumgruppe $Pnca$ (Nr. 60), die Gitterparametern betragen $a = 5,8127(8)$, $b = 7,509(2)$ und $c = 9,492(1)$ Å und $Z = 4$. Obwohl MnFA eine orthorhombische Zelle aufweist, MnFD dagegen eine monokline, zeigen Untersuchungen der Gitterparameter, dass zwei der drei Gitterparameter des wasserfreien Salzes sehr nahe bei b und c von MnFD liegen. Nachdem offensichtlich wurde, dass die beiden Strukturen tatsächlich miteinander verwandt sind und dass MnFA auch über eine topotaktische Festkörperdehydratation aus MnFD erhalten werden kann, wurde MnFA in der nicht gewöhnlichen Aufstellung $Pnca$ der Raumgruppe $Pbcn$ (Nr. 60) gelöst. Diese Aufstellung erlaubt eine einheitliche Benennung der Zellparameter. Um sinnvolle Vergleiche zu ermöglichen und da die veröffentlichten Strukturen von MnFD bei Raumtemperatur bestimmt wurden [95], wurde für MnFD eine erneute Strukturbestimmung bei 200 K durchgeführt.

Die asymmetrische Einheit von MnFA enthält ein unabhängiges Mangankation auf der zweizähligen Achse ($4c$) und eine Formiatgruppe HCOO^- auf der allgemeinen Lage $8d$. Die koordinierenden Sauerstoffatome unterscheiden sich bezüglich ihrer Verbrückung. Während $\text{O}(1)$ μ_2 -Sauerstoffbrücken zwischen benachbarten Manganzentren bildet, ist $\text{O}(2)$ einfachkoordinierend. $\text{Mn}(1)$ ist von vier $\text{O}(1)$ umgeben; zwei $\text{O}(2)$ besetzen die zur oktaedrischen Koordinationssphäre des Manganatoms übrigen *cis*-Positionen. Auf diese Weise entsteht eine unendliche Kette von Manganzentren, die über Paare von μ_2 -Sauerstoffbrücken in **a**-Richtung verknüpft sind (Abb. 4.2). Die Umgebung der Mangankationen kann somit als Kette von kantenverknüpften Oktaedern beschrieben werden. Eine ähnliche Verknüpfung findet man im ZrCl_4 [96]. In diesem Salz entsprechen die Symmetrieelemente der Kette denen im MnFA: Die Metallzentren liegen auf zweizähligen Achsen, Inversionszentren befinden sich auf den Mittelpunkten der verknüpfenden Kanten der Oktaeder. Betrachtet man die Struktur entlang der **a**-Achse, so zeigt sich ein rautenförmiges

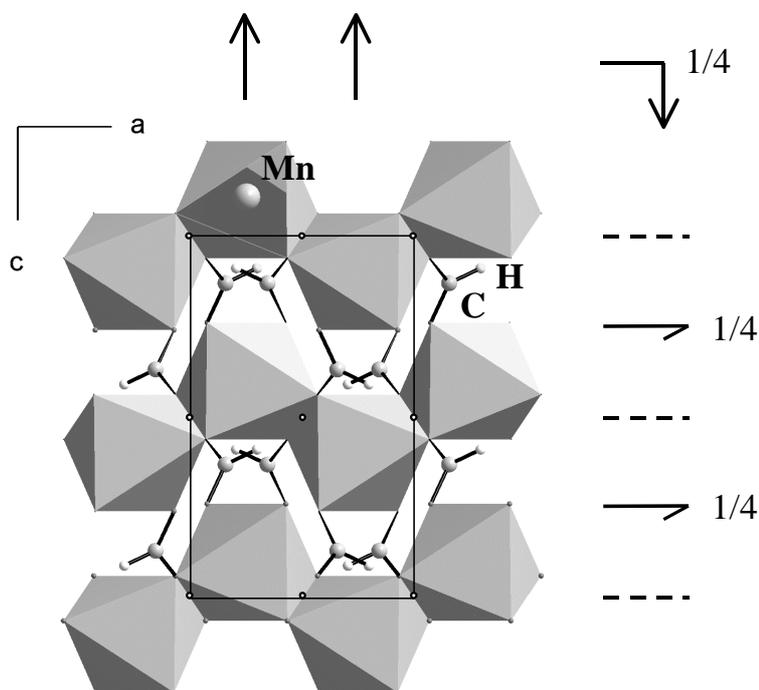


Abbildung 4.2: Die Projektion der Struktur von MnFA entlang der **b**-Achse zeigt die Kantenverknüpfung der oktaedrisch von Sauerstoffatomen umgebenen Manganatome zu Zick-zack-Ketten. Einige der Symmetrieelemente der Raumgruppe *Pnca* (Nr. 60) sind als Hilfe angegeben.

Netzwerk von Manganzentren, die über Formiatliganden in *anti*, *anti*-Position verbrückt sind (Abb. 4.3a). Der Mn-O(1)-Abstand in der μ_2 -Brücke beträgt 2,231(2) bzw. 2,210(2) Å. Der Abstand zum einfachkoordinierenden O(2) ist mit 2,138(2) Å erwartungsgemäß kürzer. Weitere Bindungslängen sind ebenso wie Bindungswinkel in Tab. 4.1. aufgelistet.

Differentielle Thermoanalyse (DTA) und Thermogravimetrie (TG) von MnFD in Stickstoffatmosphäre zeigen den Dehydratationsprozess in einem Bereich von 95 bis 135°C. Über diesen Temperaturbereich nimmt die Probenmasse kontinuierlich ab. Sie summiert sich zu einem Masseverlust von 19,3% (für den Verlust von zwei Wasser theoretischer Wert: 19,9%). Ebenso zeigt die DTA-Kurve in diesem Bereich ein endothermes Signal. Die Zersetzung des MnFAs zu Mn_3O_4 findet in dem Tempera-

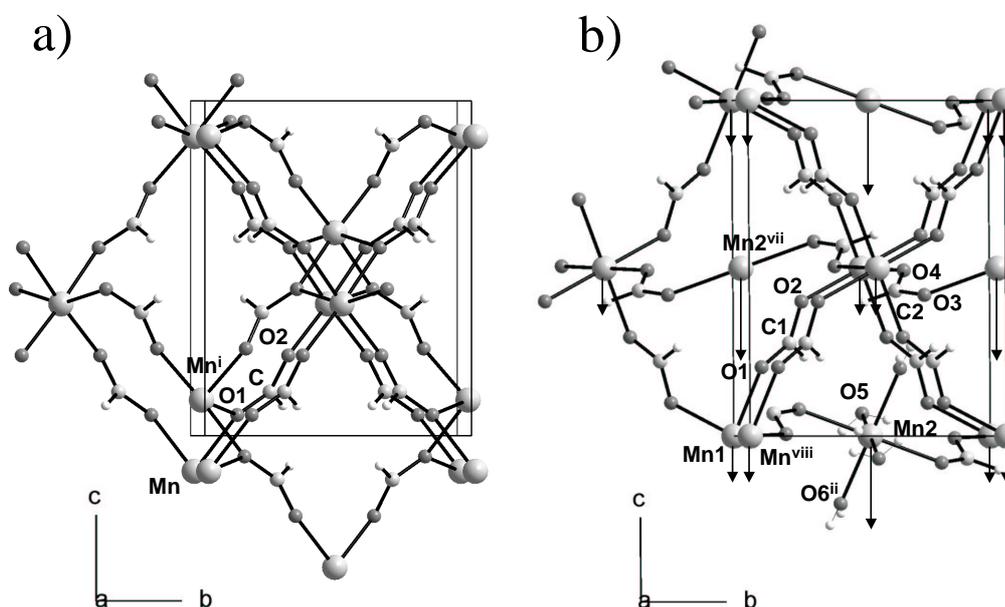


Abbildung 4.3: a) MnFA besteht aus einem Netzwerk aus Manganatomen, die über Formiatgruppen miteinander verknüpft sind. Zum besseren Vergleich mit Abbildung b ist die Darstellung etwas um c gedreht. Aufgrund der Drehung erscheinen die Formiatbrücken, die sich um die oktaedrisch koordinierte Mangankette in der Mitte der Zelle befinden, auf den Höhen $x = \frac{1}{4}$ und $x = \frac{5}{4}$ doppelt. In Bezug auf Abbildung b sind die Manganzentren aufgrund der Konvention, dass ein Inversionszentrum im Ursprung der Zelle liegt, um $\frac{1}{4}$ entlang a verschoben. Folglich geht Mn^i aus Mn über $1-x, -y, -z$ hervor. b) MnFD zum Vergleich mit Abbildung a und zur Veranschaulichung der Dehydratation. Neben dem sehr ähnlichen formiatverbrückten Netzwerk um die Atome vom Typ $Mn(1)$, auf den Höhen $x=0$ und zum Teil $x=1$ dargestellt, existieren $Mn(2)$ -Formiatbrücken, die zwischen den Ebenen auf $x=0$ und $x=1$ verbrücken. $Mn(2)$ auf der Höhe $x = \frac{1}{2}$ ist von vier Wassermolekülen umgeben. Alle Symmetrieäquivalente zu $Mn(2)$ sind ohne Kristallwasser dargestellt. Die Pfeile verdeutlichen die notwendige relative Bewegung, um die wasserfreie Struktur zu erhalten. Symmetriecode: (vii): $1-x, -\frac{1}{2}+y, \frac{1}{2}-z$; (viii): $1+x, y, z$.

4 Ergebnisse der Metall(II)formiate

Bindungslängen[Å]		Bindungswinkel[°]	
Mn–O(1)	2,231(1)	O(2 ^{iv})–Mn–O(2 ⁱⁱ)	93,86(10)
Mn–O(1 ⁱ)	2,210(2)	O(2 ^{iv})–Mn–O(1 ^v)	90,80(7)
Mn–O(2 ⁱⁱ)	2,138(2)	O(2 ^{iv})–Mn–O(1 ⁱ)	104,27(7)
O(1)–C	1,269(3)	O(1 ⁱ)–Mn–O(1 ^v)	158,01(9)
O(2)–C	1,236(3)	O(2 ^{iv})–Mn–O(1)	176,95(6)
C–H	1,00(3)	O(2 ^{iv})–Mn–O(1 ^{vi})	88,86(7)
Mn ... Mn(ⁱ)	3,539(1)	O(1)–Mn–O(1 ⁱ)	74,29(7)
Mn ... Mn(ⁱⁱⁱ)	6,052(1)	O(1)–Mn–O(1 ^v)	89,85(5)
Mn(ⁱ) ... Mn(ⁱⁱⁱ)	5,475(1)	O(1)–Mn–O(1 ^{vi})	88,45(9)

Tabelle 4.1: Bindungslängen und -winkel in MnFA. Symmetriecode: (i) $1 - x, -y, -z$;
(ii) $x, \frac{1}{2} - y, -\frac{1}{2} + z$; (iii) $\frac{1}{2} - x, \frac{1}{2} + y, \frac{1}{2} + z$; (iv) $\frac{1}{2} - x, -\frac{1}{2} + y, -\frac{1}{2} + z$;
(v) $-\frac{1}{2} + x, y, -z$; (vi) $\frac{1}{2} - x, -y, z$

turbereich zwischen 215 und 260°C statt. Während des Masseverlustes von 37,4% (theor. 38,0%) ist in der DTA-Kurve ein exothermes Signal zu beobachten.

Bei der Dehydratation von MnFD-Einkristallen bei 120°C behalten die Kristalle ihren plättchenförmigen Habitus bei, sie werden aber trüb, erhalten eine weißliche Erscheinung und zeigen viele Risse. Trotz der schlechten Qualität der (Ein)Kristalle, die erheblich breitere Reflexe auf der Imageplate ergeben als die Einkristalle aus der Solvothermalsynthese, ist es möglich die Struktur zu bestimmen und zu verfeinern. Es zeigt sich, dass die Struktur des dehydratisierten MnFDs identisch mit der des MnFAs ist, auch wenn die *R*-Werte deutlich höher sind als bei den solvothermal dargestellten Kristallen (Tab. 7.1).

Röntgenpulverdaten, die während der Dehydratation gemessen werden, zeigen die Koexistenz der beiden Phasen (MnFD und MnFA) (Abb. 4.4). Bei einem ähnlichen Experiment wird eine Sequenz von Orientierungsaufnahmen auf einer Präzessionskamera an einem Einkristall gemessen. Das bei 115°C erhaltene Bild zeigt ebenfalls Reflexe beider Phasen. Die Intensitäten der scharfen Beugungsmaxima von MnFD sinken, während die der diffusen Reflexe des MnFAs steigen. Bei 120°C zeigt das Bild deutlich die verbreiterten Reflexe (0kl) von MnFA mit der systematischen Auslöschung der diagonalen Gleitspiegelebene. Diese Beobachtung gibt den entscheidenden Hinweis darauf, dass eine räumliche Beziehung zwischen dem Gitter des verschwindenden MnFDs und dem des in einem topotaktischen Übergang wach-

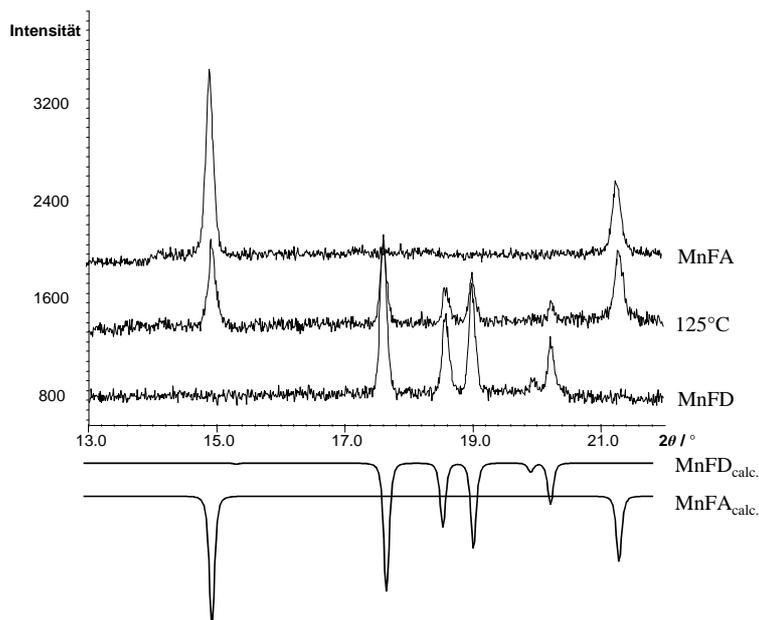


Abbildung 4.4: Pulverröntgenheizaufnahmen mit $\text{Cu-K}\alpha_1$ -Strahlung zeigen die Koexistenz von MnFD und MnFA in einem Zwischenzustand der Dehydratation. Zum Vergleich sind die berechneten Pattern von MnFD und MnFA gegeben.

senden MnFAs besteht. Die Achsen **b** und **c** verändern ihre Länge ebenso wenig (Tab. 7.1) wie ihre Orientierung ($\pm 0,5^\circ$). Die **a**-Achse ändert sich bezüglich des Winkels (β des monoklinen Gitters sinkt um über 7° auf 90° der orthorhombischen Phase) und, einiges drastischer, in Bezug auf das Schrumpfen der Struktur.

Im Gegensatz zu MnFA kristallisiert MnFD unter normalen Bedingungen nicht in nadelförmigem Habitus sondern als Plättchen senkrecht zur **a**-Achse. Entsprechend dem Habitus der Kristalle bildet das Dihydrat eine Schichtstruktur parallel zur *bc*-Ebene aus. Abb. 4.3b zeigt zur Verdeutlichung des Dehydratationsvorganges den dem MnFA entsprechenden Ausschnitt. Es wird deutlich, dass ebenso wie MnFA MnFD aus Ebenen von formiatverbrückten Manganzentren besteht, die in ähnlicher Weise wie im MnFA senkrecht zur **a**-Achse liegen (z.B. O(1)-C(1)H(1)-O(2) mit dem koordinierten Mn(1) und allen äquivalenten Einheiten auf der Höhe $x = 0$).

Auf halbem Wege in **a**-Richtung, genau über den Löchern des zuvor beschriebenen Netzwerkes, wird die zweite Manganposition Mn(2) von vier Wassermolekülen in planarer Weise umgeben. Zwei *trans* zueinander stehende Formiatgruppen (O(3)-C(2)H(2)-O(4)) vervollständigen die Koordinationssphäre des Mn(2) und stellen Querverbindungen zwischen den Mn(1)-Ebenen auf den Höhen $x = 0$ und $x = 1$ dar (Abb. 4.3b). Auf diese Weise ist das Atom Mn(2) in der Abbildung Teil der Brücke von oben links nach unten rechts.

Obwohl der Raumgruppentyp von MnFD ($P12_1/c1$) eine Untergruppe zu dem von MnFA ($P2_1/n2_1/c2/a$) darstellt, kann es sich nicht um einen displaziven Übergang handeln. Der Mechanismus der Dehydratation, der eine erhebliche Verkürzung der Elementarzelle in **a**-Richtung beinhaltet, muss diskontinuierlich angenommen werden. Während in der niedersymmetrischen Phase des Dihydrates sowohl Mn(1) als auch Mn(2) auf Inversionszentren liegen, sind sie in *Pnca* um Inversionszentren gruppiert, was eine Reorganisation der Struktur nach sich zieht. Die kürzeren Pfeile der Abb. 4.3b resultieren aus der Konvention, dass ein Inversionszentrum von MnFA im Ursprung liegt. Wie durch die langen Pfeile in der Abbildung angezeigt wird, entsteht die Topologie der wasserfreien Phase in Abb. 4.3a durch die Wanderung des Mn(2^{vii}) in Pfeilrichtung. Sie beträgt in **c**-Richtung etwa 2,77 Å und bringt es näher an Mn(1) und Mn(1^{viii}) in der Ebene unter- bzw. oberhalb des Mn(2^{vii}). In MnFD beträgt der Abstand zwischen Mn(1) und Mn(2^{vii}) 6,054(2) Å, der zwischen Mn(1^{viii}) und Mn(2^{vii}) 6,917(2) Å, während Mn und Mn^{*i*} im MnFA nur 3,539(1) Å voneinander entfernt sind. Die Beobachtungen weisen auf einen Insertions-Mechanismus hin. Dieser hat den Vorteil, dass außer den Bindungen der Wasserliganden zum Zentralatom keine weiteren Bindungen gebrochen werden müssen. Nach dem Verlust der Wasserliganden reorganisieren sich die „nackten“ Mn-Zentren -OCHO-Mn(2)-OCHO-, so dass ihre freien Koordinationsstellen durch die Formiatsauerstoffatome O(1) und O(4) besetzt werden (Abb. 4.3b). Diese bilden nach der Insertion die μ_2 -Sauerstoffbrücke, die zu der zick-zack-Kette von kristallographisch äquivalenten Manganzentren führt, die entlang der **a**-Achse läuft. Dieser Prozess führt zu einer erheblichen Kontraktion des MnFD-Gitters in **a**-Richtung um etwa 2,98 Å.

Es ist beachtlich, dass die Dehydratation ohne vollständige Zerstörung des Kristalls vonstatten geht. Die breiten Reflexe der dehydrierten, wasserfreien Phase zeigen allerdings, dass es sich hierbei um ein Gefüge von orientierten Domänen handelt. Unabhängig voneinander bilden sich am Anfang der Dehydratation zahllose Kristallkeime, die durch die Struktur des MnFDs alle die gleiche Orientierung besitzen. Mit fortlaufender Reaktion wachsen sie zu einem topotaktischen Gefüge der Produktphase zusammen [97]. Ähnliche Beobachtungen werden z.B. auch für die Dehydratation des Brucits zu Periklas und des Goethits zu Hämatit oder Magnetit [98, 99] beschrieben. Während es für die Oxidminerale möglich ist, die Kristalle durch Tempern auszuheilen, bleibt dies für das MnFA aufgrund der niedrigen Zersetzungstemperatur von 251°C verwehrt.

Mittels der Röntgendaten kann nichts über verschiedene Schritte der Dehydratation ausgesagt werden. Der Vergleich der Topologien der beiden Strukturen von MnFD und MnFA führt in diesem Fall zu der Annahme, dass die Reaktion topotaktisch verläuft, so dass die Orientierungsbeziehung bewahrt bleibt. Obwohl die Festkörperreaktion notwendigerweise rekonstruktiv abläuft, scheint sie erstaunlich glatt zu verlaufen.

Das IR-Spektrum des MnFAs ist einfacher als das des MnFDs (Tab. 4.2). Dies steht in Übereinstimmung mit den zwei Strukturen. Während im MnFD zwei kristallographisch unterschiedliche Formiatgruppen existieren und deshalb einige der Absorptionsbanden doppelt auftreten, existiert im MnFA nur eine Formiatgruppe und jede Schwingung tritt nur einfach auf.¹ Außerdem zeigt das IR-Spektrum des MnFAs keine Absorptionsbanden von Wasser. Es entspricht dem von Baraldi [68] beschriebenen Spektrum, das er β -MnFA zuordnet. β -MnFA beschreibt er als metastabile Modifikation auf dem Weg zum α -MnFA, die er beide mittels IR-Spektroskopie identifiziert. Röntgenographisch kann α -MnFA nicht bestätigt werden, von der Dehydratation bis zur Zersetzung ist im Röntgenheizexperiment nur ein Pulverpattern zu beobachten. Über die thermodynamische Stabilität der beiden Phasen kann man auf diese Weise keine Aussage machen.

¹Faktorgruppenanalyse der beiden IR-Spektren sagen für MnFD vier und für MnFA drei IR-aktive Schwingungsmoden voraus. Die Zahl der beobachteten Banden entspricht allerdings der einfachen molekularen Analyse.

4 Ergebnisse der Metall(II)formiate

Schwingung [100]	MnFD [68]	MnFA
$\nu_{\text{OH,aq}}$	3360 s	
	3290 s	
	3220 sh	
$2\nu_4$	2995 vw	3002 w
$\nu_2 + \nu_4$	2940 vw	2935 sh
ν_1 , CH-Streck.	2896 m	2906 m
	2890 vw	
$2 \nu_5$	2760 w	2783 w
δ_{aq}	1666 w	
ν_4 , OCO-Streck., asym	1585 s	1602 s
ν_5 , OCO-Deform., asym	1397 s	1398 s
	1391 s	
ν_2 , OCO-Streck., sym	1370 w	1342 s
	1362 s	
ν_6 , out-of-plane Deform.	1074 vw	1058 vw
ν_3 , OCO-Deform., sym	830 w	793 s
	758 s	
γ_{aq}	695 w,b	
	572 m	

Tabelle 4.2: Wellenzahlen (cm^{-1}) der IR-Absorptionsbanden von festem MnFD und MnFA, s stark, m mittel, w schwach, sh Schulter, vw sehr schwach.

Die Messungen der magnetischen Suszeptibilität von MnFA zeigt alle Charakteristiken eines dreidimensionalen Antiferromagneten (Abb. 4.5). Der Fit des χ^{-1} vs. T -Diagramms für Temperaturen oberhalb von 10 K führt zu einer Curie-Temperatur von -13,2 K und der Curie-Konstante von 4,24 emu K mol⁻¹. Das korrespondiert mit einem g -Faktor von 1,97.

Jedes Manganatom hat zwei nächste Nachbarn entlang der μ_2 -Sauerstoffbrücke (3,539(1) Å) und acht weitere Mangannachbarn, die über vier *syn-anti* Formiatbrücken (5,475(1) Å) und vier *anti-anti* Formiatbrücken (6,052(1) Å) miteinander magnetisch koppeln können. Mit den zehn direkten Nachbarn führt die antiferromagnetische Kopplung von -3,12 cm⁻¹ pro Manganatom zu einer mittleren Kopplung von -0,31 cm⁻¹.² Mit Bezug auf J -Werte, die in der Literatur für Mn-O(R)-Mn-

² $\Theta = \frac{1}{3}S(S+1) \sum J$ mit $S = \frac{5}{2}$ und $\sum J$ als Summe über alle Wechselwirkungskonstanten jedes Manganatoms.

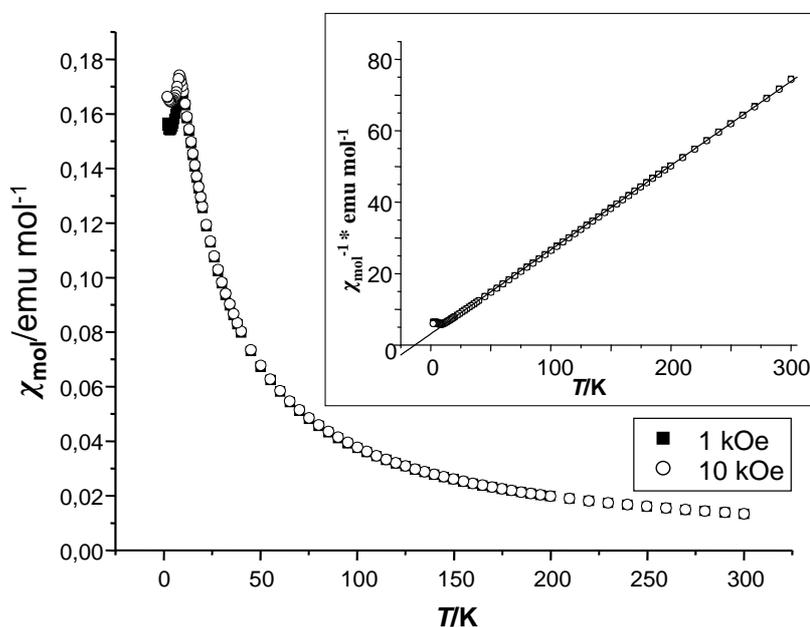


Abbildung 4.5: Darstellung der magnetischen Suzeptibilität χ_{mol} von MnFA als Funktion der Temperatur im Temperaturbereich von 1,9 bis 300 K. Die eingefügte Grafik zeigt den Fit von χ_{mol}^{-1} gegen T

($J = -1$ bis -5 cm^{-1}) [101–103] und Mn-O-C(R)-O-Mn-Wechselwirkungen ($J = -0,2$ bis $-0,3 \text{ cm}^{-1}$) [104] beschrieben sind, ist zu vermuten, dass die Wechselwirkung der Manganatome innerhalb der μ_2 -sauerstoffverbrückten Kette stärker sein sollte als zwischen den Ketten. Obwohl die Wechselwirkungen zwischen den Ketten wahrscheinlich um eine Größenordnung kleiner sind als die innerhalb der Ketten, gibt es vier mal so viele Wechselwirkungen zwischen den Ketten als innerhalb. Die Beobachtung des dreidimensional antiferromagnetischen Verhaltens zeigt die Signifikanz der Wechselwirkungen zwischen den Ketten. Für einen Fit der Daten müsste also entsprechend der drei unterschiedlichen Verknüpfungen der Manganzentren mit drei J -Werten gefittet werden. Das würde zu einer Überparametrisierung der Daten führen. Die antiferromagnetische Ordnung beginnt bei 8 K, das Spinflop-Feld beträgt $1,2(1) \text{ T}$.

4.2 Isomorphe Reihe der wasserfreien Metall(II)formiate

Wie bereits von Vassileva und Karapetkova beobachtet kristallisiert bei Raumtemperatur im ternären System $\text{Fe}(\text{OOCH})_2 - \text{H}_2\text{O} - \text{HCOOH}$ ab einer Ameisensäurekonzentration von 83% ein kristallines wasserfreies Eisenformiat aus [61]. Dieses zeigt nicht das gleiche Pulverpattern wie das durch Dehydratation des FeFDs erzeugte. Bei Vassileva und Karapetkova handelt es sich um das im Weiteren α -FeFA genannte wasserfreie Eisenformiat. Gemeinsam mit Magnesium, Kobalt, Nickel und Zink bildet es eine isomorphe Reihe von Formiaten. Das Pulverpattern einer nicht ganz reinen Probe dieses Zinkformiats wurde auch von Vassileva und Karapetkova bereits beschrieben.

Diese Reihe der Metall(II)formiate stellt das Gegenstück zu der isomorphen Reihe der bekannten Metall(II)formiatdihydrate dar. Es handelt sich hierbei um nicht komplett lösungsmittelfreie Strukturen, die allerdings in kristalline Strukturen komplett ohne Lösungsmittel überführbar sind. Die Strukturen entsprechen jeweils nicht denen durch Dehydratation aus den Dihydraten synthetisierten.

4.2.1 α -FeFA – α -Fe(OOCH)₂ × $\frac{1}{3}$ HCOOH

α -FeFA ist die bei niedrigen Temperaturen synthetisierte Modifikation der wasserfreien Eisenformiate. Diese Modifikation kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe $P2_1/n$ (Nr. 14), die Gitterparameter betragen $a = 11,4446(10)$, $b = 9,9304(9)$, $c = 14,6192(15)$ Å, $\beta = 91,423(11)^\circ$ und $Z = 12$ (Tab. 7.4). Die asymmetrische Einheit enthält vier unterschiedliche Eisenkationen (zwei liegen auf speziellen Lagen) und sechs Formationen. Alle Eisenzentren sind oktaedrisch von Sauerstoffatomen umgeben.

Fe(1) und Fe(2) liegen auf allgemeinen Lagen $4e$. Sie bilden die bei den wasserfreien Formiaten oft beobachteten doppelt μ_2 -sauerstoffverbrückten Ketten von Metallatomen, die bei α -FeFA und den verwandten Strukturen entlang der **b**-Achse laufen (Abb. 4.6a). Die nicht zu den Nachbareisenatomen in der Kette verbrückenden Sauerstoffatome liegen *cis* zueinander, so dass die Ketten ein ähnliches Verknüpfungsmuster wie die Manganketten im MnFA aufweisen (Abb. 4.6b). In den Ketten des α -FeFAs fehlen im Gegensatz zum MnFA die Inversionszentren und die zweizähli-

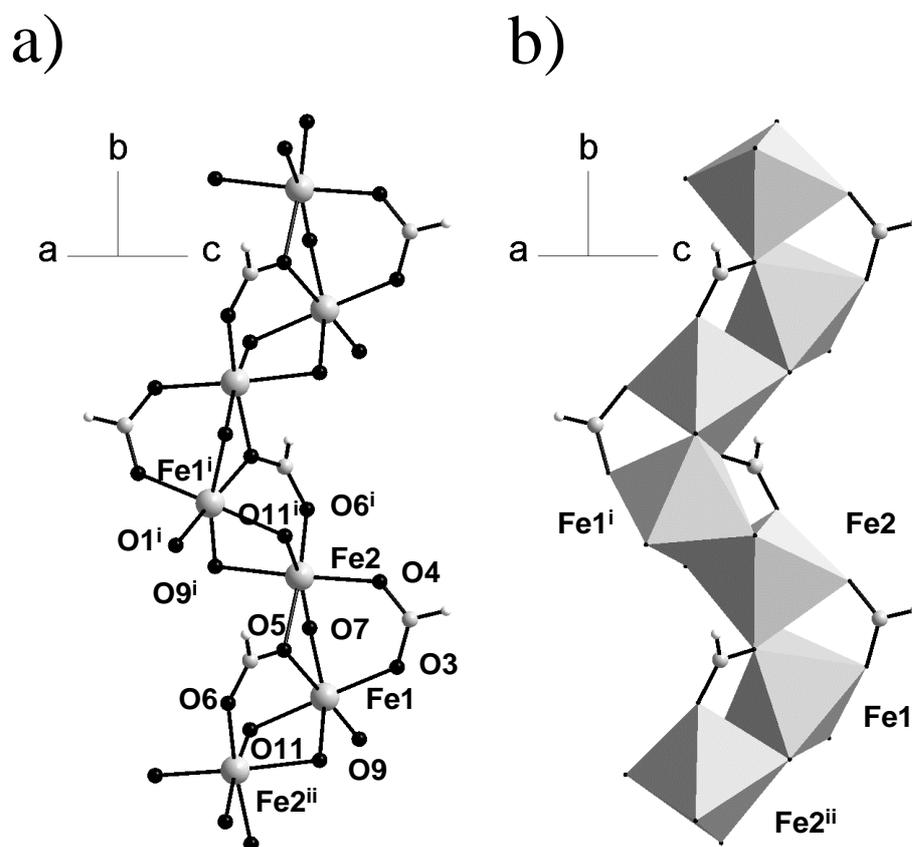


Abbildung 4.6: a) Fe(1) und Fe(2) bilden in α -FeFA eine doppelt μ_2 -sauerstoffverbrückte Kette entlang **b** um eine 2_1 -Schraubenachse. Zusätzlich sind sie über Formiatbrücken verknüpft. b) Die Koordinationspolyeder zeigen Kantenverknüpfung. Symmetriecode: (i) $\frac{1}{2} - x, \frac{1}{2} + y, \frac{1}{2} - z$; (ii) $\frac{1}{2} - x, -\frac{1}{2} + y, \frac{1}{2} - z$.

gen Achsen. Auch im α -FeFA läuft eine 2_1 -Schraubenachse entlang der Kette. Da die Kette aus zwei kristallographisch unterschiedlichen Eisenatomen aufgebaut ist, überführt sie allerdings nur jedes zweite Zentralatom in ein symmetrieäquivalentes. Während im MnFA zusätzlich zu den verbrückenden Sauerstoffatomen keine weitere Verknüpfung innerhalb der Kette existiert, gibt es im α -FeFA zwei Formationen, die zusätzliche Brücken innerhalb der Kette bilden. Eines der Formationen, das am $\text{Fe}(2^{ii})$ mit O(6) einfach koordiniert, stellt mit dem zweiten Sauerstoff O(5) das verbrückende Sauerstoffatom innerhalb der Kette (Abb. 4.6a). Wie auch später beim β -FeFA zu beobachten ist, verbrückt dieses Sauerstoffatom das zu $\text{Fe}(2^{ii})$ in der Kette benachbart stehende Eisenatom Fe(1) mit dem darauf folgenden Fe(2). Das zweite Formation O(3)-C(2)H(2)-O(4) stellt eine *syn,syn*-Formiatbrücke zwischen den Eisenzentren Fe(1) und Fe(2) dar. O(3) koordiniert noch an ein weiteres Eisenatom außerhalb der Kette und hat somit, wie später erklärt wird, weitere Bedeutung bei der Verknüpfung der Ketten untereinander.

In der Elementarzelle existieren zwei der beschriebenen Ketten. Sie sind über das Inversionszentrum in $(\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2})$ ineinander überführbar. Nur zwei Viertel der Zelle werden von ihnen ausgefüllt, ihre Schwerpunkte ziehen sich entlang der 2_1 -Schraubenachsen in $(\frac{1}{4}, y, \frac{1}{4})$ und $(\frac{3}{4}, y, \frac{3}{4})$ (Abb. 4.7). Über die beiden weiteren Eisenatome Fe(3) und Fe(4) sind die Ketten in **a**- und **c**-Richtung miteinander verbunden. Fe(3) und Fe(4) liegen auf speziellen Lagen ($2c$ und $2b$), sie befinden sich auf Inversionszentren auf den Höhen $y = 0$ und $y = \frac{1}{2}$ bezüglich **b**.

Fe(3) ist oktaedrisch von Sauerstoffatomen umgeben (Abb. 4.8). O(1) und das durch das Inversionszentrum generierte und *trans* dazu stehende O(1ⁱⁱⁱ) bilden eine μ_2 -Sauerstoffbrücke zu den Eisenatomen Fe(1) bzw. Fe(1ⁱⁱⁱ) der bereits beschriebenen Ketten. Das zweite Sauerstoffatom dieser Formiatgruppe, O(2), greift über die Kette hinweg und koordiniert an das bezüglich **b** auf gleicher Höhe liegende, in [100]-Richtung nächste Eisenatom Fe(4). Fe(4) bewirkt bereits die Verbindung zur nächsten Kette. Die übrigen das Fe(3) quadratisch planar umgebenden Sauerstoffatome koordinieren nur an dieses Zentralatom. Die zweiten Sauerstoffatome dieser Formationen bilden μ_2 -Sauerstoffbrücken sowohl zwischen Fe(1) und Fe(2) und Fe(1) und Fe(2ⁱⁱ) in der einen benachbarten Kette, als auch zwischen den Symmetrieäquivalenten in der durch das Inversionszentrum in Fe(3) erzeugten gegenüberliegenden Kette.

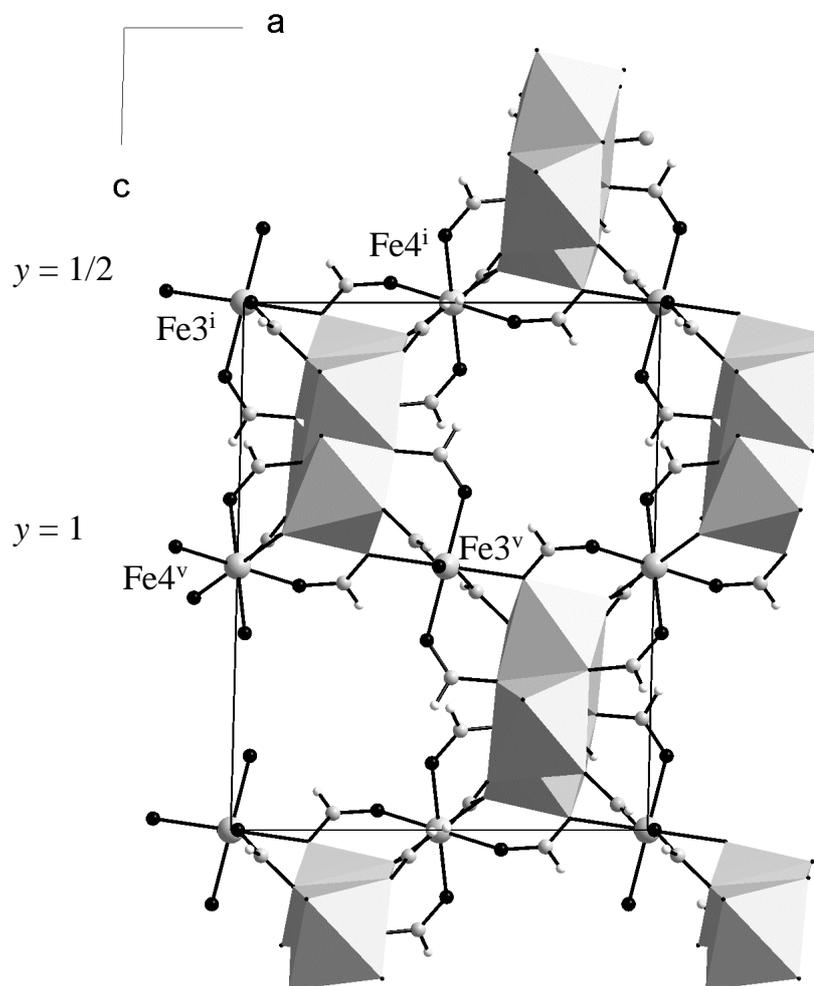


Abbildung 4.7: Die Projektion des α -FeFAs entlang der **b**-Richtung eröffnet den Einblick in die Kanalstruktur. Die doppelt μ_2 -sauerstoffverbrückten Ketten sind mit Polyederdarstellung gezeigt. Fe(3) und Fe(4), deren Koordinationspolyeder über Ecken an die Ketten verknüpft sind, sind ohne Polyeder dargestellt. Die Ameisensäuremoleküle in den Kanälen sind der Einfachheit halber nicht gezeichnet. Symmetriecode: (v) $x, 1 + y, z$.

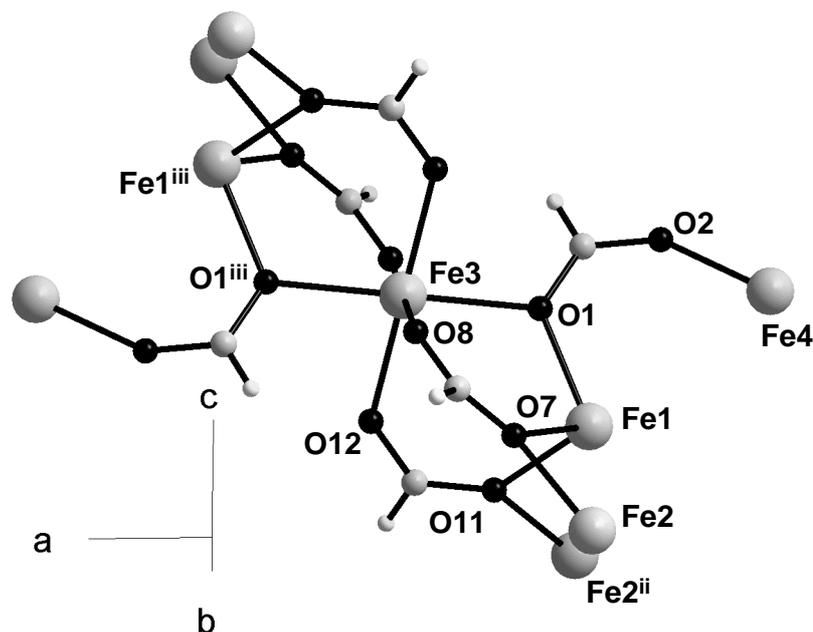


Abbildung 4.8: Fe(3) ist in α -FeFA oktaedrisch von Sauerstoffatomen von Formiatgruppen umgeben. Sowohl über Sauerstoffatome als auch über Formiatgruppen stellt es ein Verbindungsglied zwischen den doppelt μ_2 -sauerstoffverbrückten Ketten dar. Symmetriecode: (iii) $1 - x, -y, 1 - z$.

Fe(4) liegt ebenfalls auf einem Inversionszentrum und ist von sechs Sauerstoffatomen in oktaedrischer Geometrie umgeben (Abb. 4.9). Und ebenso wie Fe(3) ist auch Fe(4) über jeweils eine μ_2 -Sauerstoffbrücke an die Ketten, zwischen denen es verbrückt, angeknüpft. Im Gegensatz zum Fe(3) koordiniert das zweite Sauerstoffatom der Formiatgruppe, die mit O(3) eine μ_2 -Sauerstoffbrücke zum Fe(1) bildet, innerhalb der zu Beginn beschriebenen Kette, in der das Fe(1) liegt an das Fe(2). Das Sauerstoffatom O(2), das nur an das Fe(4) koordiniert, gehört zu der Formiatgruppe, die mit ihrem zweiten Sauerstoffatom O(1) die beschriebene μ_2 -Sauerstoffbrücke zwischen Fe(1) und Fe(3) darstellt. O(2^{iv}) wird durch das Inversionszentrum generiert und hat somit die gleiche Umgebung. Die beiden anderen nur an das Fe(4) koordinierenden Sauerstoffatome gehören zu der Formiatgruppe O(10)-C(5)H(5)-O(9) und deren Symmetrieäquivalent, die mit ihren zweiten Sauerstoffatomen μ_2 -Sauerstoffbrücken in den am Anfang beschriebenen Ketten doppelt über Sauerstoff

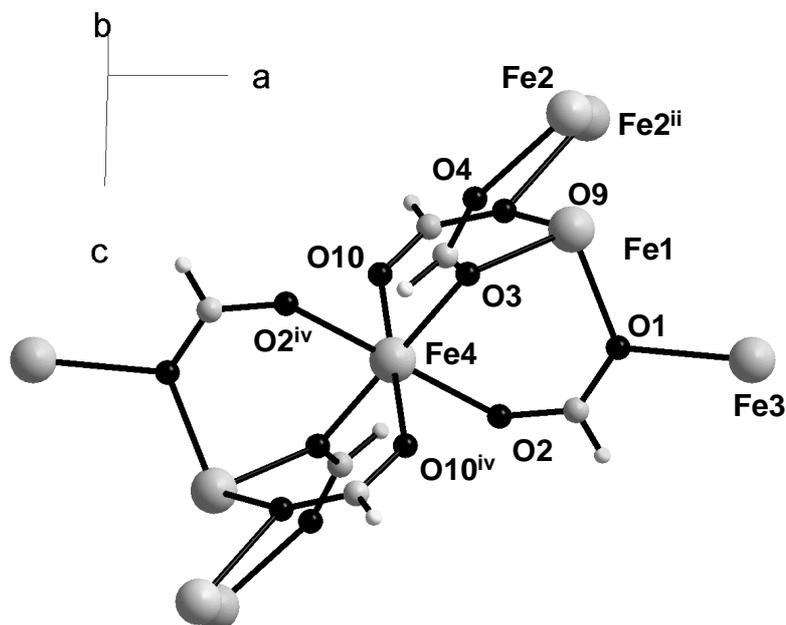


Abbildung 4.9: Fe(4) zeigt in α -FeFA ebenfalls eine oktaedrische Koordinationssphäre. Es ist wie Fe(3) ein Verbindungsglied zwischen den doppelt μ_2 -sauerstoffverbrückten Ketten. Symmetriecode: (iv) $-x, -y, 1 - z$.

verbrückter Eisenatome bilden.

Innerhalb der Kette entlang **b** weisen die Eisenatome untereinander mit 3,1977(10) und 3,2366(11) Å den geringsten Abstand auf (Tab. 4.3). Die Abstände zwischen den eckenverknüpften Eisenatomen beträgt 3,5590(9) und 3,5346(8) Å. Für magnetische Austauschwege müssen auch die über Formiatgruppen verbrückten Eisenatome betrachtet werden. Die Werte für diese Eisen-Eisen-Abstände schwanken zwischen 5,2957(7) und 5,7223(5) Å.

Die sechs verschiedenen Formiatgruppen des α -FeFA liegen alle auf allgemeinen Lagen. Sie koordinieren mit einem Sauerstoffatom einfach, mit dem anderen zweifach an Eisenkationen.

Die Verknüpfung der FeO-Ketten, die durch Fe(3) und Fe(4) auf die beschriebene Weise in **a**- und **c**-Richtung erfolgt, mündet in der Stabilisierung von Kanälen parallel zu den Ketten. Die Kanäle füllen die beiden übrigen zwei Viertel der Elementarzelle aus (Abb. 4.7). In **a**-Richtung gibt die Struktur ebenfalls den Blick durch Kanäle frei. Pro Elementarzelle existiert ein Kanal entlang dieser Richtung. Es han-

Abstände [Å]	
Fe(1) ... Fe(2)	3,1977(10)
Fe(1) ... Fe(2 ⁱⁱ)	3,2366(11)
Fe(2) ... Fe(2 ⁱ)	5,2957(7)
Fe(3) ... Fe(1)	3,5590(9)
Fe(3) ... Fe(2)	5,5848(8)
Fe(3) ... Fe(2 ⁱⁱ)	5,3758(10)
Fe(3) ... Fe(4)	5,7223(5)
Fe(4) ... Fe(1)	3,5346(8)
Fe(4) ... Fe(2)	5,5368(8)
Fe(4) ... Fe(2 ⁱⁱ)	5,6134(10)

Tabelle 4.3: Eisen-Eisen-Abstände in α -FeFA (Å)

delt sich bei α -FeFA somit um eine offene Netzwerkstruktur. In deren Hohlräumen befinden sich fehlgeordnet über zwei Positionen auf allgemeinen Lagen Ameisensäuremoleküle. Bei der Strukturverfeinerung aus den Einkristalldaten ergeben sich für die Temperaturfaktoren der Lösungsmittelatome mit halber Besetzung beider Positionen sinnvolle Werte. Auf ein Eisenatom kommt somit ein Drittel Ameisensäuremolekül, was in der Thermogravimetrie bestätigt werden kann.

Die kurz getrocknete Probe aus der Solvothermalsynthese verliert von Beginn des STA-Experiments an Masse. Der Masseverlust summiert sich bis 160°C in mehreren ineinander übergehenden Stufen zu 9,2% auf, was in etwa $\frac{1}{3}$ Mol Ameisensäure pro Eisenatom entspricht (theor. 9,5%). Im Bereich von 160 bis 270°C verbrennt das Formiat in einer exothermen Reaktion zu Fe_2O_3 . Der Masseverlust beträgt 39,7% (theor. 40,9%).

Das wirklich lösungsmittelfreie α -FeFA erhält man beim Erhitzen im Ofen für mehrere Stunden auf 120°C. Im Röntgenpulverpattern ist zu beobachten, dass die Ameisensäure die Hohlräume verlässt und die offene Netzwerkstruktur erhalten bleibt (Abb. 4.10). Nachdem das Pulver erhitzt und erneut das Pulverpattern gemessen wurde, ist die Intensität des 002-Reflexes gewachsen, die der $\bar{1}11$ -, 200- und 112-Reflexe gesunken. Die gleiche Tendenz erkennt man in den berechneten Pattern. Die Intensitäten der angegebenen Reflexe sinken bzw. steigen in gleichen Verhältnissen. Das Pulverpattern der lösungsmittelfreien Probe wird mit Eingabeparametern berechnet, denen die aus Einkristalldaten bestimmte Lösung des α -FeFA $\times \frac{1}{3}\text{HCOOH}$

(α -FeFA \times LM) zugrunde liegt und aus denen die Lösungsmittelatome entfernt wurden.

Das IR-Spektrum gibt die entscheidenden Hinweise darauf, dass sich Ameisensäure

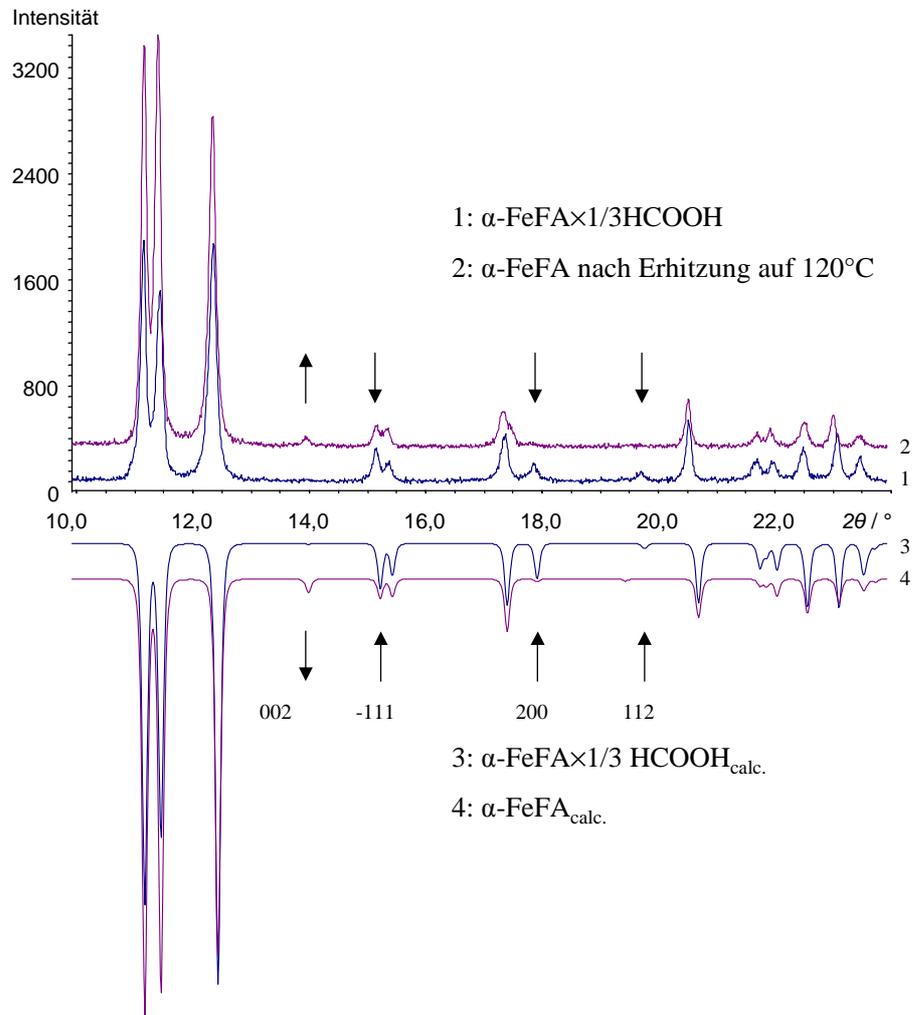


Abbildung 4.10: Pulverröntgenpattern mit $\text{Co-K}\alpha_1$ -Strahlung belegen den Erhalt der Kanalstruktur von α -FeFA nach Entfernung der Lösungsmittelmoleküle. Die Intensitätsveränderungen sind mit Pfeilen markiert. Zur Verdeutlichung sind die berechneten Pattern angegeben.

in den Kanälen befindet. Die für Wasser typischen Banden, die z.B. bei CoFA gefunden werden, sind hier nicht zu finden. Demgegenüber sind allerdings die Banden

Schwingung [100]	α -FeFA
HCOOH	3430 m
$2\nu_4$	2997 w
ν_1 , CH-Streck.	2925 m, 2888 m
HCOOH	1742 s, 1694 sh
ν_4 , OCO-Streck., asym	1646 s, 1610 s, 1586 s
ν_5 , OCO-Deform., asym	1400 s, 1389 s
ν_2 , OCO-Streck., sym	1331 s
HCOOH	1185 w, 1163 m, 1144 m
ν_6 , out-of-plane Deform.	1066 vw
ν_3 , OCO-Deform., sym	781 s

Tabelle 4.4: Wellenzahlen (cm^{-1}) der IR-Absorptionsbanden von festem α -FeFA \times LM, s stark, m mittel, w schwach, sh Schulter, vw sehr schwach.

der Ameisensäure neben denen des Formiatgerüsts gut zu identifizieren (Tab. 4.4). Auch wenn die Formiationen in erster Näherung gleich koordinieren, so ist es doch nicht verwunderlich, dass einige der Schwingungen aufgespalten sind. In der Struktur befinden sich sechs kristallographisch unterschiedliche Formiatgruppen. Einige der Formiationen koordinieren nur innerhalb einer Kette, andere zwischen Eisena-tomen mit ganz anderer Koordinationssphäre.

Die Magnetisierung des α -FeFA \times LM wurde in einem Bereich von 300 bis 1,8 K un-tersucht. Das χT -Produkt steigt von $4,72 \text{ emu K mol}^{-1}$ bei 300 K auf $28 \text{ emu K mol}^{-1}$ bei 20 K (Abb. 4.11a). Oberhalb dieser Temperatur kann das paramagnetische Verhalten der Probe durch das Curie-Weiss-Gesetz beschrieben werden. Die Curie-Konstante von $4,5 \text{ emu K mol}^{-1}$ steht in guter Übereinstimmung mit den für *high-spin*- Fe^{2+} in oktaedrischer Umgebung typischen Werten [105, 106]. Die positive Weiss-Konstante von 16 K zeigt die dominanten ferromagnetischen Wechselwirkun-gen zwischen den magnetischen Zentren über die Sauerstoff- und Formiatbrücken an.

Unterhalb von 20 K steigt die Suszeptibilität χ stark an, bei 5 K erreicht sie mit $10,6 \text{ emu mol}^{-1}$ den Sättigungswert. Dieses Verhalten, verknüpft mit dem Auftre-ten spontaner Magnetisierung, ist typisch für die Stabilisierung dreidimensionaler Ordnung. Die ferromagnetische Natur der magnetischen Wechselwirkung resultie-rend aus dem Hochtemperaturfit der magnetischen Suszeptibilität weist ebenso auf

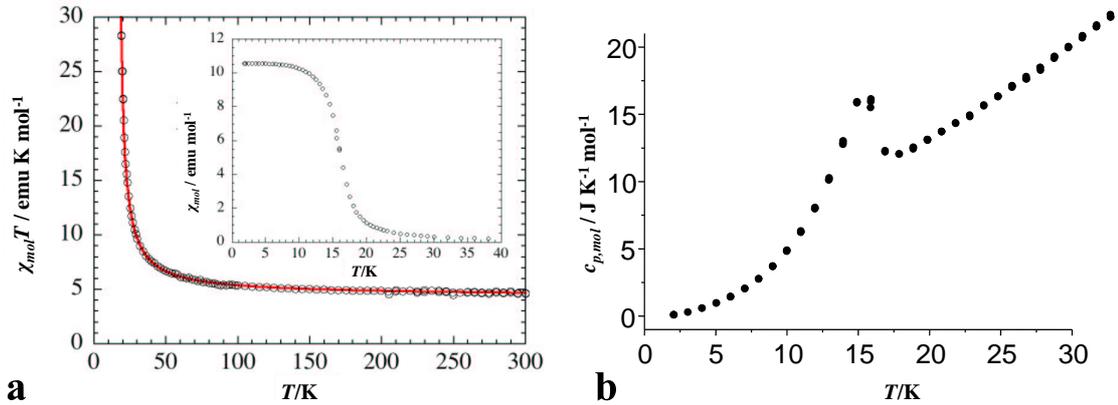


Abbildung 4.11: a) Temperaturabhängigkeit des $\chi_{mol}T$ -Produktes von α -FeFA \times LM bei 1000 Oe. Die durchgezogene Linie repräsentiert den besten Fit, der mit dem Curie-Weiss-Gesetz mit den Werten $C = 4,5 \text{ emu K mol}^{-1}$, $\Theta = 16 \text{ K}$ und $\chi_{dia} = -3,5 \times 10^{-4} \text{ emu mol}^{-1}$ erhalten wird. Der Einsatz zeigt die Temperaturabhängigkeit der magnetischen Suszeptibilität unterhalb von 40 K. b) Der Phasenübergang wird auch in der c_p -Messung bei 16 K beobachtet.

dreidimensionale ferromagnetische Ordnung. Wärmekapazitätsmessungen an einer gepressten polykristallinen Probe bestätigen den beobachteten magnetischen Übergang. Der Lambda-Peak, der auf einen Phasenübergang zweiter Ordnung hinweist, wird bei 16 K beobachtet (Abb. 4.11b).

Zur genaueren Untersuchung der magnetischen Phase bei tiefen Temperaturen wurde die Feldabhängigkeit der Magnetisierung gemessen. Wie in Abb 4.12a zu sehen, steigt das magnetische Moment unterhalb von 15 K bei kleinen Felder sehr schnell an. Eine Verlangsamung ist bei 2000 Oe zu beobachten, wenn bei 1,8 oder 5 K das Moment $2,2 \mu_B$ erreicht hat. Bei höheren Feldern steigt die Magnetisierung M fast linear an ohne bis 50 kOe die Sättigung zu erreichen. Die Tatsache, dass die Magnetisierung den erwarteten Wert von $4 \mu_B$ für $S = 2$ bei Fe^{2+} nicht erreicht, liegt wahrscheinlich an Anisotropieeffekten, die einer perfekten Ausrichtung der Spins entlang des angelegten Magnetfeldes entgegenwirken. Zyklische Magnetisierungsmessungen zeigen Hysterese der Magnetisierung unterhalb von 15 K, mit einem Koerzitivfeld von 1000 Oe bei 1,8 K (Abb. 4.12b).

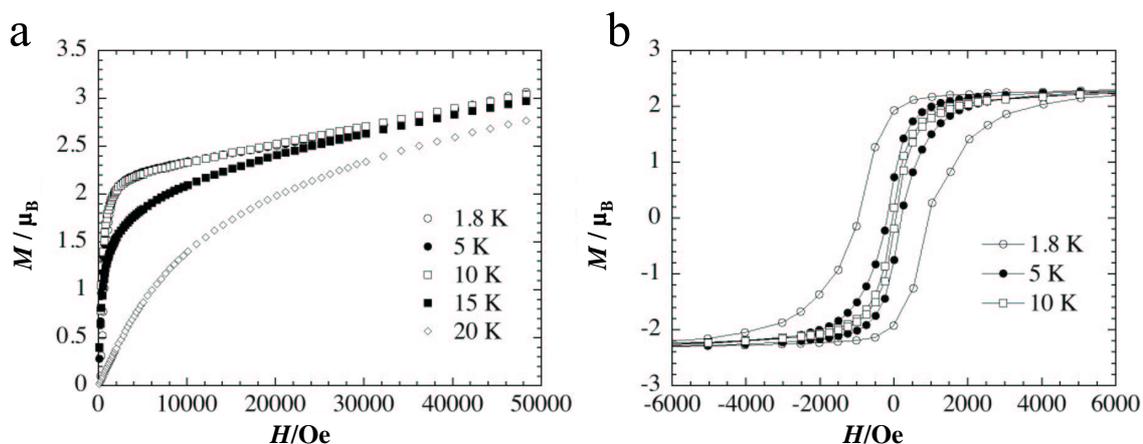


Abbildung 4.12: Neukurve der Magnetisierung von α -FeFA \times LM (a). Hysteresekurven des magnetischen Momentes von α -FeFA \times LM bei einem Feldgradienten von 12 Oe s^{-1} (b).

An diesem Punkt der Beschreibung der magnetischen Daten scheint α -FeFA \times LM ein Ferromagnet mit einer Ordnungstemperatur von 16 K zu sein. Zur genaueren Untersuchung der Verbindung wurden ac-Suszeptibilitätsmessungen durchgeführt. Plots der Temperaturabhängigkeit der Komponenten der komplexen Suszeptibilität χ' und χ'' sind in Abb. 4.13 dargestellt. Beide Komponenten zeigen bei 1 Hz einen Peak bei 15 bzw. 12 K für χ' und χ'' . Frequenzunabhängig nimmt die imaginäre Komponente bei 16 K von null verschiedene Werte an. Die Ordnungstemperatur, die bereits durch dc-Messungen und Wärmekapazitätsmessungen beobachtet wurde, wird somit bestätigt. Die genauere Untersuchung der ac-Daten zeigt eine leichte Frequenzabhängigkeit des Maximums und der Peakbreite. Die Peaklagen von χ' und χ'' steigen um 0,5 bzw. 1,3 K, wenn die Frequenz von 1 auf 1500 Hz erhöht wird. Mydosh beschreibt den Zusammenhang zwischen der Frequenzabhängigkeit der ac-Messung und dem Parameter γ , der für den Grad des Spinglascharakters des Materials steht [107]. Die Analyse der Daten anhand dieses Zusammenhangs führt zu einem γ -Wert von 0,015. Dieses Ergebnis weist darauf hin, dass die ferromagnetische Ordnung, die bei 16 K beobachtet wird, in geringem Grad einen glasartigen Charakter aufweist. Dies rührt möglicherweise aus strukturellen Defekten, die durch partiellen Verlust von Lösungsmittelmolekülen entstehen.

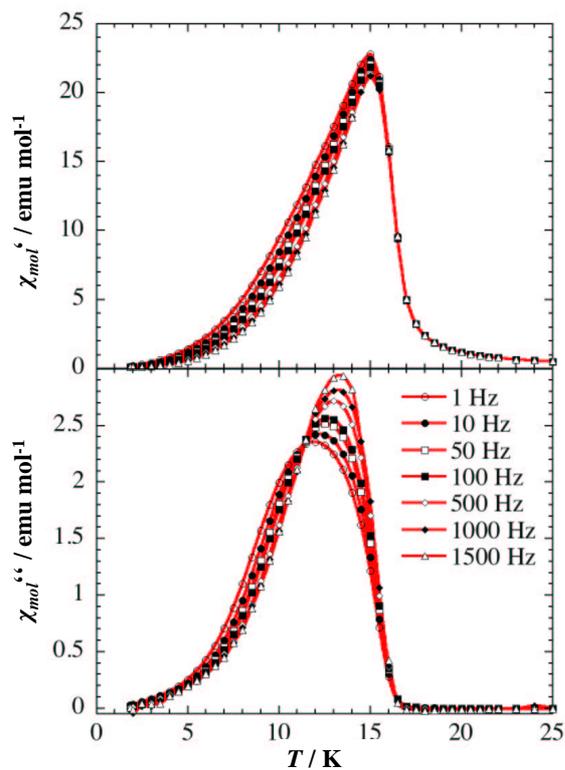


Abbildung 4.13: Temperaturabhängigkeit der Komponenten der komplexen ac-Suszeptibilität χ' und χ'' von α -FeFA \times LM ohne dc-Feld bei einer ac-Feldamplitude von 3 Oe und variabler Frequenz.

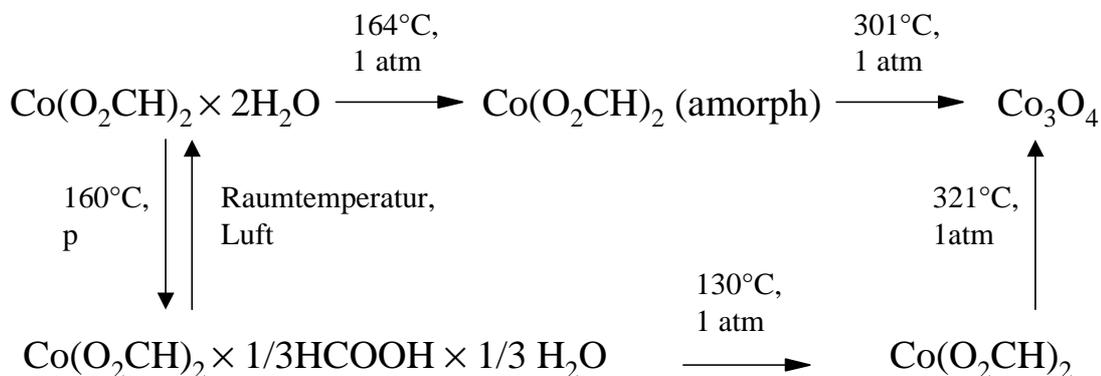
4.2.2 CoFA – $\text{Co}(\text{OOCH})_2 \times \frac{1}{3}\text{HCOOH} \times \frac{1}{3}\text{H}_2\text{O}$ 

Abbildung 4.14: Reaktionsschema von wasserfreiem und wasserhaltigem Kobaltformiat. Die Temperaturen der Phasenumwandlungen beruhen auf STA-Messungen.

Die Dehydratation von CoFD führt zu amorphem wasserfreiem Kobaltformiat. Unter milden solvothermalen Bedingungen ist es allerdings möglich, ein kristallines wasserfreies Kobaltformiat darzustellen (Abb. 4.14).

CoFA hat eine zu α -FeFA isomorphe Struktur. Die Gitterparameter in der monoklinen Raumgruppe $P2_1/n$ (Nr. 14) betragen $a = 11.2727(9)$, $b = 9.8335(6)$, $c = 14.4249(12)$ Å, $\beta = 91.242(7)^\circ$ und $Z = 12$ (Tab. 7.4). Entsprechend dem im Vergleich zum Eisen(II) etwas kleineren Ionenradius des Kobalt(II)ions ist die Elementarzelle kleiner. Alle drei Achsen sind im Vergleich zu der Elementarzelle des α -FeFAs in ähnlichem Maße verkleinert.

Die Gerüststruktur ist identisch zu der des α -FeFAs. Die Benennung der Atome erfolgt auf die gleiche Weise, so dass auf eine erneute Beschreibung der Struktur verzichtet wird. Allein die Besetzung der Hohlräume ist unterschiedlich, die Struktur wird als $\text{CoFA} \times \frac{1}{3}\text{HCOOH} \times \frac{1}{3}\text{H}_2\text{O}$ verfeinert. Während das IR-Spektrum des α -FeFAs $\times \frac{1}{3}\text{HCOOH}$ keine Banden von Wasser enthält, zeigt das Spektrum von $\text{CoFA} \times \frac{1}{3}\text{HCOOH} \times \frac{1}{3}\text{H}_2\text{O}$ (CoFA \times LM), dass Wasser in der Struktur enthalten ist (Tab. 4.5). Außerdem ist der Masseverlust bis zum Erhalt der lösungsmittelfreien Struktur im Falle des CoFAs größer als beim α -FeFA. Für die endotherme Desolvatation werden Werte zwischen 11,6 und 14,8% gemessen. Für die Abgabe von $\frac{1}{3}$ Mol

4 Ergebnisse der Metall(II)formiate

Schwingung [100]	CoFA
HCOOH/H ₂ O	3347 s, 3300 s, 3221 s
2ν ₄	2987 w
ν ₁ , CH-Streck.	2929 m, 2902 m
HCOOH	1724 s, 1665 sh
ν ₄ , OCO-Streck., asym	1651 s, 1644 s, 1582 s
ν ₅ , ν ₂ ; OCO-Deform., asym,	1397 s, 1378 s
OCO-Streck., sym	1357 s, 1328 s
HCOOH	1190 w
ν ₃ , OCO-Deform., sym	788 s + zusätzl. Banden m

Tabelle 4.5: Wellenzahlen (cm⁻¹) der IR-Absorptionsbanden von festem CoFA × LM, s stark, m mittel, w schwach, sh Schulter, vw sehr schwach.

Ameisensäure und $\frac{1}{3}$ Mol Wasser pro Eisenatom wird ein theoretischer Wert von 12,5% berechnet. Diese Reaktion ist bis 140°C abgeschlossen. Im Vergleich dazu beträgt der Masseverlust bei α-FeFA × LM nur 9,2%, was dem theoretischen Wert für $\frac{1}{3}$ Mol Ameisensäure von 9,5% sehr nahe kommt.

Das lösungsmittelfreie CoFA wird in einer exothermen Reaktion zwischen 250°C und 310°C zersetzt. Das Endprodukt ist Co₃O₄, es wurde mittels Pulverdiffraktometrie charakterisiert. Von 100% lösungsmittelfreiem CoFA ausgehend beträgt der Masseverlust zum Co₃O₄ 45,7% (theor. 46,1%).

CoFA × LM ist unter Wasserausschluss stabil. An Luft ist es metastabil, es wandelt sich innerhalb eines Tages zu einem großen Teil in CoFD um. Nach fünf Tagen ist im Pulverröntgenpattern kein Reflex des CoFA × LM mehr zu sehen. Bei 50°C im Trockenschrank wandelt sich anfangs ein kleiner Teil der Probe in CoFD um. Dieses Pulverpattern ändert sich innerhalb der kommenden vier Tage nicht mehr. Das heisst, dass geringe Wasserspuren, die die Probe enthält, bei 50°C ausreichen, um einen Teil der Probe zu zerstören, in der Atmosphäre des Trockenschrankes ist CoFA dann allerdings stabil.

Bei den Kristallisationsversuchen des CoFAs lässt sich folgende Tendenz erkennen: Je höher die Temperatur bei der Synthese ist, desto mehr CoFD ist im Produkt enthalten. Bei 70°C erhält man phasenreines CoFA. Auch die Abkühlrate hat einen Einfluss auf die Produktzusammensetzung. Je schneller die Probe nach der Syn-

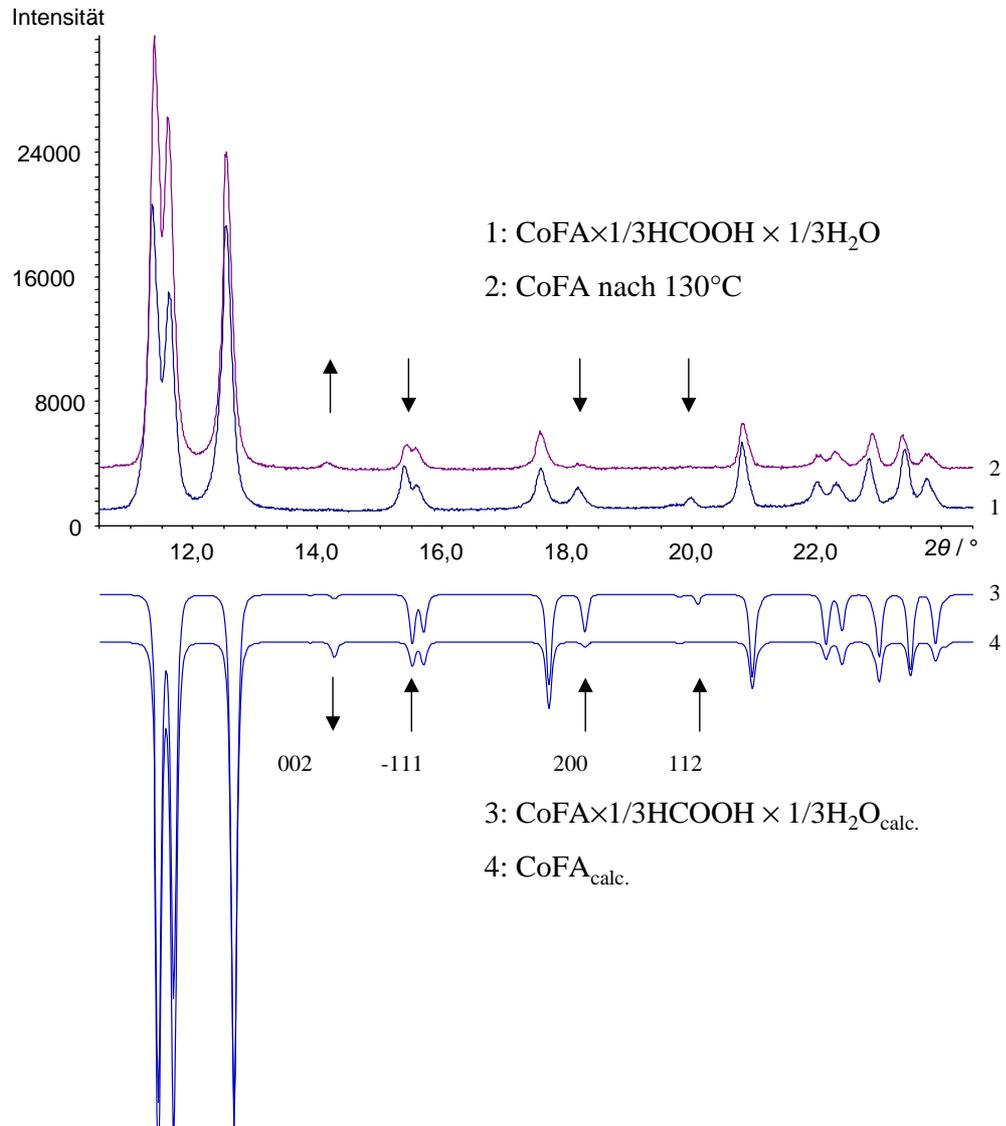


Abbildung 4.15: Pulverröntgenpattern mit Co-K $_{\alpha_1}$ -Strahlung belegen den Erhalt der Kanalstruktur von CoFA $\times \frac{1}{3}$ HCOOH $\times \frac{1}{3}$ H₂O nach Entfernung des Lösungsmittels. Die Intensitätsveränderungen sind mit Pfeilen markiert. Zur Verdeutlichung sind die berechneten Pattern angegeben.

these abgekühlt wird, desto stärker ist das Produkt mit CoFD verunreinigt. Aus diesen Beobachtungen lassen sich mehrere Schlussfolgerungen ziehen. Bei 70°C ist es unter „solvothermalen“ Bedingungen möglich, CoFD quantitativ in CoFA umzukristallisieren. Da beim Abkühlen aus höheren Temperaturen CoFA merklich durch CoFD verunreinigt ist, kann man davon ausgehen, dass bei 70°C Kobaltformiat zu einem nicht geringen Anteil in Lösung ist, die Löslichkeit mit steigender Temperatur steigt. Beim Abkühlen aus höheren Temperaturen wird der Temperaturbereich, in dem CoFA stabil ist, überschritten bevor sich genügend Kristallkeime gebildet haben, bei Temperaturen unter 70°C entstehen in Folge von Übersättigung Keime von CoFD, die nun ebenfalls mitwachsen. Da schnelleres Abkühlen ebenso zu einer Verunreinigung des CoFA führt, muss davon ausgegangen werden, dass bei 70°C nicht die ganze Probe in Lösung ist, ein langsames Abkühlen zum Wachsen der bestehenden Kristalle, ein zu schnelles Abkühlen aber auch zu neuen Kristallkeimen führt. Da die neuen Keime bei Temperaturen entstehen, bei denen CoFA nicht mehr stabil ist, wird das Produkt mit CoFD verunreinigt. Einkristalle des Produktes werden als einzige Phase beobachtet, wenn die Möglichkeit besteht, dass das Lösungsmittel bei hohen Temperaturen (160°C) abdampfen kann.

Bei CoFA lässt sich, wie bei α -FeFA, die Desolvatation im Pulverröntgenpattern beobachten (Abb. 4.15). Auch in diesem Fall ist die Intensität des 002-Reflexes nach dem Erhitzen der Probe auf 130°C gewachsen, die Intensitäten der $\bar{1}11$ -, 200- und 112-Reflexe sind gesunken. Die gleiche Tendenz ist in den berechneten Pattern zu erkennen; die Intensitäten der angegebenen Reflexe sinken bzw. steigen in gleichen Verhältnissen.

Die Messung der magnetischen Suszeptibilität von CoFA weist auf vorherrschende antiferromagnetische Wechselwirkungen der magnetischen Zentren hin. Der Fit des χ^{-1} vs. T -Diagramms für Temperaturen oberhalb von 100 K führt zu einer Curie-Temperatur von -14,8 K und der Curie-Konstanten von 3,30 emu K mol⁻¹ (Abb. 4.16).

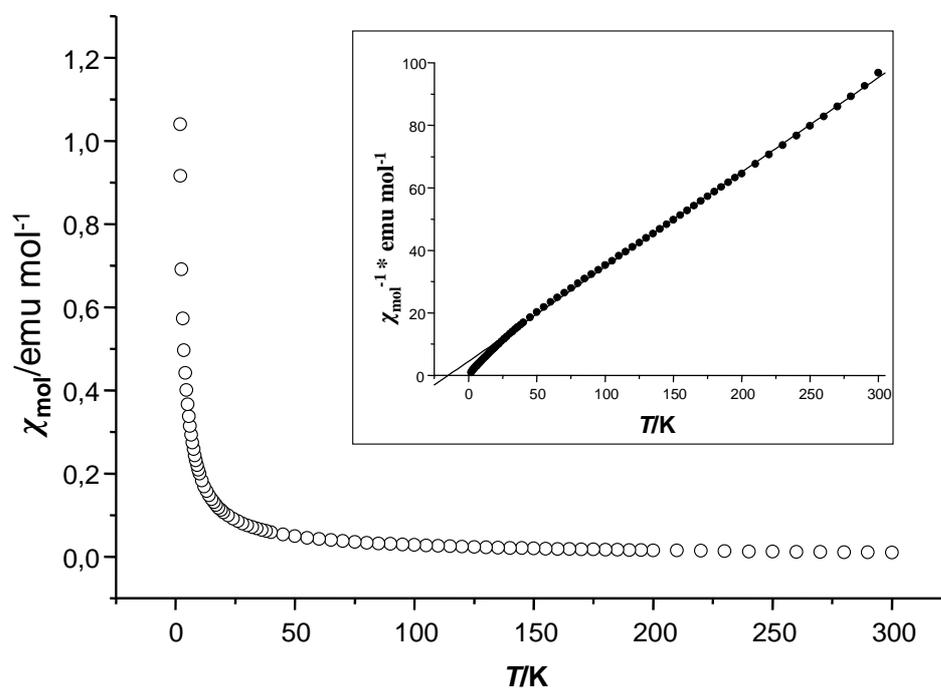


Abbildung 4.16: Darstellung der magnetischen Suzeptibilität χ_{mol} von $\text{CoFA} \times \text{LM}$ als Funktion der Temperatur im Temperaturbereich von 1,9 bis 300 K. Die eingefügte Grafik zeigt den Fit von χ_{mol}^{-1} gegen T .

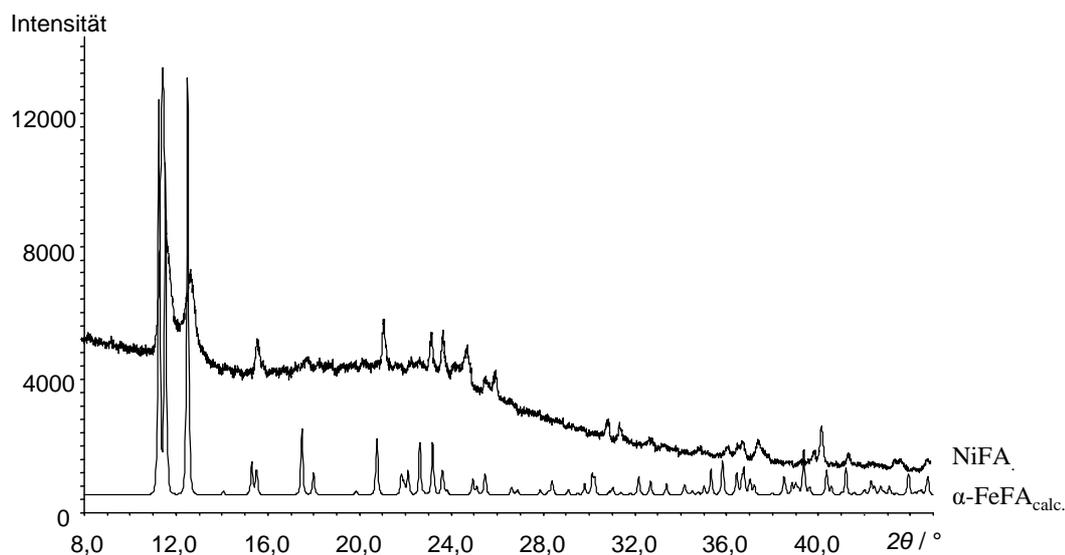
4.2.3 NiFA –Ni(OOCH)₂ × x HOCCH × y H₂O

Abbildung 4.17: Das Pulverpattern von NiFA aus den Autoklaven aufgenommen mit Co-K_{α1}-Strahlung legt die Vermutung nahe, dass NiFA in die isomorphe Reihe der wasserfreien Formiate um das α-FeFA einzuordnen ist; das berechnete Pattern von α-FeFA × $\frac{1}{3}$ HCOOH ist zum Vergleich angegeben.

NiFD dehydriert ebenso wie CoFD zu einem amorphen Produkt. Rekristallisation des NiFD unter milden solvothermalen Bedingungen führt ähnlich wie beim CoFD zu einem kristallinen Produkt.

Bereits die ersten Versuche, NiFA darzustellen, legten die Vermutung nahe, dass es sich bei dieser Verbindung um eine Struktur handelt, die sich in die isomorphe Reihe von Formiaten um das α-FeFA einreihet (Abb. 4.17). NiFA ist aber im Gegensatz zu diesen außerhalb der Mutterlauge nicht stabil. Wie in der Abbildung anhand der breiten Reflexe zu erkennen ist, besteht die Probe aus sehr kleinen Kristalliten. Der intensitätsstarke und strukturierte Untergrund weist darauf hin, dass die Probe bereits zu einem großen Teil aus amorphem Abbauprodukt besteht. Es ist

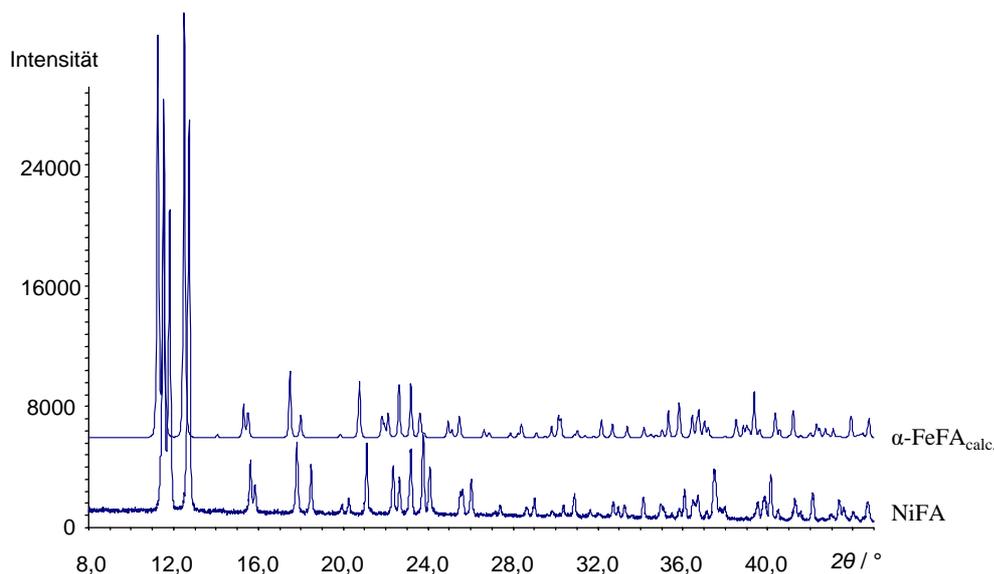


Abbildung 4.18: Pulverröntgendaten von NiFA, das in Markröhrchen dargestellt und darin mit Co-K_{α_1} -Strahlung gemessen wurde, erhärten im Vergleich mit dem Pulverpattern von $\alpha\text{-FeFA} \times \frac{1}{3}\text{HCOOH}$ die Vermutung, dass NiFA zu der isomorphen Reihe der wasserfreien Formiate gehört.

nicht möglich, Kristalle, die in der solvothermalen Reaktionen hergestellt wurden, ohne deren Zerstörung auf das Diffraktometer zu bringen. Die Kristalle überstehen weder ein schnelles Überführen in Parafinöl noch vorheriges Ausgefrieren in Ameisensäure.

Polykristallines phasenreines NiFA wird solvothermal in Markröhrchen dargestellt. Nach dem Öffnen des Autoklavs werden diese abgeschmolzen. In der Ameisensäurelösung und -atmosphäre ist das Produkt stabil. Der Vergleich des Röntgenbeugungsdiagramms mit dem theoretischen Pulverpattern von $\alpha\text{-FeFA}$ bestätigt die Vermutung des Isomorphismus (Abb. 4.18). Mittels hochauflösenden Röntgenpulverbeugungsdaten vom Messtand anka DIFF am ANKA Synchrotronring kann die Elementarzelle verfeinert werden. Die Gitterparameter betragen $a = 11,1586(6)$, $b = 9,7789(4)$, $c = 14,3333(8)$ Å und $\beta = 91,447(4)^\circ$ (Tab. 7.5).

Röntgenheizaufnahmen an polykristallinem NiFA zeigen, dass NiFA ab einer Tem-

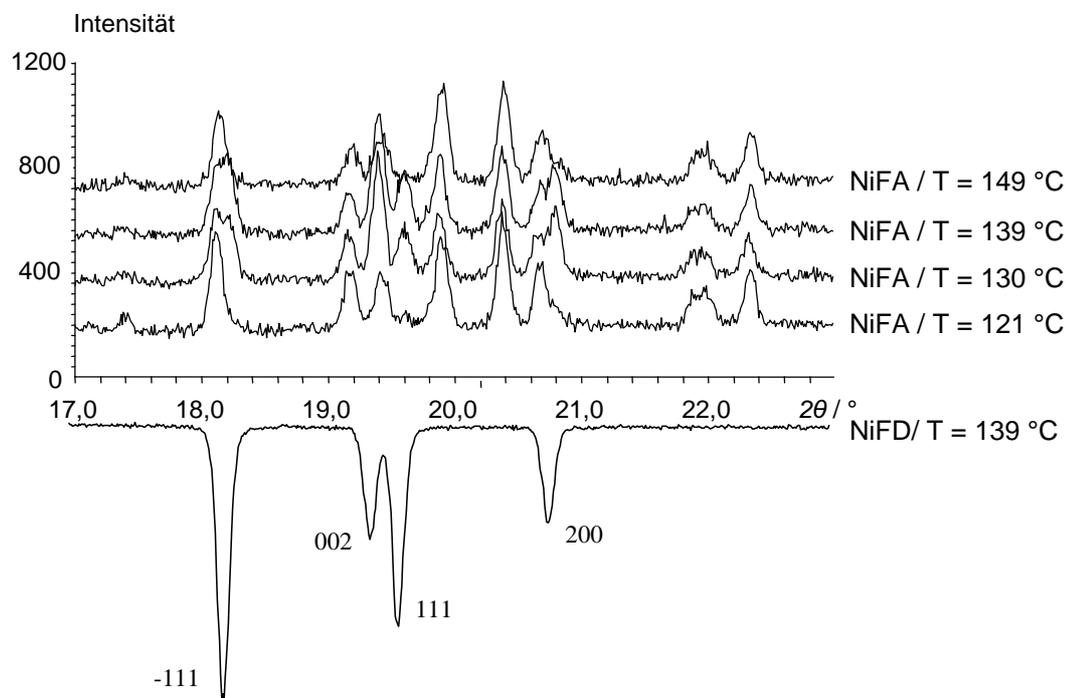
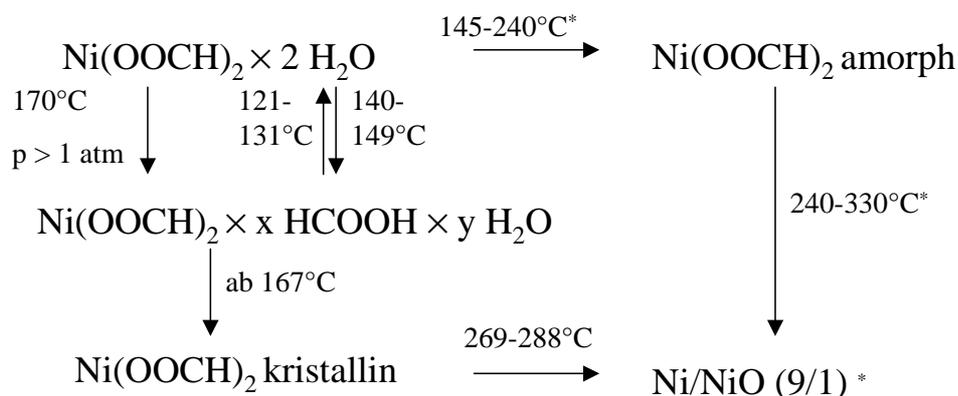


Abbildung 4.19: Ausschnitte aus den Pulverröntgenheizdaten von NiFA gemessen mit Cu- K_{α_1} -Strahlung zeigen den Temperaturbereich an, in dem NiFA metastabil ist und sich teilweise in NiFD umwandelt. Ab 149°C ist kein Reflex von NiFD mehr zu beobachten. Zum Vergleich ist das bei 139°C gemessene Pattern von NiFD mit der Benennung der Reflexe angegeben.

peratur von 149°C stabiler ist als NiFD (Abb.4.19). Im Röntgenpulverpattern der Probe erscheinen in dem Temperaturbereich von 121 bis 149°C neben den Reflexen des NiFA die Hauptreflexe des NiFD (2θ 18,21° ($\bar{1}11$), 19,39° (002), 19,60° (111), 20,79° (200)). Unterhalb und oberhalb dieses Bereiches wird das reine Pattern des NiFA beobachtet. Bis 121°C ist NiFA demnach in Ameisensäure metastabil. Bei Raumtemperatur wandelte NiFA sich in den Kapillaren über einen Zeitraum von Wochen langsam zurück zum NiFD. Im Temperaturbereich von 121 bis 139°C wandelt sich das wasserfreie Salz in die wasserhaltige Struktur um, NiFD ist noch die stabilere Phase und die Aktivierungsenergie der Rückumwandlung ist erreicht.

Darüber findet der entgegengesetzte Prozess statt: NiFA ist stabiler. NiFA enthält ebenso wie die isomorphen Salze des Eisens und Kobalts Lösungsmittel in den Kanälen. Ab einer Temperatur von 167°C verschieben sich die Intensitäten der Reflexe



* $\hat{=}$ [80]

Abbildung 4.20: Reaktionsschema von wasserfreiem und wasserhaltigem NiFA. Die Temperaturen der Phasenumwandlungen beruhen außer der Darstellung des NiFAs, wenn nicht anders angegeben, aus temperaturabhängigen Messungen der Pulverröntgenpattern mit Cu-K $_{\alpha 1}$ -Strahlung.

ebenso wie bei α -FeFA und CoFA. Es ist zu vermuten, dass in diesem Temperaturbereich die Lösungsmittelmoleküle aus den Hohlräumen entfernt werden. NiFA ist bei hohen Temperaturen in Ameisensäureatmosphäre ohne Lösungsmittel im Kristall stabil. Im Temperaturbereich von 269 bis 288°C zersetzt sich das wasserfreie Formiat zu einem amorphen Produkt (Abb. 4.20). Es ist davon auszugehen, dass das Formiat zersetzt wird. Ob wie von Zapletal et al. [80] beobachtet neben Nickel noch Nickeloxid vorliegt kann auf diese Weise nicht bestätigt werden.

4.2.4 α -ZnFA – α -Zn(OOCH)₂ × $\frac{1}{3}$ HCOOH × $\frac{1}{3}$ H₂O

α -ZnFA zeigt ebenso wie α -FeFA und CoFA die gleiche isomorphe Struktur. Auch in diesem Fall ist es möglich, Einkristalle zu erhalten. Wie bei den Eisenformiaten ist α -ZnFA im Vergleich mit β -ZnFA die bei niedrigeren Temperaturen und Drücken stabilere Phase. α -ZnFA wurde bereits von Vassileva und Karapetkova synthetisiert aber nur mittels Pulverröntgenbeugung charakterisiert [61]. Ihr Produkt ist, wie gezeigt werden kann, nicht phasenrein.

α -ZnFA kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe $P2_1/n$ (Nr. 14) mit den Gitterparameter $a = 11,3407(9)$, $b = 9,7856(8)$, $c = 14,4334(13)$ Å, $\beta = 91.449(10)^\circ$ und $Z = 12$ (Tab. 7.4). Das Zellvolumen ist nahezu identisch mit dem Volumen der Elementarzelle des CoFA, Co^{2+} hat im *high-spin*-Zustand mit 0,885 Å etwa den gleichen Radius wie Zn^{2+} (0,88 Å).

Das IR-Spektrum zeigt, ähnlich wie im CoFA, Absorptionsbanden von Wasser im

Schwingung [100]	α -ZnFA
HCOOH/H ₂ O	3434 s
ν_1 , CH-Streck.	2926 m
HCOOH	1728 s
ν_4 , OCO-Streck., asym	1650 sh, 1600 sh, 1580 s
ν_5 , ν_2 ; OCO-Deform., asym	1397 s, 1369 sh
OCO-Streck., sym	1352 s, 1325 s
HCOOH	1188 w
ν_3 , OCO-Deform., sym	787 s

Tabelle 4.6: Wellenzahlen (cm^{-1}) der IR-Absorptionsbanden von festem α -ZnFA × $\frac{1}{3}$ HCOOH × $\frac{1}{3}$ H₂O, s stark, m mittel, w schwach, sh Schulter, vw sehr schwach.

Kristall (Tab. 4.6). Die Struktur wird ebenso wie die des Kobalts als $\text{Zn}(\text{OOCH})_2 \times \frac{1}{3}\text{HCOOH} \times \frac{1}{3}\text{H}_2\text{O}$ verfeinert. Die Ergebnisse der STA deuten auf etwas weniger Lösungsmittelmoleküle im Kristall hin. Dies ist nicht so genau festzustellen, da das Austreiben des Lösungsmittels bereits bei Raumtemperatur beginnt. Mit einem Masseverlust von 9,1% bis zu einer Temperatur von 150°C liegt dieser Wert nur knapp über dem Wert, der $\frac{1}{3}\text{HCOOH}$ entsprechen würde (theor. 9,0%). Da die Messungen ohne Auftriebskorrektur durchgeführt werden, fallen die Masseverluste aber besonders zu Beginn der Messungen zu tief aus. 12,1% entspräche dem Masse-

verlust ausgehend von $\text{Zn}(\text{OOCH})_2 \times \frac{1}{3}\text{HCOOH} \times \frac{1}{3}\text{H}_2\text{O}$. Es ist zu vermuten, dass sich die Wirklichkeit zwischen beiden Modellen befindet.

α -ZnFA zersetzt sich in einer exothermen Reaktion zwischen 200 und 300°C zu ZnO. Ausgehend von lösungsmittelfreiem α -ZnFA beträgt der Masseverlust 48,2% (theor. 47,6%). Dieser leicht zu hohe Wert wird auch in dem später beschriebenen β -ZnFA festgestellt. Während der Masseverlust nicht in mehrere Stufen aufgeteilt ist, zeigt die DSC-Kurve zwei endotherme Peaks.

4.2.5 α -MgFA – α -Mg(OOCH)₂ × x HOCCH × y H₂O

Im Falle des α -MgFA ist es wie bei NiFA nicht möglich, Einkristalle zu erhalten. Anders als beim Nickelsalz ist das Pulver des α -MgFA allerdings auch in trockenem Zustand stabil. Es zersetzt sich nicht außerhalb der Mutterlauge. Die Pulverdaten zeigen die Zugehörigkeit des α -MgFAs zu der Reihe der isomorphen wasserfreien Formiate. Die Gitterparameter werden über Pulverdaten auf $a = 11,350(8)$, $b = 9,876(4)$, $c = 14,541(12)$ Å und $\beta = 91,51(5)$ bestimmt und verfeinert (Tab. 7.5). Bis zu einer Temperatur von 140°C verliert α -MgFA das Lösungsmittel aus den Kanälen. Zwischen 330 und 430°C verbrennt es zu Magnesiumoxid. Der Nachweis erfolgt über Pulverröntgenbeugung. Ausgehend von dem Zwischenprodukt Mg(OOCH)₂ ergibt sich für den folgenden Masseverlust zum Periklas eine Stufe von 62,4% (theor. 64,5%).

Das IR-Spektrum zeigt wie auch bei CoFA × LM und α -ZnFA × $\frac{1}{3}$ HCOOH × $\frac{1}{3}$ H₂O sowohl Banden von Ameisensäure als auch von Wasser als Lösungsmittelmoleküle. Der Verlust dieser Moleküle beginnt bereits bei Raumtemperatur, der Masseverlust liegt mit 18,8% über dem für $\frac{1}{3}$ HCOOH × $\frac{1}{3}$ H₂O berechneten Wert (12,3%). Wie sich über Pulverröntgenbeugung nachweisen lässt, ist auch die Struktur des α -MgFAs ohne die Lösungsmittelmoleküle in den Hohlräumen stabil.

Schwingung [100]	α -MgFA
HCOOH/H ₂ O	3466 s
ν_1 , CH-Streck.	2932 m
Kombinationsschwingungen	2813 vw, 2792 vw, 2751 vw, 2694 vw
HCOOH	1731 s
ν_4 , OCO-Streck., asym	1670 s, 1642 s, 1607 s
ν_5 , ν_2 ; OCO-Deform., asym	1416 s, 1407 sh
OCO-Streck., sym	1340 s
HCOOH	1188 w
ν_6 , out-of-plane Deform.	1076 vw
ν_3 , OCO-Deform., sym	790 s

Tabelle 4.7: Wellenzahlen (cm⁻¹) der IR-Absorptionsbanden von festem α -Mg(OOCH)₂ × x HOCCH × y H₂O, s stark, m mittel, w schwach, sh Schulter, vw sehr schwach.

4.2.6 Vergleich der isomorphen Reihe der wasserfreien Metall(II)formiate

Die Produkte der isomorphen Reihe der wasserfreien Metall(II)formiate sind bei sehr milden solvothermalen Bedingungen um 100°C stabil. Existiert zu den Metallen noch eine weitere Metall(II)formiat-Modifikation, so wird diese bei höheren Temperaturen synthetisiert. Aufgrund der Gerüststruktur und der dem Dihydrat nicht ähnlichen Struktur, handelt es sich bei keinem Formiat der isomorphen Reihe um ein auch bei der Dehydratation des Dihydrates beobachtetes Produkt.

Für die Metall(II)formiate ist, da nur Formationen als Liganden auftreten, mit ei-

	α -FeFA	CoFA	NiFA	α -ZnFA	α -MgFA
a [Å]	11,4446(10)	11,2727(9)	11,146(2)	11,3407(9)	11,320(8)
b [Å]	9,9304(9)	9,8335(6)	9,769(1)	9,7856(8)	9,862(5)
c [Å]	14,6192(15)	14,4249(12)	14,327(2)	14,4334(13)	14,489(16)
β [°]	91,423(11)	91,242(7)	91,430(8)	91,49(10)	91,46(8)
Volumen [Å ³]	1661,0(3)	1598,6(2)	1559,6(5)	1601,2(2)	1617,0
Ionenradius [Å]	0,920	0,885	0,830	0,88	0,860

Tabelle 4.8: Gitterparameter der isomorphen Reihe von α -FeFA, CoFA, NiFA, α -ZnFA und α -MgFA (monoklin, Raumgruppe $P2_1/n$ (Nr. 14)) im Vergleich mit den Ionenradien der Metalle.

ner geringen Energieaufspaltung der d -Orbitale zu rechnen. Bei allen Salzen sollte es sich also um *high-spin*-Verbindungen handeln. Das Zellvolumen korreliert außer bei MgFA gut mit den in der Literatur [33] angegebenen *high-spin*-Ionenradien der fünf Verbindungen (Tab. 4.8). Auch die Bindungslängen der Strukturen, für die diese zugänglich sind, bestätigen die Vermutung, dass es sich um *high-spin*-Verbindungen handelt. Für die einzelnen Zellparameter weichen die Werte für α -ZnFA und CoFA leicht vom allgemeinen Trend ab (Abb. 4.21).

Für die Fälle, in denen Einkristalldaten zugänglich sind, das sind die Salze des Eisens, des Kobalts und des Zinks, korrelieren die Metall-Sauerstoff-Bindungslängen

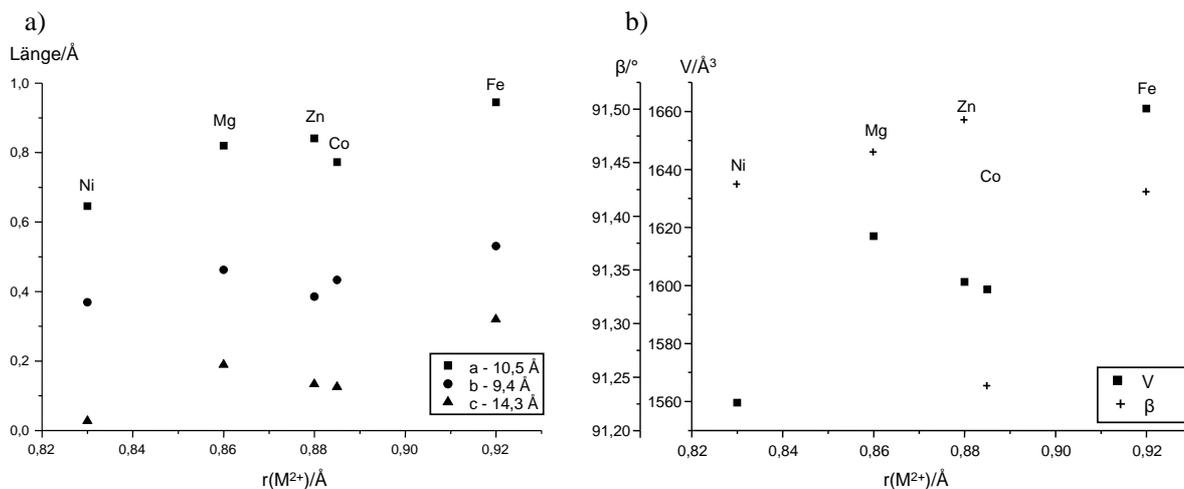


Abbildung 4.21: Zellparameter a , b und c (a) und β und V (b) der isomorphen Reihe der wasserfreien Metall(II)formiate im Vergleich aufgetragen über den Radien der Metall(II)ionen.

allerdings mit den Ionenradien der drei Metalle: Die Eisen-Sauerstoff-Bindungsabstände sind deutlich größer als die Kobalt- bzw. Zink-Sauerstoff-Bindungslängen, die ebenso wie deren Ionenradien nahezu identisch sind (Tab. 4.9). Allgemein ist zu erkennen, dass die verbrückenden Sauerstoffatome größere Abstände zu den Metallzentren aufweisen als die nichtverbrückenden. Außerdem sind immer zwei Metall-Sauerstoff-Bindungen, die von den Metallzentren der Kette zu den μ_2 -verbrückenden Sauerstoffatomen gehen, gestreckt. Die beiden weiter entfernten Sauerstoffatome liegen bezüglich der Kettenrichtung auf zwei verschiedenen Seiten des Zentralatoms. Die Kette scheint unter einer Spannung zu stehen, der durch Aufweitung der Bindungslängen entlang der Kette entgegengewirkt wird. An jedem Metallatom der Kette (M(1) und M(2)) findet diese Streckung bei den drei Metall(II)formiaten an den gleichen Bindungen statt. Bemerkenswert ist allerdings, dass im Falle des α -FeFAs und des CoFAs die Bindungsaufweitungen um M(1) zu den *trans* zueinander stehenden Atomen O(7) und O(9) hervorstechen, während im Falle des α -ZnFAs die an M(2) *cis* zueinander stehenden Atome O(5) und O(9ⁱ) deutlich weiter vom Zinkion entfernt sind. Für Fe^{2+} mit der Elektronenkonfiguration *high-spin-d*⁶ und

	α -FeFA	CoFA	α -ZnFA	
M(1)–O(1)	2,080(4)	2,048(3)	2,040(2)	μ_2
M(1)–O(3)	2,107(4)	2,071(3)	2,070(2)	μ_2
M(1)–O(11)	2,123(4)	2,086(3)	2,110(2)	μ_2
M(1)–O(5)	2,136(4)	2,091(3)	2,108(2)	μ_2
M(1)–O(7)	2,156(4)]	2,116(3)]	2,117(2)	μ_2
M(1)–O(9)	2,157(4)]	2,124(3)]	2,115(2)	μ_2
M(2)–O(4)	2,070(4)	2,042(3)	2,034(2)	μ_1
M(2)–O(6 ⁱ)	2,073(4)	2,051(3)	2,020(3)	μ_1
M(2)–O(11 ⁱ)	2,121(4)	2,084(3)	2,083(2)	μ_2
M(2)–O(7)	2,144(4)	2,106(3)	2,091(2)	μ_2
M(2)–O(5)	2,145(3)	2,108(3)	2,138(2)]	μ_2
M(2)–O(9 ⁱ)	2,154(4)	2,122(3)	2,161(2)]	μ_2
M(3)–O(8)	2,082(4)	2,058(3)	2,066(3)	μ_1
M(3)–O(12)	2,120(5)	2,098(3)	2,091(3)	μ_1
M(3)–O(1)	2,174(4)	2,123(3)	2,126(2)	μ_2
M(4)–O(2)	2,100(4)	2,078(3)	2,073(3)	μ_1
M(4)–O(10)	2,116(5)	2,078(3)	2,078(3)	μ_1
M(4)–O(3)	2,160(4)	2,114(3)	2,115(2)	μ_2
Durchschnitt μ_1	2,09	2,07	2,06	
Durchschnitt μ_2	2,14	2,10	2,11	

Tabelle 4.9: M–O-Bindungslänge in α -FeFA, CoFA, α -ZnFA in (Å). Die *trans* zueinander stehenden Paar deutlich gestreckter Bindungslängen sind markiert.

für Co^{2+} mit der Elektronenkonfiguration *high-spin-d⁷* kann mit einer *Jahn-Teller*-Verzerrung durch die Streckung entlang einer Achse ein energiegunstiger Zustand erreicht werden, für Zn^{2+} mit der Elektronenkonfiguration *d¹⁰* ist dies nicht möglich (Abb. 4.22) [108]. Auf diese Weise sind für Co^{2+} - und Fe^{2+} -Ionen Aufweitungen der Bindungslängen bei den *trans* zueinander stehenden Ligandatomen energetisch begünstigt, diese werden im Vergleich zu α -ZnFA deutlicher vorgefunden.

Weiterhin fällt auf, dass die Winkel zwischen den *trans* zueinander stehenden Sauerstoffatomen an den Metallatomen der Kette im α -ZnFA zu niedrigeren Winkeln gestaucht sind als im α -FeFA und CoFA (Tab. 4.10). Auch die Winkel, die die entlang der Kette zu einem Nachbarmetallatom verbrückenden Sauerstoffatome mit dem Zentralatom einschließen, sind beim Zinkformiat im Vergleich zum Eisen- bzw. Kobaltformiat kleiner.

4 Ergebnisse der Metall(II)formiate

	α -FeFA	CoFA	α -ZnFA
O(1)–M(1)–O(3)	94.40(16)	94.33(11)	95.90(9)
O(1)–M(1)–O(11)	90.33(15)	89.89(11)	89.68(9)
O(3)–M(1)–O(11)	172.82(16)	173.00(11)	171.90(9)
O(1)–M(1)–O(5)	173.62(15)	174.20(11)	172.76(9)
O(3)–M(1)–O(5)	89.45(16)	88.87(10)	88.86(9)
O(11)–M(1)–O(5)	86.34(15)	87.42(11)	86.18(9)
O(1)–M(1)–O(7)	95.49(15)	95.80(10)	95.70(9)
O(3)–M(1)–O(7)	92.24(15)	92.52(11)	93.52(9)
O(11)–M(1)–O(7)	92.69(15)	92.61(10)	91.76(9)
O(5)–M(1)–O(7)	79.25(14)	79.21(10)	78.52(9)
O(1)–M(1)–O(9)	97.33(15)	96.64(11)	97.95(10)
O(3)–M(1)–O(9)	95.96(15)	95.96(11)	95.64(9)
O(11)–M(1)–O(9)	78.05(14)	77.98(10)	77.73(9)
O(5)–M(1)–O(9)	87.31(15)	87.82(11)	86.98(9)
O(7)–M(1)–O(9)	164.19(15)	164.35(10)	162.68(9)
O(4)–M(2)–O(6 ⁱ)	94.20(17)	93.57(12)	95.17(10)
O(4)–M(2)–O(11 ⁱ)	92.72(17)	93.04(11)	92.70(10)
O(6 ⁱ)–M(2)–O(11 ⁱ)	95.13(15)	94.83(11)	95.79(10)
O(4)–M(2)–O(7)	89.35(16)	89.01(11)	90.56(9)
O(6 ⁱ)–M(2)–O(7)	93.79(15)	93.35(11)	94.67(10)
O(11 ⁱ)–M(2)–O(7)	170.67(15)	171.42(11)	168.71(9)
O(4)–M(2)–O(5)	92.50(16)	91.83(11)	91.32(9)
O(6 ⁱ)–M(2)–O(5)	170.35(17)	170.59(12)	170.58(10)
O(11 ⁱ)–M(2)–O(5)	91.49(15)	92.57(10)	90.70(9)
O(7)–M(2)–O(5)	79.33(14)	79.03(10)	78.42(9)
O(4)–M(2)–O(9 ⁱ)	170.69(17)	171.08(11)	169.67(10)
O(6 ⁱ)–M(2)–O(9 ⁱ)	88.43(16)	88.11(11)	88.56(10)
O(11 ⁱ)–M(2)–O(9 ⁱ)	78.14(15)	78.08(10)	77.31(9)
O(7)–M(2)–O(9 ⁱ)	99.40(15)	99.65(10)	98.75(9)
O(5)–M(2)–O(9 ⁱ)	86.06(15)	87.74(10)	86.22(9)
O(8)–M(3)–O(12)	92.29(19)	91.52(12)	91.79(10)
O(8)–M(3)–O(12 ⁱⁱⁱ)	87.71(19)	88.47(12)	88.21(10)
O(8)–M(3)–O(1 ⁱⁱⁱ)	88.05(15)	88.05(11)	88.68(10)
O(12)–M(3)–O(1 ⁱⁱⁱ)	84.36(17)	84.62(11)	84.88(9)
O(8)–M(3)–O(1)	91.95(15)	91.95(11)	91.32(10)
O(12)–M(3)–O(1)	95.64(17)	95.38(11)	95.12(9)
O(2)–M(4)–O(10)	93.01(19)	91.74(13)	92.01(11)
O(2)–M(4)–O(10 ^{iv})	86.99(19)	88.26(13)	87.99(11)
O(2)–M(4)–O(3 ^{iv})	87.59(15)	87.74(11)	88.37(9)
O(10)–M(4)–O(3 ^{iv})	87.62(16)	86.73(11)	87.03(10)
O(2)–M(4)–O(3)	92.41(15)	92.26(11)	91.63(9)
O(10)–M(4)–O(3)	92.38(16)	93.27(11)	92.97(10)

Tabelle 4.10: O–M–O-Winkel in α -FeFA, CoFA, α -ZnFA ($^{\circ}$).

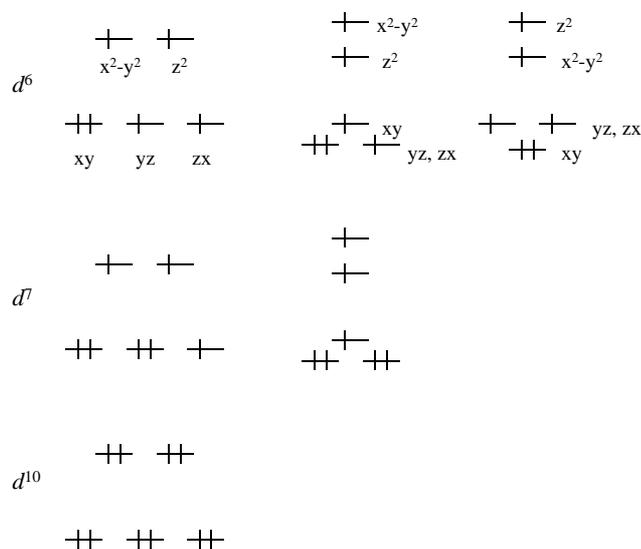


Abbildung 4.22: *high-spin*-Elektronenkonfiguration d^6 , d^7 und d^{10} im oktaedrischen Ligandenfeld und in *Jahn-Teller*-verzerrter quadratisch-bipyramidaler Geometrie (gestreckt bzw. gestaucht).

Im Vergleich des CoFAs mit dem Eisenisomorphen sind die Winkel zwischen den *trans* zueinander stehenden Sauerstoffatomen der Kette durchgängig um Co^{2+} leicht kleiner, die Winkel zwischen den zu einem Nachbaratom verbrückenden Sauerstoffatome dagegen beim Fe^{2+} . Die Winkel der Ligandatome bezüglich der Metallatome M(3) und M(4) zeigen keine Regelmäßigkeiten bei dem Vergleich der drei isomorphen Strukturen.

Wie anhand des Vergleiches der Bindungslängen und -winkeln zu sehen ist, scheint sich α -FeFA und CoFA vor allem in den Bindungslängen, nicht aber den relativen Ortskoordinaten zu unterscheiden, der Unterschied zu α -ZnFA ist jedoch qualitativ. Bindungswinkel und -abstände relativ zueinander in einer Verbindung unterscheiden sich von den beiden anderen Salzen. Diese Unterscheidung wirkt sich auch auf die Zellparameter aus. Bei genauerer Betrachtung stellt sich heraus, dass die *b*-Achse, entlang der sich die doppelt über Sauerstoff verbrückten Ketten von Metallatomen ziehen, im α -ZnFA signifikant kürzer ist als die im CoFA, die *a*- und *c*-Achsen im Vergleich aber gestreckt sind.

Bezieht man die über Pulverdaten bestimmten Zellparameter von Nickel- und α -Magnesiumformiat in die Betrachtung mit ein, so fügt sich NiFA in die Abhängigkeit der Zellparameter von den Ionenradien ein. α -MgFA zeigt in diesem Vergleich zu große Gitterparameter. Bei Mg^{2+} handelt es sich um ein Ion der zweiten Hauptgruppe, die d -Orbitale liegen energetisch so hoch, dass diese nicht zur koordinativen Bindung der Liganden zur Verfügung stehen. Die Metall–Ligand-Bindung ist schwächer und die Bindungsabstände größer. Die Aufweitung der Parameter in alle Richtungen multipliziert sich und ist beim Volumen besonders deutlich zu erkennen.

Im Falle des Mangans, des Kupfers und des Cadmiums konnte diese Modifikation bisher nicht beobachtet werden.

4.3 β -FeFA und γ -FeFA

Bereits Malard beschreibt die Existenz zweier unterschiedlicher Pulverpattern für wasserfreie Eisenformiate, die bei der Dehydratation von FeFD beobachtet werden. Die neben α -FeFA unter milden solvothermalen Bedingungen synthetisierten beiden weiteren Eisenformiatmodifikationen β - und γ -FeFA zeigen allerdings nicht die von Malard beobachteten Pulverröntgenpattern [14]. Sie haben eine miteinander verwandte Struktur. Sie bilden keine Hohlräume oder Käfige, in denen Lösungsmittel enthalten ist. Es handelt sich um geschlossene Strukturen. Die orthorhombische (β -FeFA) und die monokline Form (γ -FeFA) unterscheiden sich nur geringfügig in ihrem Aufbau. Es handelt sich aber tatsächlich um zwei verschiedene Modifikationen, die beide anhand des Pulverpatterns sehr gut voneinander unterschieden werden können (Abb. 4.23).

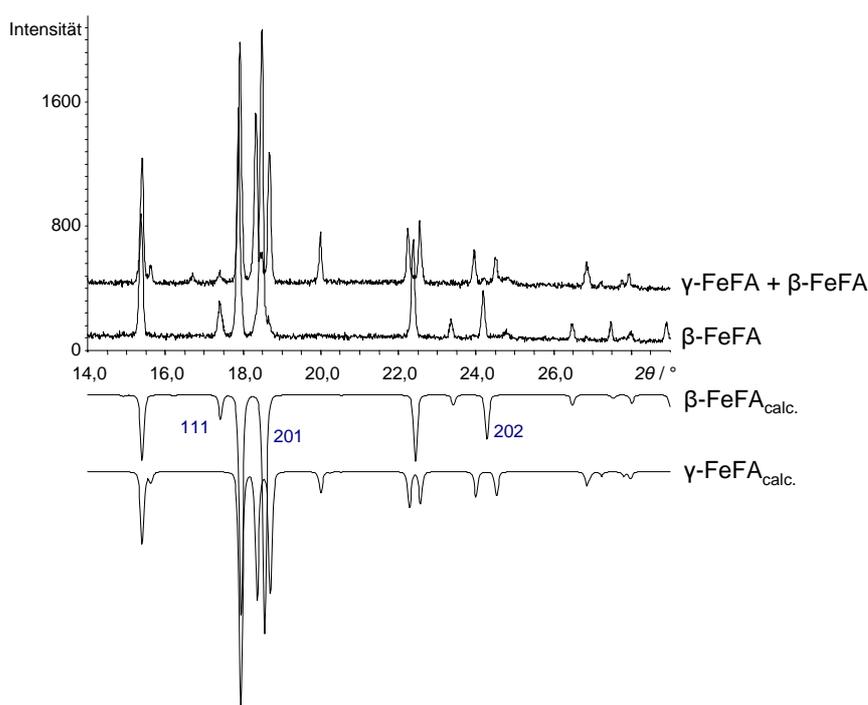


Abbildung 4.23: Pulverröntgendaten von β - und γ -FeFA belegen die Existenz zweier unterschiedlicher Phasen. Zum Vergleich sind die berechneten Pattern ebenfalls angegeben.

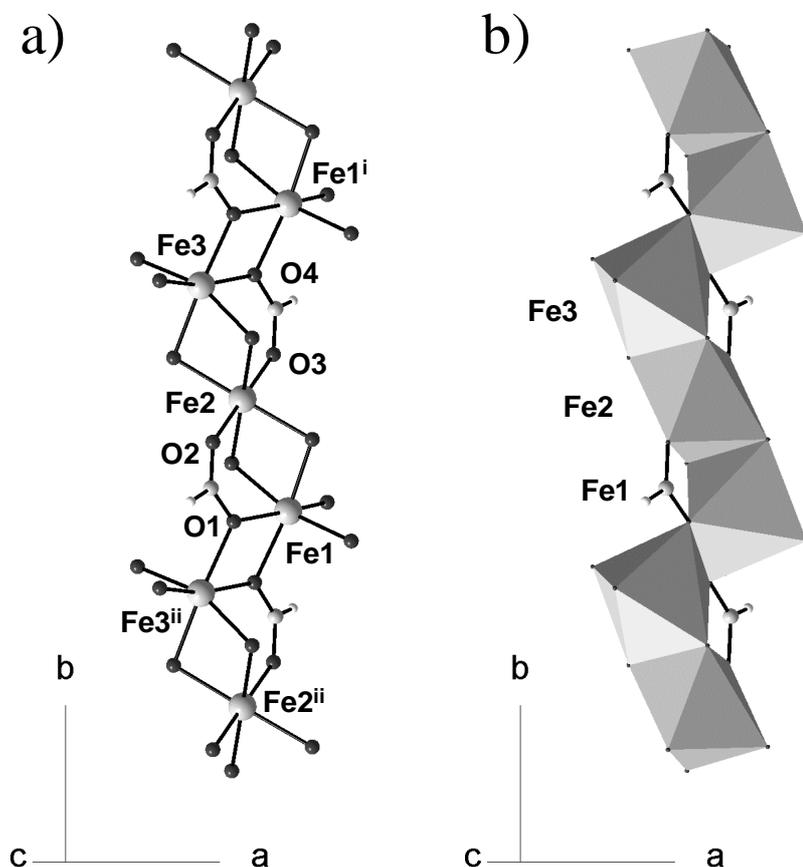
4.3.1 β -FeFA – β -Fe(OOCH)₂

Abbildung 4.24: μ_2 -sauerstoffverbrückte Kette im β -FeFA. Symmetriecode: (i) x , $-1+y$, z , (ii) x , $1+y$, z .

Das bei langsamer Abkühlung gebildete β -FeFA kristallisiert in der orthorhombischen Raumgruppe $Pna2_1$ (Nr. 33) mit den Gitterparametern $a = 12,6974(10)$, $b = 8,2002(6)$ und $c = 11,4872(9)$ Å und $Z = 12$. Die asymmetrische Einheit enthält drei Formeleinheiten.

Entlang der **b**-Achse ziehen sich Ketten von nahezu oktaedrisch koordinierten Eisenatomen (Fe(1) \cdots Fe(2) \cdots Fe(3) \cdots Fe(1ⁱ)), die direkt über Sauerstoffatome miteinander verbrückt sind (Abb. 4.24). Jedes Eisenzentrum ist mit dem benachbarten über zwei Formiatsauerstoffatome direkt verbrückt. An jedem Eisenatom sind somit

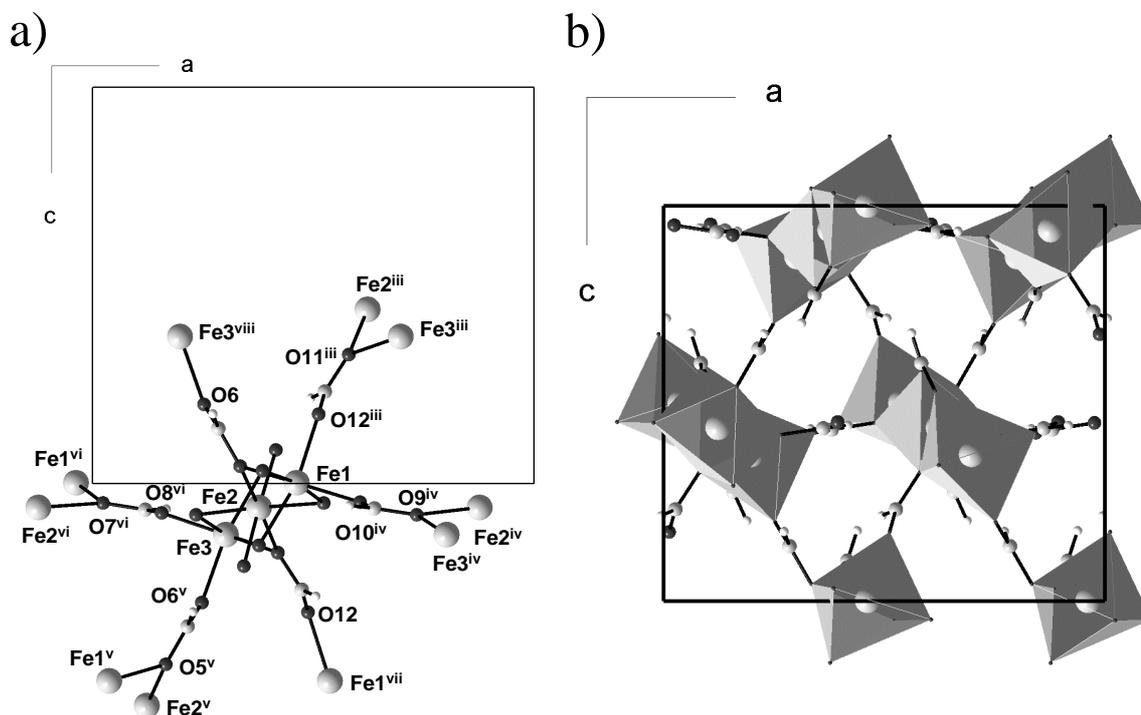


Abbildung 4.25: a) Verknüpfung der μ_2 -sauerstoffverbrückten Kette im β -FeFA in [100]-, [101]- und $[10\bar{1}]$ -Richtung führen zur dreidimensionalen Vernetzung der μ_2 -sauerstoffverbrückten Ketten. b) Projektion von β -FeFA entlang der **b**-Achse in Polyederdarstellung. Symmetriecode: (iii) $1-x, 1-y, -\frac{1}{2}+z$; (iv) $\frac{1}{2}+x, \frac{3}{2}-y, z$; (v) $\frac{1}{2}-x, -\frac{1}{2}+y, \frac{1}{2}+z$; (vi) $-\frac{1}{2}+x, \frac{1}{2}-y, z$; (vii) $1-x, 1-y, \frac{1}{2}+z$; (viii) $\frac{1}{2}-x, \frac{1}{2}+y, -\frac{1}{2}+z$.

zwei weitere Koordinationsstellen frei. Dort koordinieren zwei nicht verbrückende Sauerstoffatome. Am Fe(2) sind diese zusätzlichen Koordinationsstellen *trans* zueinander. Die Sauerstoffatome, die diese Koordinationsstellen besetzen (O(2) und O(3)), gehören zu Formiatgruppen, deren zweites Sauerstoffatom das in der Kette in beiden Richtungen jeweils benachbarte und das in der Kette darauf folgende Eisenatom miteinander verbrückt (Fe(1)-O(1)-Fe(3ⁱⁱ) bzw. Fe(3)-O(4)-Fe(1ⁱ)). Das Formiat verbrückt die in der Kette benachbarten Eisenionen in *syn,syn*-Stellung. Die Verbrückung zum übernächsten Nachbarn erfolgt in *syn,anti*-Stellung. Die Formiaten O(1)-C(1)H(1)-O(2) und O(3)-C(2)H(2)-O(4) verbrücken folglich nur in-

nerhalb der Kette.

Die zwei nicht direkt zu anderen Eisenatomen verbrückenden Koordinationsstellen der beiden anderen Eisenpositionen, Fe(1) und Fe(3), stehen *cis* zueinander. Die Formiatgruppen, die mit ihren Sauerstoffatomen hier koordinieren, verbrücken die beschriebenen Ketten untereinander (Abb. 4.25). Die Formiatgruppen, zu denen die Sauerstoffatome O(10^{iv}) an Fe(1) und O(8^{vi}) an Fe(3) gehören, verbrücken in [100]-Richtung. Ihr zweites Sauerstoffatom bildet in den benachbarten Ketten die μ_2 -Sauerstoffbrücke Fe(2^{iv})-O(9^{iv})-Fe(3^{iv}) bzw. Fe(1^{vi})-O(7^{vi})-Fe(2^{vi}). O(12ⁱⁱⁱ) an Fe(1) und O(6^v) an Fe(3) verbrücken über die Formiate zu den Ketten in [10 $\bar{1}$]- bzw. [$\bar{1}$ 01]-Richtung. Das zweite Sauerstoffatom der jeweiligen Formiatgruppe ist wieder Teil einer μ_2 -Sauerstoffbrücke (Fe(2ⁱⁱⁱ)-O(11ⁱⁱⁱ)-Fe(3ⁱⁱⁱ) bzw. Fe(1^v)-O(5^v)-Fe(2^v)).

Die Formiatbrücken zwischen den Ketten in [101]- und [$\bar{1}$ 0 $\bar{1}$]-Richtung werden durch symmetrieäquivalente, bereits beschriebener Formiatgruppen gestellt. Sie gehen von μ_2 -verbrückenden Sauerstoffatomen der beobachteten Kette aus (O(5)-C(3)H(3)-O(6) und O(11)-C(6)H(6)-O(12)).

Durch die μ_2 -Sauerstoffbrücken sind die Koordinationspolyeder innerhalb der Kette miteinander kantenverknüpft (Abb. 4.24b). Am Fe(2) werden dazu die gegenüberliegenden Kanten genutzt, bei Fe(1) und Fe(3) handelt es sich um Kanten, die senkrecht zueinander stehen. Auf diese Weise entsteht eine Treppe aus Eisentrimeren. Die Eisenatome eines Trimeres sind miteinander innerhalb einer Ebene verknüpft, zur nächsten „Stufe“ ist die Verknüpfung senkrecht zu dieser Ebene.

Die Eisen-Sauerstoff-Bindungslängen der nicht verbrückenden Sauerstoffatome liegen mit einem durchschnittlichen Wert von 2,09 Å zwischen 2,067(2) und 2,104(3) Å. Die Abstände der Eisenatome zu den zweifach koordinierenden Sauerstoffatomen liegen mit durchschnittlich 2,15 Å erwartungsgemäß höher. Die Werte variieren zwischen 2,113(2) und 2,187(2) Å (Tab. 4.11). Ähnliche Werte werden auch in α -FeFA vorgefunden. An jedem Eisenatom ist ein *trans* zueinander stehendes Paar von Eisen-Sauerstoff-Bindungen zu kleineren Längen gestaucht. Wie in Abb. 4.22 dargestellt führt für Fe²⁺ eine gestauchte *Jahn-Teller*-Verzerrung zum energiegunstigsten Zustand.

Der Koordinationspolyeder von Fe(2) ist der symmetrischste der drei unterschiedlichen Eisenpositionen (Tab. 4.11). Die Paare der Sauerstoffatome in *trans*-Stellung

4 Ergebnisse der Metall(II)formiate

Bindungslängen [Å]		Bindungswinkel [°]	
Fe(1)–O(1)	2,132(3)	O(1)–Fe(1)–O(12 ⁱⁱⁱ)	166,8(1)
Fe(1)–O(4 ⁱⁱ)	2,165(3)	O(4 ⁱⁱ)–Fe(1)–O(7)	171,7(1)
Fe(1)–O(5)	2,124(2)]	O(5)–Fe(1)–O(10 ^{iv})	165,6(1)
Fe(1)–O(7)	2,148(2)	O(1)–Fe(1)–O(4 ⁱⁱ)	78,2(1)
Fe(1)–O(10 ^{iv})	2,067(2)]	O(5)–Fe(1)–O(7)	78,6(1)
Fe(1)–O(12 ⁱⁱⁱ)	2,101(3)	O(2)–Fe(2)–O(3)	178,1(1)
Fe(2)–O(2)	2,099(3)]	O(5)–Fe(2)–O(11)	176,2(1)
Fe(2)–O(3)	2,104(3)]	O(7)–Fe(2)–O(9)	177,4(1)
Fe(2)–O(5)	2,156(2)	O(5)–Fe(2)–O(9)	104,6(1)
Fe(2)–O(7)	2,153(2)	O(7)–Fe(2)–O(11)	101,4(1)
Fe(2)–O(9)	2,132(2)	O(5)–Fe(2)–O(7)	77,8(1)
Fe(2)–O(11)	2,161(3)	O(9)–Fe(2)–O(11)	76,2(1)
Fe(3)–O(1 ⁱ)	2,156(2)	O(1 ⁱ)–Fe(3)–O(9)	172,8(1)
Fe(3)–O(4)	2,149(3)	O(4)–Fe(3)–O(6 ^v)	164,9(1)
Fe(3)–O(6 ^v)	2,093(3)	O(8 ^{vi})–Fe(3)–O(11)	158,3(1)
Fe(3)–O(8 ⁱ)	2,075(2)]	O(1 ⁱ)–Fe(3)–O(4)	78,0(1)
Fe(3)–O(9)	2,187(2)	O(9)–Fe(3)–O(11)	76,1(1)
Fe(3)–O(11)	2,113(2)]		

Tabelle 4.11: Bindungslängen und -winkel in β -FeFA. Die *trans* zueinander stehenden Paare gestauchter Bindungslängen sind markiert.

Abstände [Å]		Abstände [Å]	
Fe(1) ... Fe(2)	3,2592(7)	Fe(1) ... Fe(2 ⁱⁱⁱ)	6,1702(8)
Fe(2) ... Fe(3)	3,2722(7)	Fe(1) ... Fe(3 ⁱⁱⁱ)	5,1920(7)
Fe(3) ... Fe(1 ⁱ)	3,3399(6)	Fe(1) ... Fe(2 ^{iv})	5,4396(7)
Fe(2) ... Fe(1 ⁱ)	5,3697(8)	Fe(1) ... Fe(3 ^{iv})	6,2002(7)
Fe(2) ... Fe(3 ⁱⁱ)	5,3158(7)	Fe(3) ... Fe(1 ^v)	5,7399(7)
		Fe(3) ... Fe(2 ^v)	5,5572(9)
		Fe(3) ... Fe(1 ^{vi})	6,0749(7)
		Fe(3) ... Fe(2 ^{vi})	5,5471(7)

Tabelle 4.12: Eisen-Eisen-Abstände in β -FeFA in (Å).

spannen alle drei mit dem Zentralatom einen Winkel von nahezu 180° auf ($176,2(1)$ - $178,0(1)^\circ$). Die Winkel zwischen den Sauerstoffatomen, die zueinander in *cis*-Stellung stehen und zu den gleichen Eisenatomen verbrücken, sind deutlich gestaucht, sie liegen bei $77,8(1)$ bzw. $76,2(1)^\circ$.

Die Koordinationspolyeder der anderen beiden Eisenatome, Fe(1) und Fe(3), sind in Richtung der Kette verzerrt, d.h. sie sind von den *cis*-ständigen nicht in der Kette verbrückenden Koordinationsstellen weg gebogen. Auch bei ihnen sind die Winkel zwischen den Sauerstoffatomen, die zum gleichen Eisenatom hin verbrücken, zu Winkeln unterhalb von 80° gestaucht. Die Abstände in der Kette zwischen den direkt benachbarten Eisenatomen betragen zwischen $3,2592(7)$ und $3,3399(6)$ Å. Für magnetische Untersuchungen müsste ebenso ein Austausch der Fe(2)-Position zu den übernächsten Nachbarn innerhalb der Kette berücksichtigt werden, da hier eine *syn,anti*-Formiatverbrückung vorliegt. Die Abstände sind mit $5,3158(7)$ und $5,3697(8)$ Å bereits länger als der kürzeste Eisen-Eisen-Abstand zwischen den Ketten, der bei $5,1920(7)$ Å liegt. Die übrigen Abstände zwischen formiatverbrückten Eisenatomen verschiedener Ketten liegen allerdings bei Werten zwischen $5,4396(7)$ und $6,2002(7)$ Å (Tab. 4.12).

4.3.2 γ -FeFA – γ -Fe(OOCH)₂

Die monokline Form des wasserfreien Eisen(II)formiats entsteht bei schneller Abkühlung der Reaktionsmischung. Sie liegt in der Raumgruppe $P2_1/c$ (Nr. 14) vor. Das Volumen der Zelle hat mit den Gitterparameter $a = 12,9936(19)$, $b = 8,2047(12)$, $c = 12,6966(18)$ Å, $\beta = 118,005(2)^\circ$ und $Z = 12$ die gleiche Größe wie die orthorhombische Zelle. Es gelang nicht, dieses Formiat phasenrein darzustellen. Wie in Abb. 4.23 zu sehen, sind neben den Reflexen des γ -FeFAs auch die (111)-, (201)- und (202)-Reflexe des β -FeFAs präsent.

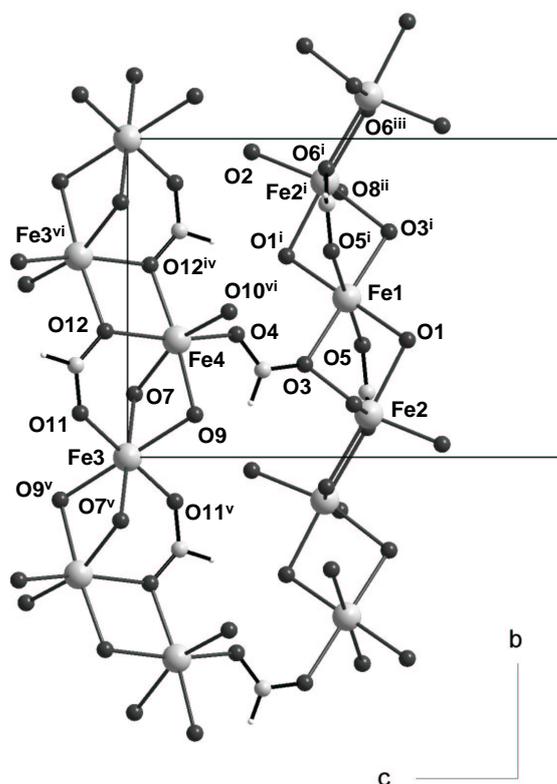


Abbildung 4.26: In γ -FeFA existieren zwei unterschiedliche μ_2 -sauerstoffverbrückte Eisenketten. Symmetriecode: (i) $1 - x, 2 - y, -z$; (ii) $x, \frac{3}{2} - y, \frac{1}{2} + z$; (iii) $1 - x, 1 - y, -z$; (iv) $-x, 2 - y, -1 - z$; (v) $-x, 1 - y, -1 - z$; (vi) $-x, \frac{1}{2} + y, -\frac{1}{2} - z$.

Wie beim β -FeFA ziehen sich die Ketten der direkt über Sauerstoffatome verbrückten Eisenatome entlang der **b**-Achse. Während in der orthorhombischen Phase kristallographisch gesehen nur eine Kette existiert, die mit drei unterschiedlichen Eisenatomen beschrieben wird, enthält die monokline Phase zwei kristallographisch verschiedene Ketten (Abb. 4.26).

Das Aufbauprinzip beider Ketten im monoklinen Fall entspricht dem der Kette im orthorhombischen Kristall. Die dem Fe(2)-Atom der orthorhombischen Phase entsprechenden Eisenatome sind Fe(1) bzw. Fe(3). Sie sitzen auf einem Inversionszentrum (Wyckoff-Lagen $2b$ und $2a$), das die jeweils benachbarten Eisenatome ineinander überführt. In jeder Kette gibt es somit nur zwei unterschiedliche Eisenpositionen, insgesamt enthält die asymmetrische Einheit vier Eisenatome (zwei auf speziellen Lagen) und sechs Formiatgruppen.

Die Inversionszentren sind in der orthorhombischen Struktur zwar nicht enthalten, die Koordinationssphäre am Fe(2) weist aber mit Winkeln von nahezu 180° zwischen den *trans*-Positionen und deren Bindungslängen in ähnlichen Größenordnungen fast Inversionssymmetrie auf. Die Koordinationspolyeder sind wie auch bei der orthorhombischen Phase über ihre Kanten miteinander verknüpft. In der Mitte der Kanten, über die die Koordinationspolyeder der Eisenatome miteinander verbunden sind, die sich nicht auf einem Inversionszentrum befinden (Fe(2) bzw. Fe(4)), liegt ebenfalls ein Inversionszentrum. Die Bindungslängen unterscheiden sich zu denen im orthorhombischen Fall nur gering, die Verknüpfung ist die gleiche. Die Stauung der Bindungslängen von jeweils einem *trans* zueinander stehenden Paar von Ligandatomen fällt im γ -FeFA nicht so deutlich aus wie im β -FeFA, sie ist aber zu erkennen. Die Winkel, die zwei Sauerstoffatome einer doppelten μ_2 -Sauerstoffbrücke mit dem Zentralatom einschließen, sind erheblich kleiner als 90° , die Winkel in der gleichen Ebene an den Eisenatomen mit Inversionssymmetrie sind folglich aufgeweitet. Die Koordinationspolyeder an den anderen Eisenpositionen Fe(2) und Fe(4) sind stärker verzerrt (Tab. 4.13).

4 Ergebnisse der Metall(II)formiate

Bindungslängen [Å]		Bindungswinkel [°]	
Fe(1)–O(1)	2,129(3) \supset	O(1)–Fe(1)–O(3 ⁱ)	101,8(1)
Fe(1)–O(3)	2,161(3)	O(1)–Fe(1)–O(3)	78,2(1)
Fe(1)–O(5)	2,124(3)	O(1)–Fe(2)–O(6 ⁱⁱ)	172,3(1)
Fe(2)–O(1)	2,157(3)	O(2 ⁱⁱⁱ)–Fe(2)–O(3)	164,5(1)
Fe(2)–O(2 ^{vii})	2,056(3) \lceil	O(6)–Fe(2)–O(8 ^{vii})	168,4(1)
Fe(2)–O(3)	2,115(3) \lceil	O(1)–Fe(2)–O(3)	78,6(1)
Fe(2)–O(6)	2,147(3)	O(6)–Fe(2)–O(6 ⁱⁱ)	78,1(1)
Fe(2)–O(6 ⁱⁱⁱ)	2,168(3)	O(7)–Fe(3)–O(9 ^v)	104,2(1)
Fe(2)–O(8 ⁱⁱ)	2,105(3)	O(7)–Fe(3)–O(9)	75,8(1)
Fe(3)–O(7)	2,155(3)	O(4)–Fe(4)–O(12)	164,1(1)
Fe(3)–O(9)	2,153(3)	O(7)–Fe(4)–O(10 ^{iv})	159,4(1)
Fe(3)–O(11)	2,088(3) \supset	O(9)–Fe(4)–O(12 ^{vi})	171,7(1)
Fe(4)–O(4)	2,090(3)	O(7)–Fe(4)–O(9)	75,9(1)
Fe(4)–O(7)	2,128(3) \lceil	O(12)–Fe(4)–O(12 ^{vi})	77,9(1)
Fe(4)–O(9)	2,172(3)		
Fe(4)–O(10 ^{vi})	2,082(3) \lceil		
Fe(4)–O(12)	2,139(3)		
Fe(4)–O(12 ^{iv})	2,153(3)		

Tabelle 4.13: Bindungslängen und -winkel in γ -FeFA. Die *trans* zueinander stehenden Paare gestauchter Bindungslängen sind markiert. Fe(1) und Fe(3) liegen auf einem Inversionszentrum. Symmetriecode: (vii) $1 - x, -\frac{1}{2} + y, \frac{1}{2} - z$; (viii) $x, 1 + y, z$.

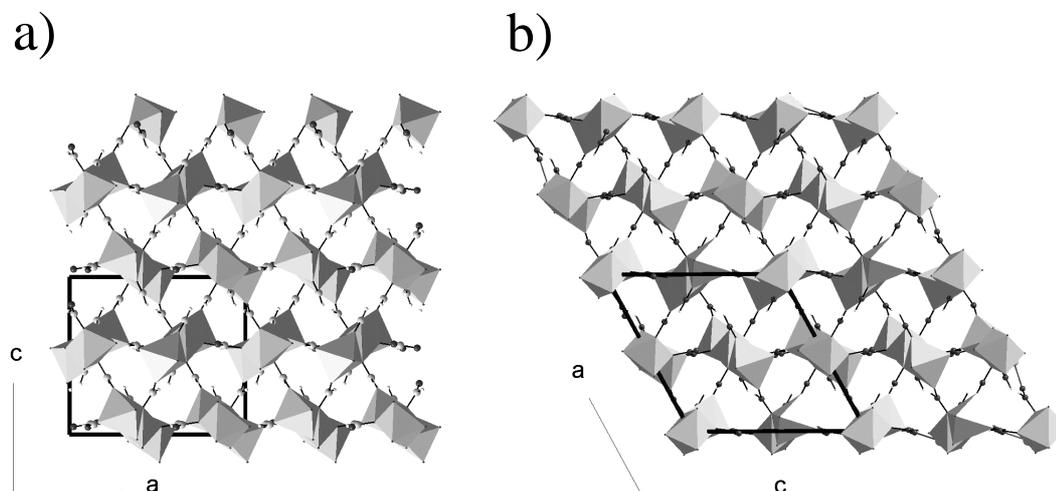
4.3.3 Vergleich von β -FeFA und γ -FeFA

Abbildung 4.27: Die Projektion von β -FeFA (a) und γ -FeFA (b) entlang der **b**-Achse zeigt, wie ähnlich sich die beiden Modifikationen sind.

Der sehr ähnliche Aufbau (Abb. 4.27) und die nicht sehr unterschiedlichen Synthebedingungen legen die Annahme nahe, die beiden Modifikationen β - und γ -FeFA sollten ineinander überführbar sein. Mit den ausgeführten Experimenten ist es bisher allerdings nicht gelungen, die beiden Formiate ineinander umzuwandeln. Die Tatsache, dass γ -FeFA bei Experimenten entsteht, in denen der Autoklav abgeschreckt wird, lässt die Vermutung aufkommen, es handle sich dabei um die energiereichere Modifikation (Ostwaldsche Stufenregel). Bei Pulverröntgenheizaufnahmen des β -FeFAs ist es allerdings nicht möglich, Reflexe der γ -Modifikation nachzuweisen. Bis zur Zersetzung steigt nur das Volumen der Zelle, eine Phasenumwandlung deutet sich nicht an. Beide Modifikationen zeigen in der STA eine exotherme Reaktion zum Fe_2O_3 in einem Temperaturbereich von 200 bis 270°C. Der Masseverlust von 44,9% (β -FeFA) bzw. 44,4% (γ -FeFA) stimmt mit dem theoretischen Wert von 45,2% gut überein.

Die IR-Spektren der beiden Formiate unterscheiden sich nur wenig (Tab. 4.14). Aufgrund ihrer kristallographischen Ähnlichkeit verwundert das nicht. Die Schwin-

4 Ergebnisse der Metall(II)formiate

Schwingung [100]	β -FeFA	γ -FeFA
Kombinationsschwingungen	2976 m	2921 m
ν_1 , CH-Streck	2910 m, 2892 m, 2876 m, 2862 m	2894 m, 2875 m, 2864 m
Kombinationsschwingungen	2768 w, 2753 w, 2702 w, 2677 w, 2641 w	2703 vw
ν_4 , OCO-Streck, asym	1659 s, 1645 s, 1634 s, 1621 s, 1599 s, 1573 s	1646 sh, 1630 s, 1603 s, 1577 sh
ν_5, ν_2 ; OCO-Deform. asym., OCO-Streck, sym	1395 w, 1386 s, 1360 s, 1351 sh, 1319 s	1395 sh, 1386 s, 1360 s, 1353 sh, 1319 s
ν_6 , out-of-plane Deform.	1073 w	1083 w
ν_3 , OCO-Deform., sym	800 s, 770 s	800 s, 770 s

Tabelle 4.14: Wellenzahlen (cm^{-1}) der IR-Absorptionsbanden von festem β - und γ -FeFA, s stark, m mittel, w schwach, sh Schulter, vw sehr schwach.

gungen stammen alle von Formiatgruppen, die eine gleiche Nahordnung besitzen und alle auf allgemeinen Lagen liegen. Die Existenz sechs verschiedener Formiatgruppen in den Strukturen, die sehr unterschiedlich an die Eisenatome koordinieren, erklärt die Beobachtung von bis zu sechs Banden für einzelne Schwingungen.

4.4 β -ZnFA – β -Zn(OOCH)₂

Arii und Kishi veröffentlichen 1999 das Pulverpattern des bei der Dehydratation von ZnFD synthetisierten wasserfreien Zinkformiats [60]. Dieses Pulverpattern entspricht dem bei milden solvothermalen Bedingungen kristallisierenden β -ZnFA. Es kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe $P2_1$ (Nr. 4) mit den Gitterparametern $a = 7,6418(11)$, $b = 13,6087(16)$ und $c = 12,5559(19)$ Å, $\beta = 101,43(1)^\circ$ und $Z = 12$ (Tab. 7.17). Ähnlich wie β - und γ -FeFA besteht auch β -ZnFA aus Ketten von Metallzentren, die innerhalb der Ketten direkt über Sauerstoffatome miteinander verbrückt sind und die untereinander über Formiatgruppen in Kontakt stehen. Wie in der γ -Modifikation des Eisenformiats existieren auch in β -ZnFA zwei kristallographisch unterschiedliche Ketten (Abb. 4.28). Zeigen die beiden Ketten im γ -FeFA jedoch ähnlichen Aufbau, so dass sie fast mit der einzigen Kette im β -FeFA übereinstimmen, so unterscheiden sich die beiden Ketten im Zinkformiat stark voneinander. Beide Ketten verlaufen entlang der **a**-Achse, senkrecht zu den 2_1 -Schraubenachsen, die sich entlang der **b**-Richtung erstrecken. Dieses Symmetrieelement ist für die einzelne Kette nicht von Belang, es vermittelt nur zwischen symmetrieäquivalenten Ketten. Alle Atome sitzen auf der in dieser Raumgruppe einzigen Möglichkeit der allgemeinen Lage.

Die erste Kette, die von der *ab*-Ebene durchdrungen wird, setzt sich aus den Metallzentren Zn(1), Zn(2) und Zn(3), ihren Äquivalenten bezüglich Translationssymmetrie in **a**-Richtung und den zugehörigen Formiatgruppen zusammen. Sie zeigt eine sehr ungewöhnliche Art der Koordination. Alle Zinkatome sind verzerrt oktaedrisch von Sauerstoffatomen umgeben. Die Koordinationspolyeder des Zinks berühren sich in dieser Kette entweder über eine Ecke (Zn(1) und Zn(3ⁱⁱ)), über eine Kante (Zn(1) und Zn(2)) oder über eine Fläche (Zn(2) und Zn(3)) (Abb. 4.29). Zwischen zwei Zinkzentren in der Kette existieren somit ein, zwei oder drei μ_2 -Sauerstoffbrücken. Jeweils eine davon wird durch ein Sauerstoffatom bewirkt, das zu anderen Ketten verbrückt und dort nur einfach koordiniert. Die anderen (null bis zwei) verbrückenden Sauerstoffatome werden durch Formiatbrücken bereit gestellt, die mit dem zweiten Sauerstoffatom an ein anderes Zinkatom in der gleichen Kette koordinieren. Auf diese Weise werden die eckenverknüpften Oktaeder zusätzlich über zwei Formiatgruppen verbrückt, die kantenverknüpften über eine. Die Koordinationspolyeder der Atome Zn(2) und Zn(3) sind miteinander nur über die drei

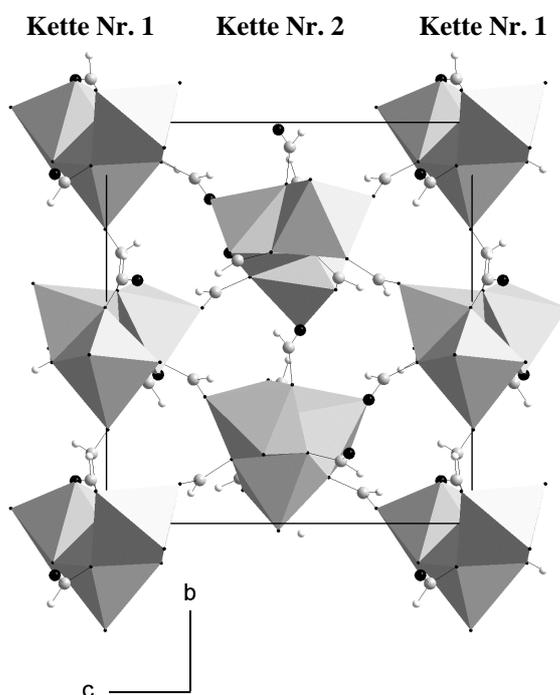


Abbildung 4.28: Projektion der Struktur von β -ZnFA in \mathbf{a} -Richtung in Polyederdarstellung. Die Ketten Nr. 1 werden von der ab -Ebene durchdrungen. Die Ketten Nr. 2 liegen in der Mitte der Elementarzelle. Jeweils in \mathbf{b} -Richtung sind symmetrieäquivalente Ketten über Formiatgruppen miteinander verbunden.

μ_2 -Sauerstoffatomen flächenverknüpft.

An jedem Zinkatom koordiniert mit einem nichtverbrückenden Sauerstoffatom eine Formiatgruppe, die zu weiteren Ketten verbrückt (Abb. 4.30). In der benachbarten Kette stellt die Formiatgruppe ein zwischen zwei Zinkatomen μ_2 -verbrückendes Sauerstoffatom. An Zn(2), das von fünf doppelt koordinierenden Sauerstoffatomen umgeben ist, koordiniert als sechster Ligand mit O(10^{iv}) die zwischen den Ketten Nr. 1 und Nr. 2 verbrückende Formiatgruppe O(10^{iv})-C(5^{iv})H(5^{iv})-O(9^{iv}). Zn(3), das von vier μ_2 -Sauerstoffatomen koordiniert wird, ist zusätzlich zu der aus der Ket-

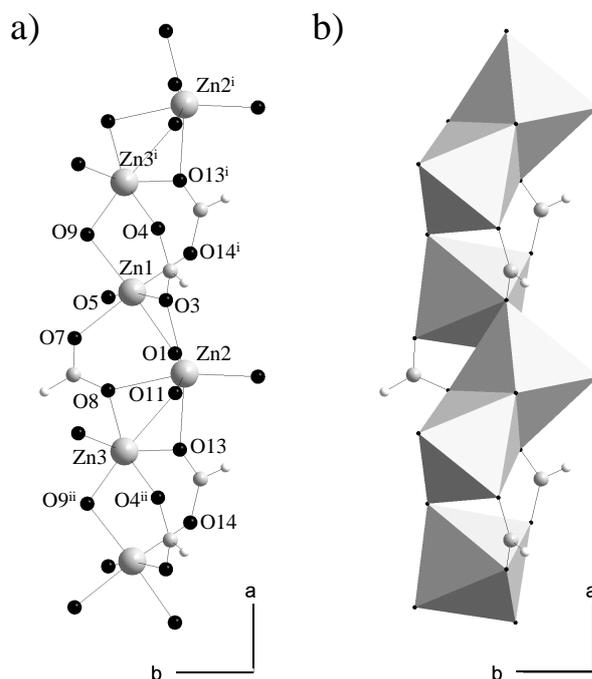


Abbildung 4.29: In der Kette Nr. 1 des β -ZnFAs sind die Zinkatome über Sauerstoff- und Formiatbrücken verknüpft (a), die Koordinationspolyeder des Zinks sind ecken-, kanten- und flächenverknüpft (b). Symmetriecode: (i) $1 + x, y, z$; (ii) $-1 + x, y, z$.

te Nr. 1 zur Kette Nr. 2 verbrückenden Formiatgruppe O(24)-C(12)H(12)-O(23) in *cis*-Stellung zu O(24) mit O(4) eine weitere Formiatgruppe koordiniert, die mit ihrem zweiten Sauerstoffatom O(3) zwischen Zn(1) und Zn(2) der selben Kette verbrückt. Zn(1) ist *meridional* von drei Sauerstoffatomen umgeben, die keine μ_2 -Sauerstoffbrücken bilden. In *trans*-Stellung zueinander stehen die Sauerstoffatome O(14ⁱ) und O(7). O(14ⁱ) gehört zu der Formiatgruppe, deren Sauerstoffatom O(13ⁱ) an die in **a**-Richtung folgenden Zn(3ⁱ) und Zn(2ⁱ) koordiniert. Die Formiatgruppe O(7)-C(4)H(4)-O(8) verbrückt über das Sauerstoffatom O(8) entgegengesetzt der **a**-Richtung Zn(2) und Zn(3) miteinander. Über das dritte einfach koordinierende Sauerstoffatom O(10^{iv}) und der zugehörigen Formiatgruppe stehen die in **b**-Richtung benachbarten symmetrieäquivalenten Ketten Nr. 1 in Kontakt. Die Zinkatome Zn(4), Zn(5) und Zn(6) bilden die zweite Kette (Abb. 4.31). Diese

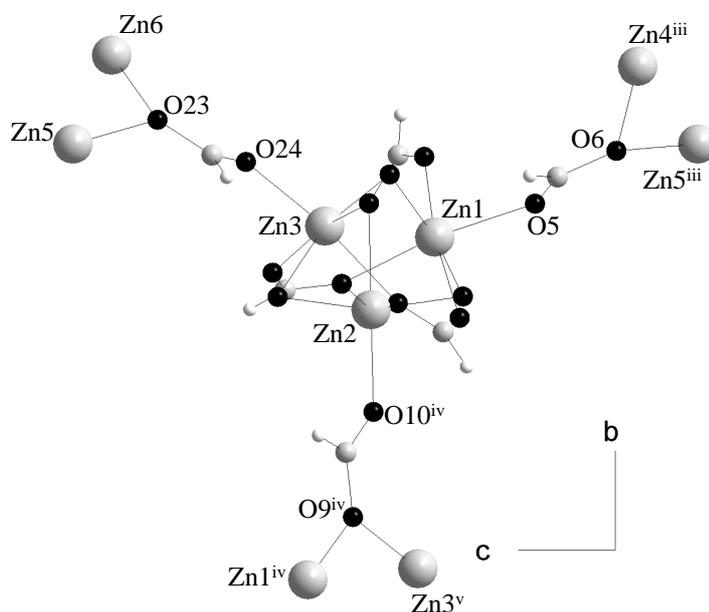


Abbildung 4.30: Die Projektion der Kette Nr. 1 von β -ZnFA entlang **a** zeigt die Verknüpfung zu den benachbarten Ketten. Symmetriecode: (iii) $x, y, -1 + z$; (iv) $1 - x, -\frac{1}{2} + y, -z$; (v) $-x, -\frac{1}{2} + y, -z$.

weist bekannte Strukturelemente auf. Die Metallzentren sind, wie in allen bisher beschriebenen Strukturen jeweils zweifach über μ_2 -Sauerstoffbrücken verbrückt. In Richtung der **a**-Achse handelt es sich um eine Helix aus den drei Zinkatomen. Jeweils *cis* zueinander stehen die nicht in der Kette μ_2 -verbrückenden Sauerstoffatome. Eines der nicht verbrückenden Sauerstoffatome gehört zu einer Formiatgruppe, deren zweites Sauerstoffatom eine der in der Kette in **a**-Richtung folgenden beiden μ_2 -Sauerstoffbrücken darstellt. Das jeweils zweite Sauerstoffatom, das nicht zu benachbarten Zinkatomen verbrückt, führt über die Formiatgruppe und deren zweites Sauerstoffatom zur Verknüpfung der Ketten untereinander. In der benachbarten Kette verbrückt es zwei Zinkatome untereinander. So gehört z.B. O(18^{vi}) an Zn(5) zu der Formiatgruppe, die die symmetrieäquivalenten Ketten Nr. 2 in **b**-Richtung miteinander verbindet.

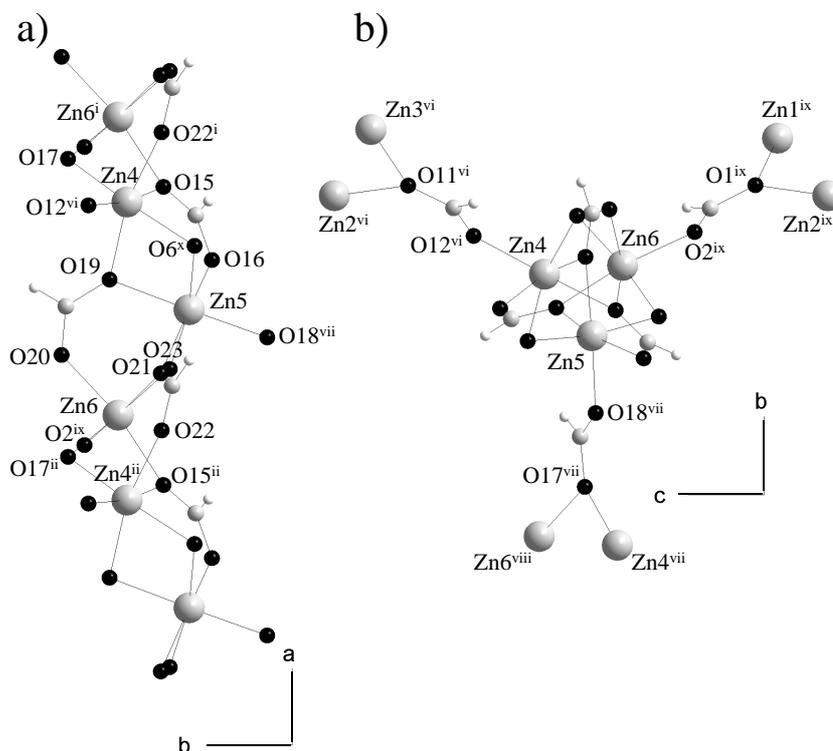


Abbildung 4.31: β -ZnFA, Kette 2, Blick auf die Kette in c -Richtung (a) und entlang der Kette in a -Richtung (b). Symmetriecode: (vi) $1 - x, \frac{1}{2} + y, 1 - z$; (vii) $1 - x, -\frac{1}{2} + y, 1 - z$; (viii) $-x, -\frac{1}{2} + y, 1 - z$; (ix) $-x, \frac{1}{2} + y, -z$, (x) $x, y, 1 + z$.

Die Kette Nr. 2 weist der Verknüpfung nach nahezu 3_1 -Symmetrie auf. Jeweils *cis* zueinander stehen die nicht verbrückenden Sauerstoffatome an den Metallzentren (am Zn(6) z.B. O(20) und O(2^{ix})). Das in a -Richtung höhere Sauerstoffatom, O(20) an Zn(6), bildet über die Formiatgruppe die Brücke innerhalb der Kette. Das tiefer koordinierende Sauerstoffatom verbrückt über die Formiate zu anderen Ketten.

Im β -ZnFA existieren zwölf unterschiedliche Formiatgruppen. Sie sind alle in gleicher Weise an die Metallzentren koordiniert. Jeweils ein Sauerstoffatom verbrückt zwischen zwei Zinkatomen, das andere koordiniert nur an ein Zinkion. Jeweils drei der Formiatgruppen verbrücken nur innerhalb einer der beiden Kette. Die übrigen sechs koordinieren an Zinkatome aus zwei verschiedenen Ketten.

Die Bindungslängen der einfach koordinierenden Sauerstoffatome liegen mit einem

Bindungslängen [Å]		Bindungslängen [Å]	
Zn(1)–O(14 ⁱ)	2,061(8)	Zn(4)–O(12 ^{vi})	2,060(7)
Zn(1)–O(1)	2,085(7)	Zn(4)–O(22 ⁱ)	2,100(7)
Zn(1)–O(5)	2,097(7)	Zn(4)–O(19)	2,100(7)
Zn(1)–O(7)	2,099(8)	Zn(4)–O(17)	2,105(7)
Zn(1)–O(9)	2,110(7)	Zn(4)–O(6 ^x)	2,110(7)
Zn(1)–O(3)	2,139(7)	Zn(4)–O(15)	2,127(7)
Zn(2)–O(10 ^{iv})	2,031(8)	Zn(5)–O(18 ^{vii})	2,062(7)
Zn(2)–O(1)	2,055(7)	Zn(5)–O(6 ^x)	2,077(7)
Zn(2)–O(11)	2,072(7)	Zn(5)–O(16)	2,081(7)
Zn(2)–O(13)	2,118(7)	Zn(5)–O(23)	2,100(6)
Zn(2)–O(3)	2,119(7)	Zn(5)–O(19)	2,118(7)
Zn(2)–O(8)	2,169(7)	Zn(5)–O(21)	2,139(7)
Zn(3)–O(24)	2,019(7)	Zn(6)–O(2 ^{ix})	2,021(7)
Zn(3)–O(9 ⁱⁱ)	2,046(7)	Zn(6)–O(20)	2,065(8)
Zn(3)–O(4 ⁱⁱ)	2,055(8)	Zn(6)–O(23)	2,079(7)
Zn(3)–O(13)	2,128(7)	Zn(6)–O(21)	2,101(7)
Zn(3)–O(8)	2,144(7)	Zn(6)–O(17 ⁱⁱ)	2,129(7)
Zn(3)–O(11)	2,236(7)	Zn(6)–O(15 ⁱⁱ)	2,153(7)

Tabelle 4.15: Zn–O-Bindungslängen in β -ZnFA (Å).

Durchschnitt von 2,06 Å unter dem mittleren Abstand, der zwischen den doppelt koordinierenden Sauerstoffatome und den Metallatomen besteht (2,11 Å). Einzelne Bindungslängen weichen allerdings stark von dieser einfachen Betrachtung ab. So ist der Abstand des verbrückenden Sauerstoffatoms O(9ⁱⁱ) zu Zn(3) mit 2,046(7) Å kleiner als der Durchschnitt der Bindungslängen der einfach koordinierenden Sauerstoffatome. Die Bindungslängen in der ersten Kette weichen allgemein, aufgrund der ungleichmäßigeren Verknüpfungen der Koordinationspolyeder, stärker von den Durchschnittswerten ab als die Werte in der zweiten Kette. Die Zink-Sauerstoff-Bindungslängen sind in Tab. 4.15, die Bindungswinkel an den Zinkatomen in Tab. 4.16 aufgelistet.

Innerhalb der Ketten weisen die Zink-Zink-Abstände in Folge der ungewöhnlichen Koordination in Kette Nr. 1 eine große Variationsbreite auf. In der Kette Nr. 2 liegen sie gemeinsam mit dem kantenverknüpften Zinkpaar der anderen Kette zwischen 3,1847(16) und 3,2351(15) Å. Das über die Flächen der Koordinationspolyeder verknüpfte Zinkpaar Zn(2) und Zn(3) liegt mit 3,0492(16) Å verständlicherweise dar-

4 Ergebnisse der Metall(II)formiate

Bindungswinkel(°)		Bindungswinkel(°)	
O(14 ⁱ)-Zn(1)-O(1)	87.1(3)	O(12 ^{vi})-Zn(4)-O(22 ⁱ)	84.3(3)
O(14 ⁱ)-Zn(1)-O(5)	87.2(3)	O(12 ^{vi})-Zn(4)-O(19)	98.0(3)
O(1)-Zn(1)-O(5)	91.4(3)	O(22 ⁱ)-Zn(4)-O(19)	166.7(3)
O(14 ⁱ)-Zn(1)-O(7)	171.2(3)	O(12 ^{vi})-Zn(4)-O(17)	97.9(3)
O(1)-Zn(1)-O(7)	87.4(3)	O(22 ⁱ)-Zn(4)-O(17)	92.2(3)
O(5)-Zn(1)-O(7)	86.0(3)	O(19)-Zn(4)-O(17)	100.5(3)
O(14 ⁱ)-Zn(1)-O(9)	99.1(3)	O(12 ^{vi})-Zn(4)-O(6 ^x)	94.4(3)
O(1)-Zn(1)-O(9)	169.6(3)	O(22 ⁱ)-Zn(4)-O(6 ^x)	89.7(3)
O(5)-Zn(1)-O(9)	97.2(3)	O(19)-Zn(4)-O(6 ^x)	77.0(3)
O(7)-Zn(1)-O(9)	87.4(3)	O(17)-Zn(4)-O(6 ^x)	167.7(3)
O(14 ⁱ)-Zn(1)-O(3)	91.6(3)	O(12 ^{vi})-Zn(4)-O(15)	171.8(3)
O(1)-Zn(1)-O(3)	76.3(3)	O(22 ⁱ)-Zn(4)-O(15)	90.2(3)
O(5)-Zn(1)-O(3)	167.7(3)	O(19)-Zn(4)-O(15)	88.9(3)
O(7)-Zn(1)-O(3)	93.8(3)	O(17)-Zn(4)-O(15)	76.3(3)
O(9)-Zn(1)-O(3)	95.0(3)	O(6 ^x)-Zn(4)-O(15)	91.5(3)
O(10 ^{iv})-Zn(2)-O(1)	97.1(3)	O(18 ^{vii})-Zn(5)-O(6 ^x)	100.7(3)
O(10 ^{iv})-Zn(2)-O(11)	97.3(3)	O(18 ^{vii})-Zn(5)-O(16)	87.9(3)
O(1)-Zn(2)-O(11)	165.5(3)	O(6 ^x)-Zn(5)-O(16)	89.6(3)
O(10 ^{iv})-Zn(2)-O(13)	91.2(3)	O(18 ^{vii})-Zn(5)-O(23)	89.5(3)
O(1)-Zn(2)-O(13)	102.5(3)	O(6 ^x)-Zn(5)-O(23)	169.7(3)
O(11)-Zn(2)-O(13)	77.5(3)	O(16)-Zn(5)-O(23)	89.3(3)
O(10 ^{iv})-Zn(2)-O(3)	106.4(3)	O(18 ^{vii})-Zn(5)-O(19)	177.9(3)
O(1)-Zn(2)-O(3)	77.4(3)	O(6 ^x)-Zn(5)-O(19)	77.3(3)
O(11)-Zn(2)-O(3)	98.1(3)	O(16)-Zn(5)-O(19)	92.6(3)
O(13)-Zn(2)-O(3)	162.3(3)	O(23)-Zn(5)-O(19)	92.5(3)
O(10 ^{iv})-Zn(2)-O(8)	165.1(3)	O(18 ^{vii})-Zn(5)-O(21)	92.5(3)
O(1)-Zn(2)-O(8)	89.6(3)	O(6 ^x)-Zn(5)-O(21)	103.6(3)
O(11)-Zn(2)-O(8)	76.4(3)	O(16)-Zn(5)-O(21)	166.4(3)
O(13)-Zn(2)-O(8)	74.4(3)	O(23)-Zn(5)-O(21)	77.1(3)
O(3)-Zn(2)-O(8)	88.0(3)	O(19)-Zn(5)-O(21)	87.5(3)
O(24)-Zn(3)-O(9 ⁱⁱ)	102.9(3)	O(2 ^{ix})-Zn(6)-O(20)	90.2(3)
O(24)-Zn(3)-O(4 ⁱⁱ)	88.5(3)	O(2 ^{ix})-Zn(6)-O(23)	90.1(3)
O(9 ⁱⁱ)-Zn(3)-O(4 ⁱⁱ)	95.4(3)	O(20)-Zn(6)-O(23)	91.2(3)
O(24)-Zn(3)-O(13)	163.3(3)	O(2 ^{ix})-Zn(6)-O(21)	168.4(3)
O(9 ⁱⁱ)-Zn(3)-O(13)	92.0(3)	O(20)-Zn(6)-O(21)	88.1(3)
O(4 ⁱⁱ)-Zn(3)-O(13)	97.6(3)	O(23)-Zn(6)-O(21)	78.4(3)
O(24)-Zn(3)-O(8)	95.2(3)	O(2 ^{ix})-Zn(6)-O(17 ⁱⁱ)	96.3(3)
O(9 ⁱⁱ)-Zn(3)-O(8)	100.0(3)	O(20)-Zn(6)-O(17 ⁱⁱ)	87.3(3)
O(4 ⁱⁱ)-Zn(3)-O(8)	162.9(3)	O(23)-Zn(6)-O(17 ⁱⁱ)	173.4(3)
O(13)-Zn(3)-O(8)	74.7(3)	O(21)-Zn(6)-O(17 ⁱⁱ)	95.1(3)
O(24)-Zn(3)-O(11)	90.7(3)	O(2 ^{ix})-Zn(6)-O(15 ⁱⁱ)	96.9(3)
O(9 ⁱⁱ)-Zn(3)-O(11)	165.5(3)	O(20)-Zn(6)-O(15 ⁱⁱ)	161.7(3)
O(4 ⁱⁱ)-Zn(3)-O(11)	89.7(3)	O(23)-Zn(6)-O(15 ⁱⁱ)	105.6(3)
O(13)-Zn(3)-O(11)	73.9(3)	O(21)-Zn(6)-O(15 ⁱⁱ)	88.2(3)
O(8)-Zn(3)-O(11)	73.6(3)	O(17 ⁱⁱ)-Zn(6)-O(15 ⁱⁱ)	75.2(3)

Tabelle 4.16: O-M-O-Winkel in β -ZnFA (°).

Abstände [Å]		Abstände [Å]	
Zn(1) ... Zn(2)	3,2039(16)	Zn(4) ... Zn(5)	3,1847(16)
Zn(2) ... Zn(3)	3,0492(16)	Zn(5) ... Zn(6)	3,1935(16)
Zn(1) ... Zn(3 ⁱ)	3,4539(16)	Zn(4) ... Zn(6 ⁱ)	3,2351(15)
Zn(1) ... Zn(4 ⁱⁱⁱ)	5,8282(16)	Zn(4) ... Zn(2 ^{vi})	5,6190(16)
Zn(1) ... Zn(5 ⁱⁱⁱ)	5,4996(17)	Zn(4) ... Zn(3 ^{vi})	5,9613(17)
Zn(2) ... Zn(1 ^{iv})	5,8777(16)	Zn(5) ... Zn(6 ^{viii})	6,0982(16)
Zn(2) ... Zn(3 ^v)	5,2612(17)	Zn(5) ... Zn(4 ^{vii})	5,3319(17)
Zn(3) ... Zn(5)	5,7903(18)	Zn(6) ... Zn(1 ^{ix})	5,9146(17)
Zn(3) ... Zn(6)	5,3986(16)	Zn(6) ... Zn(2 ^{ix})	5,4380(17)

Tabelle 4.17: Zink-Zink-Abstände in β -ZnFA (Å).

unter. Zn(1) und Zn(3ⁱ), die nur über eine Eckenverknüpfung ihrer Oktaeder miteinander verbunden sind, haben mit 3,4539(16) Å den größten Zink-Zink-Abstand innerhalb einer Kette. Die Abstände zu den Zinkatomen der benachbarten Ketten liegen mit einem Durchschnitt von 5,67 Å zwischen 5,2612(17) und 6,0982(16) Å (Tab. 4.17).

Aufgrund der ungewöhnlichen Koordination in der Kette Nr. 1 sind in Tab. 4.18 die aus den Bindungsabständen nach Brese und O’Keeffe [109] berechneten Bindungswerten angegeben. Gleichung 4.1 gibt die Korrelation zwischen Valenzstärke der Bindung v_{ij} und der Bindungslänge d_{ij} an:

$$v_{ij} = \exp[(R_{ij} - d_{ij})/b] \quad (4.1)$$

R_{ij} ist ein für Ionenpaare tabellierter Wert, b ist eine für alle Ionenpaare identische Konstante. Sowohl für die Zinkatome als auch für die Formiatgruppen ergeben sich mit der Summe aller Valenzen auf diese Weise sinnvolle Werte für die Ladung der Ionen. Die Ladung der Formiatgruppen berechnet sich aus der Summe der Valenzen beider Formiatsauerstoffatome. Der Vergleich der beiden verschiedenen Ketten untereinander, wobei die Kette Nr. 1 mit Zn(1), Zn(2) und Zn(3) die ungewöhnliche Koordination, Kette Nr. 2 mit Zn(4), Zn(5) und Zn(6) die auch bei anderen wasserfreien Formiaten beobachteten kantenverknüpften Oktaeder aufweist, zeigt keine Unterschiede. Auch bei anderen wasserfreien Formiaten, für die diese Berechnungen angestellt wurden, ergeben sich mit diesem Ansatz gleichlautende Ergebnisse.

Mit diesem Blickwinkel lässt sich auch erklären, warum einzelne μ_2 -verbrückende Sauerstoffatome kleinere Abstände zum Zentralatom haben als der Durchschnitt der nichtverbrückenden. Wären alle doppelt gebundenen Sauerstoffatome gleich weit vom Zinkatom entfernt und alle einfach gebundenen gleich nah, so würde es mit diesen Berechnungen für das von fünf μ_2 -verbrückenden Sauerstoffatomen umgebene Zn(3) zu zu kleinen Ladungen, für das von drei einfach koordinierenden Sauerstoffatomen umgebene Zn(1) zu zu großen Ladungen führen. Zum Ausgleich sind in dieser Struktur die Variationsbreiten der Metall-Sauerstoffabstände größer als in anderen Formiaten.

	Zn(1)	Zn(2)	Zn(3)	Zn(4)	Zn(5)	Zn(6)	Σ
O(1)	0,36	0,39]
O(2)						0,42]1,17
O(3)	0,31	0,33]
O(4)			0,39]1,03
O(5)	0,35]
O(6)				0,33	0,36]1,04
O(7)	0,34]
O(8)		0,28	0,30]0,92
O(9)	0,33		0,40]
O(10)		0,41]1,14
O(11)		0,37	0,24]
O(12)				0,38]0,99
O(13)		0,33	0,32]
O(14)	0,38]1,03
O(15)				0,32		0,30]
O(16)					0,36]0,98
O(17)				0,34		0,32]
O(18)					0,38]1,04
O(19)				0,34	0,33]
O(20)						0,38]1,05
O(21)					0,31	0,34]
O(22)				0,34]0,99
O(23)					0,34	0,36]
O(24)			0,43]1,13
Σ	2,07	2,11	2,08	2,05	2,08	2,12	

Tabelle 4.18: Bindungswalenzen in β -ZnFA berechnet nach $v_{ij} = \exp[(R_{ij} - d_{ij})/b]$, mit $R_{Zn-O} = 1,704 \text{ \AA}$, d_{ij} = Bindungsabstand in \AA und $b = 0,37 \text{ \AA}$.

Ecken-, kanten- und flächenverknüpfte Koordinationspolyeder in einer einfachen Kette wurden bislang noch nicht beschrieben. Innerhalb einer Struktur kommen sie hingegen vor. Martin und Hess beschreiben die Struktur des wasserfreien Manganacetats in Form von Trimeren flächen- und kantenverknüpfter Manganzentren, die über Eckenverknüpfung zu einem dreidimensionalen Netzwerk zusammengefügt werden [12]. Auch wenn es sich bei dem zentralen Manganatom der trimeren Einheit um ein siebenfach koordiniertes Zentralatom handelt, ist es möglich einen Vergleich zu ziehen, da die zwei nichtverbrückenden Sauerstoffatome zu einer Acetatgruppe gehören, die gemeinsam näherungsweise eine Ecke eines fiktiven Koordinationsoktaeders besetzen.

$\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ und $\gamma\text{-Cd}(\text{OH})_2$ sind ebenfalls bekannte Strukturen, die aus ecken-, kanten- und flächenverknüpften Oktaedern bestehen [110]. Es handelt sich aber auch hier um dreidimensionale Strukturen und nicht um nur eindimensionale Ketten von ecken-, kanten- und flächenverknüpften Oktaedern.

Vielleicht kommt die Struktur des $\beta\text{-K}_2\text{Zr}_2\text{O}_5$ den hier beschriebenen Besonderheiten am nächsten [111]. Die Zirkonatome sind in dieser Verbindung oktaedrisch von Sauerstoffatomen umgeben. Die Koordinationspolyeder des Zirkoniumatoms sind über Flächen, Kanten und Ecken zu einer doppelten Kette verbrückt. Diese Ketten werden über unregelmäßig von Sauerstoffatomen achtfach koordinierten Kaliumionen miteinander verbunden. In dem Dizirkonat sind die Ketten allerdings nicht so klar voneinander getrennt wie in $\beta\text{-ZnFA}$. In $\beta\text{-K}_2\text{Zr}_2\text{O}_5$ sind die anionischen Ketten von Zirkonkoordinationspolyedern über die Kaliumkationen miteinander verbrückt, im $\beta\text{-ZnFA}$ sind die Ketten der Zinkkoordinationspolyeder über Formiatgruppen voneinander getrennt. $\beta\text{-K}_2\text{Zr}_2\text{O}_5$ ist eine rein anorganische Verbindung, $\beta\text{-ZnFA}$ besteht aus einer anorganischen Kette und einer organischen Verbrückung der Ketten. Nach dem Konzept der sauerstoffverbrückten, mehrkernigen Übergangsmetallkomplexe handelt es sich um einen eindimensional unendlichen, mehrkernigen Komplex mit organischer Hülle.

In einem Temperaturbereich von 160 bis 310°C zersetzt sich $\beta\text{-ZnFA}$. Wie im Falle des $\alpha\text{-ZnFA}$ ist auch hier der Masseverlust als eine Stufe zu erkennen. In der DTA-Kurve ist dieser Bereich allerdings auf zwei endotherme Peaks aufgeteilt. Mit 48,1% Masseverlust ist dieser Wert wie beim $\alpha\text{-ZnFA}$ leicht zu hoch (theor.: 47,6%).

Schwingung [100]	β -ZnFA
ν_1 , CH-Streck	2919 m, 2895 m, 2880 m
ν_4 , OCO-Streck, asym	1655 s, 1649 s, 1624 s, 1593 s, 1573 sh
ν_5, ν_2 ; OCO-Deform. asym., OCO-Streck, sym	1395 m, 1381 s, 1369 s, 1356 s, 1334 s
ν_6 , out-of-plane Deform.	1070 w, 1061 w
ν_3 , OCO-Deform., sym	809 s, 783 s

Tabelle 4.19: Wellenzahlen (cm^{-1}) der IR-Absorptionsbanden von festem β -ZnFA, s stark, m mittel, w schwach, sh Schulter, vw sehr schwach.

Im IR-Spektrum der Probe sind die Banden des Formiations zu erkennen (Tab. 4.19). Wie bei den ähnlich aufgebauten β - und γ -FeFA ist auch im β -ZnFA die Aufspaltung der symmetrischen OCO-Deformationsschwingung zu erkennen. Da zwölf unterschiedliche Formiatgruppen im Kristall enthalten sind, treten auch die restlichen Schwingungen mehrfach auf, sind aber nicht so charakteristisch wie die symmetrische OCO-Deformationsschwingung. Die asymmetrische Deformationsschwingung und die symmetrische Streckschwingung, die im MnFA gut voneinander zu trennen sind, sind aufgrund der Vielzahl der Banden nicht mehr getrennt zuzuordnen.

4.5 β -CdFA – β -Cd(OOCH)₂

Cadmiumformiat dehydratisiert zu einem kristallinen wasserfreien Formiat. Die Struktur des Produktes der Dehydratation wurde von Weber bereits aufgeklärt [21]. Ihr gelang es bei 80°C aus 50%iger Ameisensäure Einkristalle dieser Verbindung darzustellen. Dieses Cadmiumformiat, das im Weiteren α -CdFA genannt wird, kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe $C2/c$ (Nr. 15) mit den Gitterparametern $a = 11,614(4)$, $b = 6,185(3)$, $c = 12,409(5)$ Å, $\beta = 112,51(5)^\circ$ und $Z = 8$.

Unter solvothermalen Bedingungen ist es möglich eine weitere Modifikation, die im Weiteren β -CdFA genannt wird, zu erhalten. Die farblosen transparenten Kristalle zeigen quaderförmigen Habitus. Diese Modifikation kristallisiert in der orthorhombischen Raumgruppe $Pbca$ (Nr. 61) mit den Parametern $a = 10,1177(9)$, $b = 6,1048(5)$, $c = 12,9842(11)$ Å und $Z = 8$ (Tab. 7.21). Mit einem Volumen der Elementarzelle von $801,99(12)$ Å³ und mit $D_c = 3,353$ g cm⁻³ hat diese Modifikation eine um 2,7% größere berechnete Dichte als die unter Normaldruck synthetisierte ($V = 823,5$ Å³; $D_c = 3,266$ g cm⁻³).

β -CdFA ist isomorph zu α -Kalziumformiat (α -CaFA) [112]. Aufgrund des leicht kleineren Ionenradius des Cd²⁺ (1,09 Å) im Vergleich mit Ca²⁺ (1,14 Å) ist die Elementarzelle des α -CaFAs mit $a = 10,192(2)$, $b = 6,282(3)$ und $c = 13,407(2)$ Å etwas größer. Cadmium, das größte Ion, das in der isomorphen Reihe der Metall(II)formiatdihydrate existiert, stellt mit dieser Verbindung somit eine Brücke zu den bereits bei Raumtemperatur wasserfreie Formiate bildenden größeren Ionen dar.

Die asymmetrische Einheit der beiden Cadmiumformiatmodifikationen enthält eine Formeleinheit, Cd(OOCH)₂. Alle Atome der Hochtemperaturphase sitzen auf der allgemeinen Lage $8c$. Cd ist verzerrt pentagonal-bipyramidal von Sauerstoffatomen umgeben (Abb. 4.32, Tab. 4.20). Die apikalen Sauerstoffpositionen O(3) und O(2ⁱⁱ) haben zum Zentralatom mit 2,255(2) und 2,285(3) Å die kürzesten Bindungslängen. Der Winkel, den diese beiden Atome mit dem Cadmiumatom einschließen, beträgt 178,05°. Zwei der sieben an das Cadmiumatom koordinierenden Sauerstoffatome gehören zur gleichen Formiatgruppe (O(3ⁱⁱⁱ)-C(2ⁱⁱⁱ)H(2ⁱⁱⁱ)-O(4ⁱⁱⁱ)). Diese koordiniert als zweizähliger Ligand innerhalb der pentagonalen Ebene an das Cadmiumkation und diese Sauerstoffatome haben mit 2,442(3) und 2,562(4) Å die längsten Abstände zum Zentralatom. Der Winkel, den diese beiden Sauerstoffatome mit dem

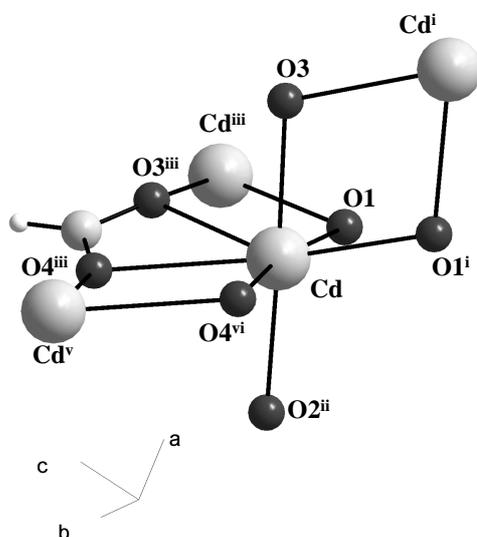


Abbildung 4.32: Cadmium ist in β -CdFA von sieben Sauerstoffatomen umgeben. Der Koordinationspolyeder ist eine verzerrte pentagonale Bipyramide. Symmetriecode: (i) $-x + \frac{1}{2}, y - \frac{1}{2}, z$; (ii) $x - \frac{1}{2}, y, -z + \frac{1}{2}$; (iii) $-x + \frac{1}{2}, y + \frac{1}{2}, z$; (iv) $x - \frac{1}{2}, -y - \frac{1}{2}, -z + 1$; (v) $-x, -y, 1 - z$.

Zentralatom einschließen, ist mit $50,82(10)^\circ$ der kleinste, der vorgefunden wird. Beide Sauerstoffatome dieser Formiatgruppe verbrücken jeweils gemeinsam mit den in der pentagonalen Ebene benachbarten Sauerstoffatomen (O(1) und O(4^{vi})) das zentrale Cadmiumatom zu zwei Cadmiumnachbarn. Ebenso bildet das Sauerstoffatom O(1ⁱ), das der Formiatgruppe innerhalb der pentagonalen Ebene gegenüber liegt, gemeinsam mit dem apikalen Ligandatome O(3) eine weitere doppelte μ_2 -Sauerstoffbrücke. Die Winkel, die die paarweise μ_2 -verbrückenden Sauerstoffatome mit dem Zentralatom einnehmen, haben Werte zwischen $69,89(9)$ und $73,92(10)^\circ$. Die Winkel zwischen den apikalen und den meisten äquatorialen Ligandatomen schwanken zwischen $83,55(9)$ und $94,56(10)^\circ$, nur der Winkel zu O(1ⁱ) fällt heraus. Da es mit O(3) eine doppelte μ_2 -Sauerstoffbrücke stellt, ist dieser Winkel zwar der größte der Brückenwinkel aber mit $73,92(10)$ deutlich kleiner als 90° . Der Winkel zum anderen apikalen Atom ist folglich deutlich aufgeweitet, er beträgt

4 Ergebnisse der Metall(II)formiate

Bindungslängen [Å]		Bindungswinkel [°]	
Cd(1)–O(1)	2,389(2)	O(2 ⁱⁱ)–Cd(1)–O(3)	178.05(11)
Cd(1)–O(1 ⁱ)	2,318(3)	O(3 ⁱⁱⁱ)–Cd(1)–O(4 ⁱⁱⁱ)	50.82(10)
Cd(1)–O(2 ⁱⁱ)	2,255(2)	O(1)–Cd(1)–O(3 ⁱⁱⁱ)	69.89(9)
Cd(1)–O(3)	2,285(3)	O(4 ^{iv})–Cd(1)–O(4 ⁱⁱⁱ)	69.94(15)
Cd(1)–O(3 ⁱⁱⁱ)	2,442(3)	O(3)–Cd(1)–O(1 ⁱ)	73.92(10)
Cd(1)–O(4 ^{iv})	2,319(3)	O(3)–Cd(1)–O(4 ^{iv})	88.78(12)
Cd(1)–O(4 ⁱⁱⁱ)	2,562(4)	O(3)–Cd(1)–O(1)	93.76(10)
Cd ... Cd(ⁱ)	3,8187(4)	O(3)–Cd(1)–O(3 ⁱⁱⁱ)	83.55(9)
Cd ... Cd(^v)	4,0021(6)	O(3)–Cd(1)–O(4 ⁱⁱⁱ)	94.63(11)
Cd ... Cd(^{iv})	6,6706(6)	O(2 ⁱⁱ)–Cd(1)–O(4 ^{iv})	91.74(11)
Cd ... Cd(ⁱⁱ)	6,2118(5)	O(2 ⁱⁱ)–Cd(1)–O(1)	86.01(10)
Cd ... Cd(^{vi})	5,4730(6)	O(2 ⁱⁱ)–Cd(1)–O(3 ⁱⁱⁱ)	94.56(10)
		O(2 ⁱⁱ)–Cd(1)–O(4 ⁱⁱⁱ)	83.78(9)
		O(1 ⁱ)–Cd(1)–O(4 ^{iv})	86.16(12)
		O(1 ⁱ)–Cd(1)–O(1)	86.21(6)
		O(1)–Cd(1)–O(4 ^{vi})	170.96(11)

Tabelle 4.20: Bindungslängen und -winkel in CdFA. Symmetriecode: (vi) $-x, \frac{1}{2} + y, \frac{1}{2} - z$.

107,99(9)°.

Weber beschreibt den Koordinationspolyeder im α -CdFA als verzerrte trigonal überkappte quadratisch planare Pyramide. Im Falle der Normaldruckphase lassen sich die Bindungsabstände auch klarer in fünf stark (Bindungslängen zwischen 2,259(4) und 2,323(5) Å) und zwei schwach gebundene Ligandatome (Bindungslängen 2,586(9) und 2,599(7) Å) aufteilen. Auch in diesem Fall ist die Spitze der Pyramide stark in eine Richtung verzerrt. Bei der β -CdFA ist der Übergang zwischen den Bindungsabständen fließender, es ist nicht sinnvoll eine Grenze zu ziehen zwischen einer engen und einer erweiterten Koordinationssphäre. Es ist also besser, von einer verzerrten pentagonalen Bipyramide zu sprechen.

Ein Koordinationspolyeder ist über drei Kanten mit den benachbarten Polyedern verknüpft. Allein das Atom O(2) ist nicht Teil einer μ_2 -Sauerstoffbrücke. Durch die drei Kantenverknüpfungen entsteht eine Fläche von kantenverknüpften Polyedern in der ab -Ebene. Die Fläche besteht aus aneinandergereihten sechsgliedrigen Ringen (Abb. 4.33a). In der Mitte einer der verknüpfenden Kanten des Koordinationspolyeders (O(2) ... O(4)) sitzt ein Inversionszentrum. Ebenso befindet sich in der Mitte

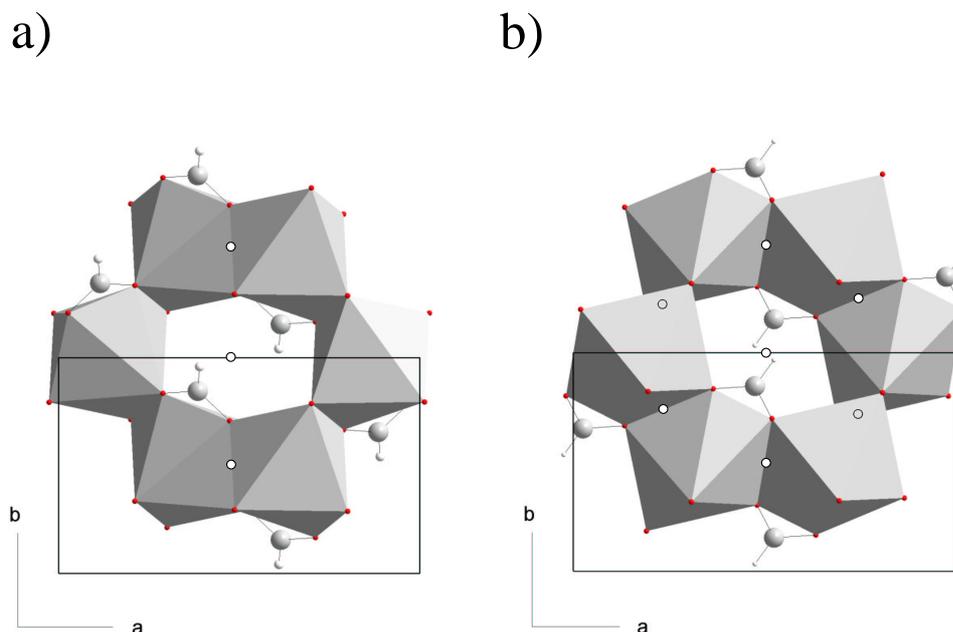


Abbildung 4.33: Unterschiedliche Verknüpfung der Cadmium-Koordinationspolyeder in der ab -Ebene im β -CdFA (a) und im α -CdFA (b). Die im Text beschriebenen Inversionszentren sind eingetragen.

jedes Ringes ein solches.

Senkrecht zur \mathbf{b} -Achse lassen sich Gemeinsamkeiten mit dem wasserfreien Formiat des Mangans erkennen (Abb. 4.34). Im MnFA existiert senkrecht zur \mathbf{a} -Achse ein rautenförmiges Netz der Manganpositionen, die jeweils über Formiatgruppen verbrückt sind. Entlang der \mathbf{b} -Achse laufen Ketten zweifach μ_2 -sauerstoffverbrückter Manganionen. Diese Struktur ist auch im β -CdFA erkennbar. Es kommt lediglich ein weiterer Aspekt hinzu. Mn ist im MnFA oktaedrisch koordiniert, Cd im β -CdFA pentagonal-bipyramidal. Die zusätzliche Koordinationsstelle am Cadmiumion wird dadurch erreicht, dass jede zweite verbrückende Formiatgruppe zusätzlich eine weitere Koordinationsstelle eines Cadmiumatoms einnimmt. Auf diese Weise werden die über Kanten verbrückten Ketten von Oktaedern im MnFA zu quasi-hexagonalen

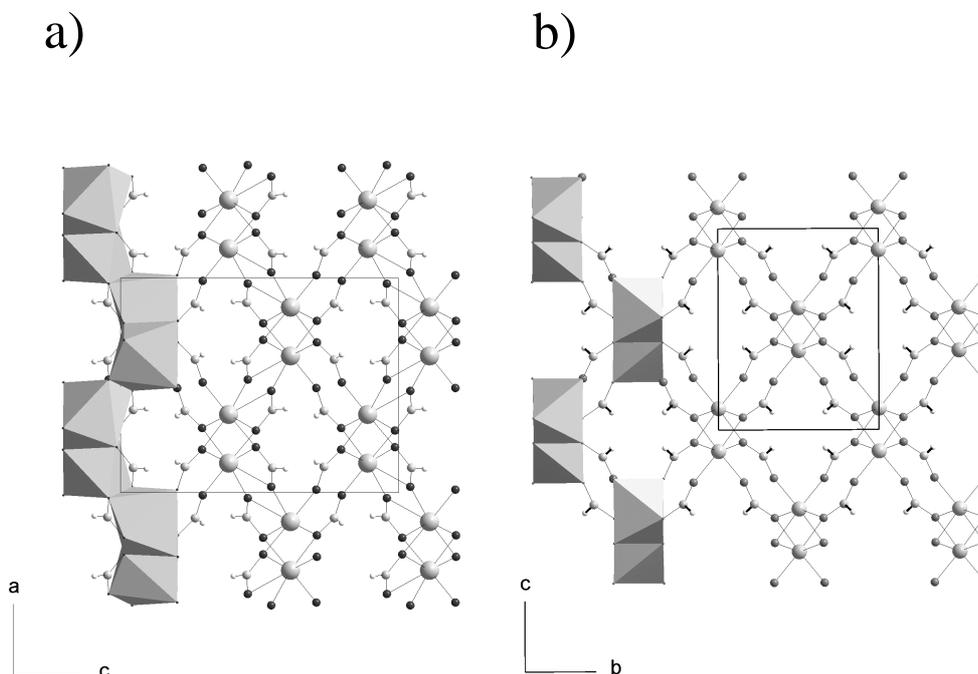


Abbildung 4.34: Die Projektion des β -CdFAs entlang der **b**-Achse (a) und des MnFAs entlang der **a**-Achse (b) zeigen deutlich die Verwandtschaft der beiden Strukturen.

Netzen von kantenverknüpften pentagonalen Bipyramiden im β -CdFA (Abb. 4.33a). Beide Strukturen weisen mit den Raumgruppen $Pnca$ und $Pbca$ fast den gleichen Satz an Symmetrieelementen auf. Nur zwei Unterschiede existieren. Im MnFA liegen senkrecht zu den μ_2 -sauerstoffverbrückten Ketten zweizählige Achsen in **c**-Richtung, auf denen sich die Manganatome befinden. Im β -CdFA existiert in dieser Richtung, wie in die beiden anderen Richtungen auch eine 2_1 -Schraubenachse. Die diagonale Gleitspiegelebene der Raumgruppe $Pnca$ ist im β -CdFA auch nicht zu finden, in der Raumgruppe $Pbca$ liegen in alle Raumrichtungen normale Gleitspiegelebenen vor.

Die Ligandensphäre des Cadmiums in β -CdFA entspricht wie bereits erwähnt in erster Näherung der im von Weber beschriebenen α -CdFA. Auch bei der dieser

Modifikation findet man über drei Kanten kantenverknüpfte pentagonale Bipyramiden, die zu einer Ebene von direkt über Sauerstoff verbrückten Cadmiumionen führt (Abb. 4.33b). Diese hat die gleiche pseudo-hexagonale Struktur. Während sich aber in der Hochtemperaturphase nur auf einem der drei verknüpfenden Kanten eines Cadmiumkoordinationspolyeders ein Inversionszentrum befindet, sitzt in der α -CdFA auf allen drei verknüpfenden Kanten ein Inversionszentrum. Wie auch im β -CdFA sitzt in der Mitte der aufgespannten Ringe ebenfalls ein Inversionszentrum. Innerhalb der ac -Ebene lässt sich, ausgehend von der Struktur des MnFAs, der Unterschied der beiden Cadmiumformiate gut erkennen (Abb. 4.35). Während im

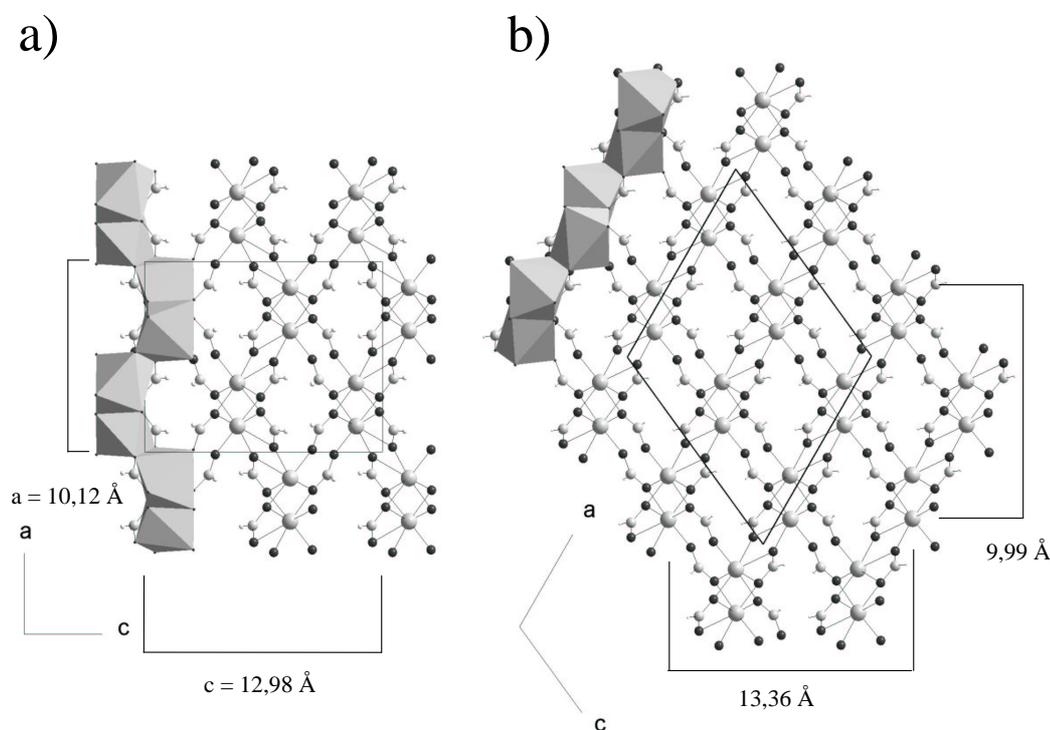


Abbildung 4.35: Die Projektion der Struktur des β -CdFAs (a) und des α -CdFAs (b) entlang der **b**-Achse zeigen die Unterschiede und Gemeinsamkeiten der beiden Strukturen. Für das β -CdFA sind die Gitterparameter eingetragen, für das α -CdFA die entsprechenden berechneten Größen.

α -CdFA die zusätzlichen Verknüpfungen entlang einer Geraden, der [100]-Richtung der Struktur, verlaufen, befinden sich die Ebenen direkt verbrückter Cadmiumio-

Schwingung [100]	β -CdFA
$2\nu_4$	2981 w
ν_1 , CH-Streck.	2902 m
ν_4 , OCO-Streck., asym	1582 s
ν_5 , OCO-Deform., asym	1386 s
ν_2 , OCO-Streck., sym	1338 s
	1318 s
ν_6 , out-of-plane-Deform.	1063 vw
ν_3 , OCO-Deform., sym	793 s

Tabelle 4.21: Wellenzahlen (cm^{-1}) der IR-Absorptionsbanden von festem β -CdFA, s stark, m mittel, w schwach, sh Schulter, vw sehr schwach.

nen in der β -Modifikation in einer gefalteten Anordnung entlang der [100]-Richtung dieser Modifikation (Abb. 4.35). Durch die Variation der Verknüpfung kann die höhere Dichte des β -CdFAs erreicht werden. Bereits die **b**-Achse ist um 1,3% kleiner als im α -CdFA. Die dazu senkrecht stehenden **a**- und **c**-Achsen spannen im Falle des α -CdFA eine Fläche von $133,47 \text{ \AA}^2$ auf. Im β -CdFA ist diese Fläche mit $131,37 \text{ \AA}^2$ um 1,6% kleiner. Bezüglich der [100]-Richtung des β -CdFAs ist die Struktur gegenüber dem α -CdFA geweitet, entlang der **c**-Richtung umso stärker gestaucht.

Im Rahmen der Auflösung zeigen die IR-Spektren der beiden wasserfreien Cadmiumformiate keine Unterschiede (Tab. 4.21). Da die beiden Strukturen sich in der Nahordnung fast nicht unterscheiden und sich in beiden Fällen alle Ionen auf allgemeinen Lagen befinden, ist dies sinnvoll. Die Spektren entsprechen dem bereits von Baraldi [68] für CdFA beschriebenen. Besonders auffällig ist die Existenz der zwei kristallographisch verschiedenen Formiatgruppen bei der symmetrischen Streckerschwingung ν_2 .

β -CdFA ist bis zur Zersetzung stabil. Es zersetzt sich in einem Temperaturbereich zwischen 210 und 320°C in zwei ineinander übergehenden exothermen Stufen zu CdO. Der Masseverlust der Reaktion beträgt 36,2% (theor. 36,6%). α -CdFA, das direkte Produkt der Dehydratation des CdFD wandelt sich, wie durch Röntgenpulverheizaufnahmen gezeigt werden kann, bei 103°C in β -CdFA um (Abb. 4.36).

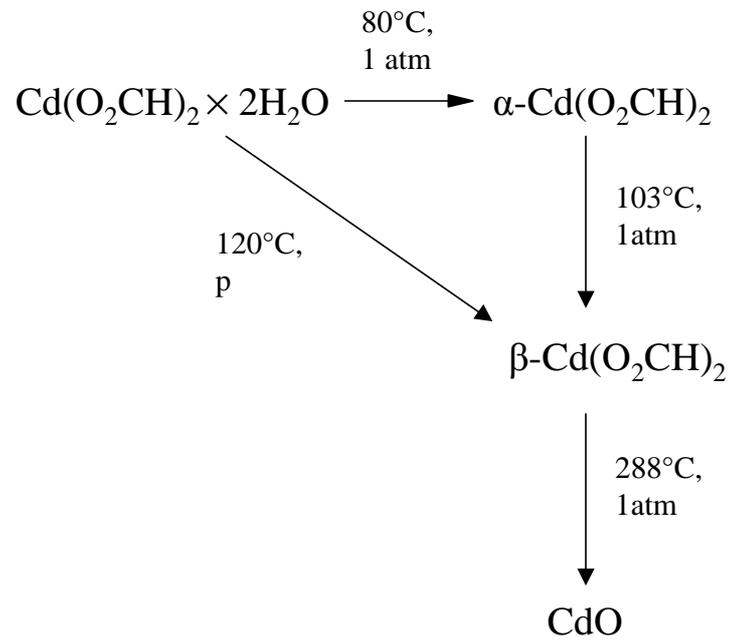


Abbildung 4.36: Reaktionsschema von wasserfreiem und wasserhaltigem Cadmiumformiat. Die Temperatur der Phasenumwandlung beruht auf Messungen von Pulverröntgenheizaufnahmen, die der Zersetzung auf STA-Messungen.

4.6 β -MgFA – β -Mg(OOCH)₂

β -MgFA kristallisiert in der orthorhombischen Raumgruppe $Pca2_1$ (Nr. 29) mit den Gitterparametern $a = 13,7716(16)$, $b = 7,5466(6)$ und $c = 24,741(2)$ Å (Tab. 7.24). In der Elementarzelle befinden sich 24 Formeleinheiten. Alle Atome liegen auf allgemeinen Lagen. Die asymmetrische Einheit enthält sechs Formeleinheiten.

Wie auch bei β - und γ -FeFA, werden beim β -MgFA Ketten doppelt μ_2 -sauerstoffverbrückter Metallzentren beobachtet. Diese Ketten ziehen sich entlang der **b**-Achse. Die 2₁-Achsen, die entlang der **c**-Achse verlaufen, sind kein Symmetrieelement der Kette. Sie führen nur symmetrieäquivalente Ketten ineinander über. Es existieren zwei kristallographisch verschiedene Ketten, jede mit drei unterschiedlichen Magnesiumatomen. Jede Kette existiert in der Elementarzelle vier Mal (Abb. 4.37). Wie im γ -FeFA unterscheiden sich die Ketten nur wenig voneinander. Vergleichbar mit der Kette Nr. 2 des β -ZnFAs besitzen die Metallzentren, deren erste Koordinationssphäre, sowie die innerhalb der Kette verbrückenden Formiatgruppen nahezu 3₁-Symmetrie. Die Magnesiumatome sind verzerrt oktaedrisch von Sauerstoffatomen umgeben. Die benachbarten Magnesiumatome sind jeweils über zwei Sauerstoffatome direkt miteinander verbrückt. An jedem Zentralatom stehen die übrigen, nicht μ_2 -verbrückenden Sauerstoffatome *cis* zueinander. Eines der beiden Sauerstoffatome, z.B. O(1) im Falle des Mg(1), gehört zu einer Formiatgruppe, die innerhalb der Kette die in $[0\bar{1}0]$ -Richtung folgenden Magnesiumatome, im Fall des O(1) Mg(2) und Mg(3), μ_2 -sauerstoffverbrückt. Zusätzlich zu den zwei μ_2 -Sauerstoffbrücken sind zwei benachbarte Magnesiumzentren somit noch über eine Formiatbrücke miteinander verbunden. Im Falle des Mg(1) und Mg(2) z.B. bildet zusätzlich zu den verbrückenden Sauerstoffatomen O(3) und O(5) die Formiatgruppe O(1)-C(1)H(1)-O(2) eine Brücke zwischen den Metallzentren. Das zweite nichtverbrückende Sauerstoffatom, O(8ⁱⁱⁱ) im Falle des Mg(1), verbrückt mit dem zweiten Sauerstoffatom innerhalb einer benachbarten Kette zwei Metallzentren miteinander. Entlang der **a**-Achse stehen auf diese Weise symmetrieäquivalente Ketten miteinander in Kontakt, in **b**-Richtung kristallographisch unterschiedliche Ketten. Beide Kettentypen zeigen die gleiche Koordination der Metallzentren und Formiatgruppen. Auch bei der Verknüpfung zwischen den Ketten zeigen beide Ketten keine nennenswerten Unterschiede.

Die zweifach koordinierenden Sauerstoffatome haben zum Zentralatom meistens

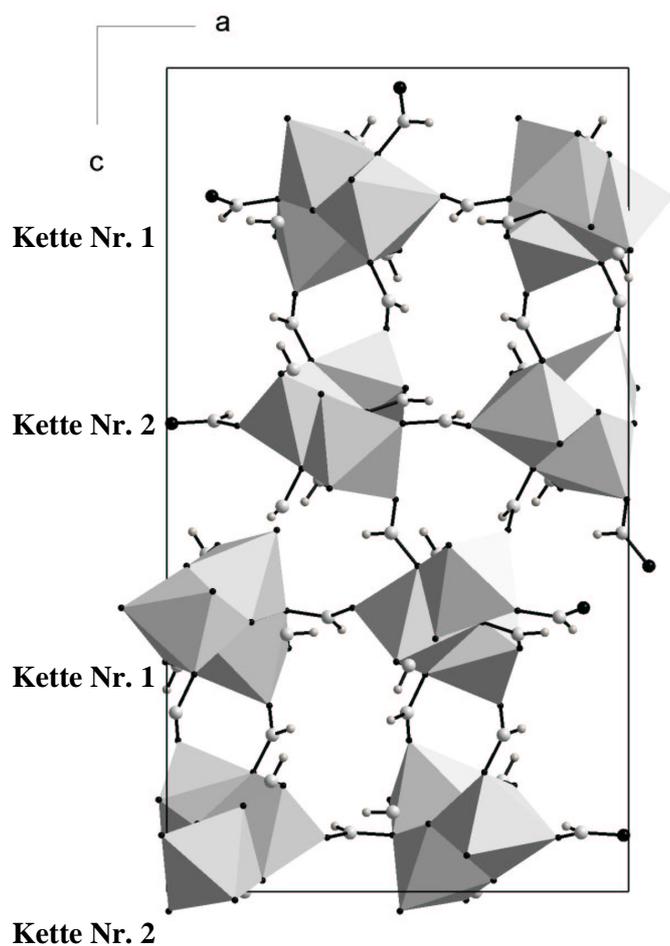


Abbildung 4.37: Projektion der Struktur von β -MgFA in b -Richtung. Die Ketten Nr. 1 mit den Magnesiumatomen Mg(1), Mg(2) und Mg(3) und die Ketten Nr. 2 mit den Magnesiumatomen Mg(4), Mg(5) und Mg(6) sind je vier Mal in der Elementarzelle enthalten.

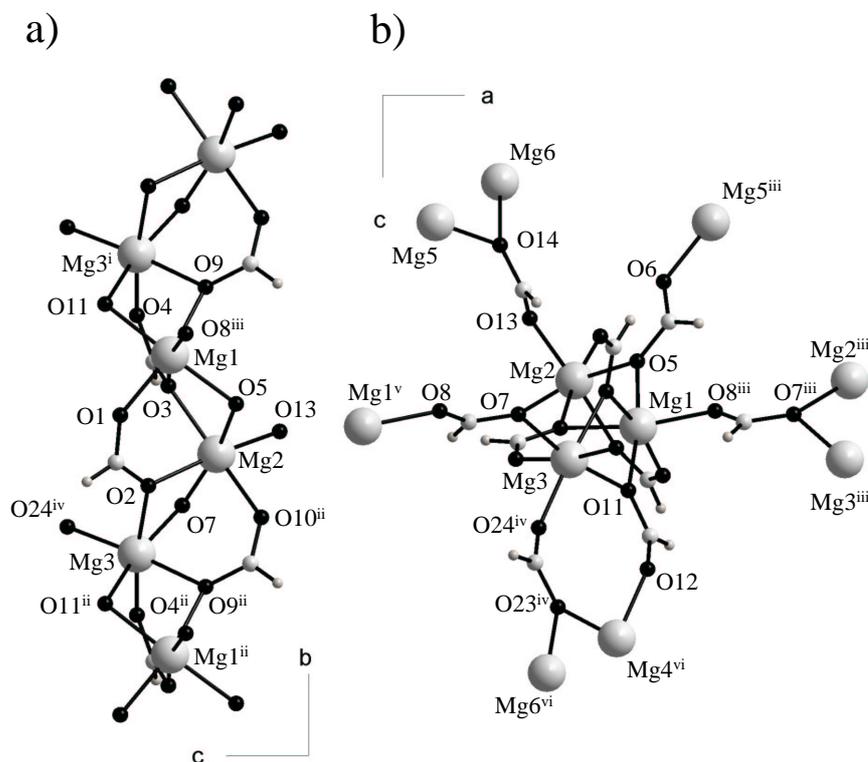


Abbildung 4.38: Der Blick auf die Kette Nr. 1 des β -MgFAs (a) und entlang derselben (b) zeigt den nahezu 3_1 -symmetrischen Aufbau der Grundstruktur. Symmetriecode: (i) $x, 1 + y, z$; (ii) $x, -1 + y, z$, (iii) $\frac{1}{2} + x, -y, z$, (iv) $\frac{1}{2} - x, -1 + y, \frac{1}{2} + z$, (v) $-\frac{1}{2} + x, -y, z$, (vi) $\frac{1}{2} - x, y, \frac{1}{2} + z$.

einen etwas größeren Abstand als die einfach koordinierenden (Tab. 4.22). Der Unterschied ist nicht so stark wie bei den Formiaten der Übergangsmetalle. Am Mg(6) ist das einfach koordinierende Ligandatome O(16) mit 2,072(3) Å sogar deutlich weiter vom Zentralatom entfernt als das zweifach koordinierende O(14), das einen Bindungsabstand von 2,055(4) Å aufweist. Die Winkel zwischen den zu einem Nachbarmetallatom verbrückenden Sauerstoffatomen sind zu kleineren Werten gestaucht. Diese Winkel haben einen Durchschnittswert von 77,4° und schwanken zwischen 76.23(12) und 78.58(15)° (Tab. 4.23).

Während die μ_2 -sauerstoffverbrückten Ketten im Falle des β -, γ -FeFAs und β -ZnFAs

Bindungslängen [Å]		Bindungslängen [Å]	
Mg(1)–O(8 ⁱⁱⁱ)	2,032(3)	Mg(4)–O(12 ^{vii})	2,019(4)
Mg(1)–O(1)	2,048(4)	Mg(4)–O(20 ⁱ)	2,034(3)
Mg(1)–O(5)	2,051(4)	Mg(4)–O(21)	2,083(3)
Mg(1)–O(11)	2,077(3)	Mg(4)–O(23)	2,084(3)
Mg(1)–O(9)	2,087(3)	Mg(4)–O(17)	2,098(3)
Mg(1)–O(3)	2,102(3)	Mg(4)–O(15)	2,100(3)
Mg(2)–O(13)	2,010(3)	Mg(5)–O(6 ^v)	2,004(3)
Mg(2)–O(10 ⁱⁱ)	2,050(3)	Mg(5)–O(18)	2,059(3)
Mg(2)–O(5)	2,076(4)	Mg(5)–O(21)	2,060(3)
Mg(2)–O(7)	2,087(3)	Mg(5)–O(19)	2,087(4)
Mg(2)–O(3)	2,123(4)	Mg(5)–O(14)	2,101(4)
Mg(2)–O(2)	2,144(3)	Mg(5)–O(15)	2,119(3)
Mg(3)–O(24 ^{iv})	2,004(4)	Mg(6)–O(22 ⁱⁱⁱ)	2,018(3)
Mg(3)–O(4 ⁱⁱ)	2,043(3)	Mg(6)–O(14)	2,055(4)
Mg(3)–O(11 ⁱⁱ)	2,086(3)	Mg(6)–O(16)	2,072(3)
Mg(3)–O(2)	2,097(3)	Mg(6)–O(17 ⁱⁱ)	2,087(3)
Mg(3)–O(7)	2,100(3)	Mg(6)–O(23 ⁱⁱ)	2,097(3)
Mg(3)–O(9 ⁱⁱ)	2,112(4)	Mg(6)–O(19)	2,097(3)

Tabelle 4.22: M–O-Bindungslänge in β -MgFA (Å). Symmetriecode: (vii) $\frac{1}{2} - x, y, -\frac{1}{2} + z$.

in der Projektionsrichtung entlang der Kette betrachtet ein nahezu hexagonales zweidimensionales Netz aufspannen und jede Kette sechs nächste Kettennachbarn hat, mit denen sie auch über Formiatgruppen verbunden ist, stellt sich dieses zweidimensionale Netz bei β -MgFA nicht ein. Jede Kette hat nur fünf Nachbarketten, zu denen sie verbrückt ist. In [100]- und $[\bar{1}00]$ -Richtung hat jede Kette jeweils eine symmetrieäquivalente Kette als Nachbar. Die Formiatgruppe O(7)-C(4)H(4)-O(8) verbrückt zwischen den Ketten Nr. 1, O(21)-C(11)H(11)-O(22) zwischen denen der Nr. 2. In [001]- und $[00\bar{1}]$ -Richtung folgen in die eine Richtung eine, in die andere Richtung zwei benachbarte Ketten.

Entlang der **c**-Achse sind die Ketten in *AABB*A-Folge gestapelt. Da es sich um kristallographisch unterschiedliche Ketten-Schichten handelt, wird die „Schichtenfolge“ im Weiteren mit Indizes, die der Kettensnummer entsprechen, dargestellt. Somit handelt es sich um eine $A_1A_2B_1B_2A_1$ -Packung.

Zwischen A_1 und A_2 sowie zwischen B_1 und B_2 existieren jeweils zwei Formiatbrücken zwischen zwei in **c**-Richtung benachbarten Ketten. Mg(3) aus der einen

und $\text{Mg}(4^{vi})$ aus der anderen Kette werden auf diese Weise über die zwei Formiatgruppen $\text{O}(11)\text{-C}(6)\text{H}(6)\text{-O}(12)$ und $\text{O}(23^{iv})\text{-C}(12^{iv})\text{H}(12^{iv})\text{-O}(24^{iv})$ zu einem achtgliedrigen Ring verbunden. Dieser Ausschnitt der Struktur ähnelt der Struktur des MnFAs, in der jede Kette vier nächste Nachbarn hat, mit denen sie verbunden ist. Da die Symmetrie innerhalb der Kette des MnFAs allerdings verschieden zu der in β -MgFA ist, lässt sich dieser Vergleich nur auf die Anordnung der Ketten beziehen. Die direkte Verbrückung durch Formiatgruppen zwischen den Ketten bleibt unberücksichtigt.

Zwischen den Schichten A_2 und B_1 sowie B_2 und A_1 verbrücken die Formiatgruppen $\text{O}(5)\text{-C}(3)\text{H}(3)\text{-O}(6)$, $\text{O}(13)\text{-C}(7)\text{H}(7)\text{-O}(14)$ und deren Symmetrieäquivalente. Innerhalb der Elementarzelle ist jede Kette nur über eine Formiatbrücke verknüpft. In diesem Fall hat aber jede Kette zwei nächste Nachbarn in der folgenden Schicht. Das Verknüpfungsmuster in diesem Teil der Struktur entspricht dem in β -, γ -FeFA und β -ZnFA.

β -MgFA zersetzt sich bei Temperaturen zwischen 350 und 420°C zu Magnesiumoxid. Es handelt sich um eine mehrstufige exotherme Reaktion. Insgesamt beträgt der Masseverlust 63,2% (theor.: 64,8%). Bei 410°C ist in der DTA-Kurve ein Peak exakt von den vorherigen zu trennen. Der Masseverlust von 44,4% bis zu diesem Punkt entspräche $\text{Mg}_2\text{O}(\text{CO}_3)$ (theor. 45,5%).

Im IR-Spektrum sind die Absorptionsbanden des Formiations zu beobachten. Mit Ausnahme des MnFAs ist bei allen wasserfreien Formiaten, die ähnlich wie β -MgFA aus formiatverbrückten Ketten sauerstoffverbrückter Metallzentren aufgebaut sind, die OCO-Deformationsschwingung aufgespalten (Tab. 4.25). Während bei den vergleichbaren Strukturen nur zwei Banden zu erkennen sind, zeigt im Spektrum des β -MgFAs eine der beiden Banden eine deutliche Schulter. Die unterschiedliche Verknüpfung innerhalb der Ketten des β -ZnFA scheint sich nicht so stark auszuwirken, wie die unterschiedliche Verknüpfung zwischen den Ketten in der Struktur des β -MgFAs.

4 Ergebnisse der Metall(II)formiate

Bindungswinkel(°)		Bindungswinkel(°)	
O(8 ⁱⁱⁱ)-Mg(1)-O(1)	91.64(12)	O(12 ^{vii})-Mg(4)-O(20 ^v)	90.24(15)
O(8 ⁱⁱⁱ)-Mg(1)-O(5)	90.96(15)	O(12 ^{vii})-Mg(4)-O(21)	91.96(14)
O(1)-Mg(1)-O(5)	92.63(15)	O(20 ⁱ)-Mg(4)-O(21)	91.82(14)
O(8 ⁱⁱⁱ)-Mg(1)-O(11)	95.66(12)	O(12 ^{vii})-Mg(4)-O(23)	97.83(15)
O(1)-Mg(1)-O(11)	91.40(13)	O(20 ⁱ)-Mg(4)-O(23)	91.41(13)
O(5)-Mg(1)-O(11)	172.15(16)	O(21)-Mg(4)-O(23)	169.68(15)
O(8 ⁱⁱⁱ)-Mg(1)-O(9)	93.75(12)	O(12 ^{vii})-Mg(4)-O(17)	174.64(16)
O(1)-Mg(1)-O(9)	167.62(13)	O(20 ⁱ)-Mg(4)-O(17)	90.43(13)
O(5)-Mg(1)-O(9)	98.41(14)	O(21)-Mg(4)-O(17)	93.34(14)
O(11)-Mg(1)-O(9)	76.98(12)	O(23)-Mg(4)-O(17)	76.83(12)
O(8 ⁱⁱⁱ)-Mg(1)-O(3)	168.38(14)	O(12 ^{vii})-Mg(4)-O(15)	92.15(14)
O(1)-Mg(1)-O(3)	89.68(13)	O(20 ⁱ)-Mg(4)-O(15)	169.79(16)
O(5)-Mg(1)-O(3)	77.45(15)	O(21)-Mg(4)-O(15)	78.19(12)
O(11)-Mg(1)-O(3)	95.85(12)	O(23)-Mg(4)-O(15)	98.09(13)
O(9)-Mg(1)-O(3)	87.28(12)	O(17)-Mg(4)-O(15)	88.11(13)
O(13)-Mg(2)-O(10 ⁱⁱ)	88.31(14)	O(6 ^v)-Mg(5)-O(18)	91.51(14)
O(13)-Mg(2)-O(5)	93.59(16)	O(6 ^v)-Mg(5)-O(21)	94.41(12)
O(10 ⁱⁱ)-Mg(2)-O(5)	96.12(14)	O(18)-Mg(5)-O(21)	91.07(13)
O(13)-Mg(2)-O(7)	96.97(12)	O(6 ^v)-Mg(5)-O(19)	93.35(14)
O(10 ⁱⁱ)-Mg(2)-O(7)	87.27(13)	O(18)-Mg(5)-O(19)	165.65(14)
O(5)-Mg(2)-O(7)	169.00(15)	O(21)-Mg(5)-O(19)	102.00(12)
O(13)-Mg(2)-O(3)	96.74(14)	O(6 ^v)-Mg(5)-O(14)	94.00(16)
O(10 ⁱⁱ)-Mg(2)-O(3)	171.22(14)	O(18)-Mg(5)-O(14)	88.42(14)
O(5)-Mg(2)-O(3)	76.45(14)	O(21)-Mg(5)-O(14)	171.59(15)
O(7)-Mg(2)-O(3)	99.19(12)	O(19)-Mg(5)-O(14)	77.78(14)
O(13)-Mg(2)-O(2)	173.65(13)	O(6 ^v)-Mg(5)-O(15)	172.68(13)
O(10 ⁱⁱ)-Mg(2)-O(2)	89.24(13)	O(18)-Mg(5)-O(15)	89.09(13)
O(5)-Mg(2)-O(2)	92.49(15)	O(21)-Mg(5)-O(15)	78.28(11)
O(7)-Mg(2)-O(2)	77.06(11)	O(19)-Mg(5)-O(15)	87.80(13)
O(3)-Mg(2)-O(2)	86.45(13)	O(14)-Mg(5)-O(15)	93.31(15)
O(24 ^{iv})-Mg(3)-O(4 ⁱⁱ)	90.38(15)	O(22 ⁱⁱⁱ)-Mg(6)-O(14)	92.79(15)
O(24 ^{iv})-Mg(3)-O(11 ⁱⁱ)	98.78(15)	O(22 ⁱⁱⁱ)-Mg(6)-O(16)	90.00(12)
O(4 ⁱⁱ)-Mg(3)-O(11 ⁱⁱ)	90.66(13)	O(14)-Mg(6)-O(16)	90.34(15)
O(24 ^{iv})-Mg(3)-O(2)	93.23(14)	O(22 ⁱⁱⁱ)-Mg(6)-O(17 ⁱⁱ)	95.20(12)
O(4 ⁱⁱ)-Mg(3)-O(2)	169.35(16)	O(14)-Mg(6)-O(17 ⁱⁱ)	102.34(15)
O(11 ⁱⁱ)-Mg(3)-O(2)	98.67(13)	O(16)-Mg(6)-O(17 ⁱⁱ)	166.00(13)
O(24 ^{iv})-Mg(3)-O(7)	91.92(13)	O(22 ⁱⁱⁱ)-Mg(6)-O(23 ⁱⁱ)	95.10(13)
O(4 ⁱⁱ)-Mg(3)-O(7)	92.06(14)	O(14)-Mg(6)-O(23 ⁱⁱ)	172.11(15)
O(11 ⁱⁱ)-Mg(3)-O(7)	168.94(16)	O(16)-Mg(6)-O(23 ⁱⁱ)	89.81(13)
O(2)-Mg(3)-O(7)	77.82(12)	O(17 ⁱⁱ)-Mg(6)-O(23 ⁱⁱ)	76.81(12)
O(24 ^{iv})-Mg(3)-O(9 ⁱⁱ)	174.99(16)	O(22 ⁱⁱⁱ)-Mg(6)-O(19)	171.11(14)
O(4 ⁱⁱ)-Mg(3)-O(9 ⁱⁱ)	89.20(13)	O(14)-Mg(6)-O(19)	78.58(15)
O(11 ⁱⁱ)-Mg(3)-O(9 ⁱⁱ)	76.23(12)	O(16)-Mg(6)-O(19)	87.93(13)
O(2)-Mg(3)-O(9 ⁱⁱ)	88.07(13)	O(17 ⁱⁱ)-Mg(6)-O(19)	88.80(12)
O(7)-Mg(3)-O(9 ⁱⁱ)	93.08(14)	O(23 ⁱⁱ)-Mg(6)-O(19)	93.54(13)

Tabelle 4.23: O-M-O-Winkel in β -MgFA (°).

4 Ergebnisse der Metall(II)formiate

Abstände [Å]		Abstände [Å]	
Mg(1) ... Mg(2)	3,1784(18)	Mg(4) ... Mg(5)	3,1559(22)
Mg(2) ... Mg(3)	3,2046(21)	Mg(5) ... Mg(6)	3,1584(17)
Mg(3 ⁱ) ... Mg(1)	3,1784(20)	Mg(4) ... Mg(6 ⁱ)	3,1726(21)
Mg(1) ... Mg(3)	5,3583(19)	Mg(6) ... Mg(4)	5,4091(21)
Mg(3 ⁱ) ... Mg(2)	5,4121(20)	Mg(5) ... Mg(6 ⁱ)	5,3777(18)
Mg(2 ⁱ) ... Mg(1)	5,4242(19)	Mg(4 ⁱⁱ) ... Mg(5)	5,3642(21)
Mg(1) ... Mg(2 ⁱⁱⁱ)	5,4186(18)	Mg(4 ^{vi}) ... Mg(1)	6,0592(24)
Mg(1) ... Mg(3 ⁱⁱⁱ)	5,9187(23)	Mg(5 ⁱⁱⁱ) ... Mg(1)	6,0104(18)
Mg(2) ... Mg(5)	5,9738(17)	Mg(5 ⁱⁱⁱ) ... Mg(2)	5,2508(18)
Mg(2) ... Mg(6)	5,3456(19)	Mg(6 ^v) ... Mg(4)	5,9245(23)
Mg(3) ... Mg(4 ^{vi})	4,6696(14)	Mg(6 ^v) ... Mg(5)	5,3772(17)
Mg(3) ... Mg(6 ^{vi})	6,0794(25)		

Tabelle 4.24: Magnesium-Magnesium-Abstände in β -MgFA (Å).

Schwingung [100]	β -MgFA
ν_1 , CH-Streck	2923 w, 2898 m, 2881 m, 2868 m
Kombinationsschwingungen	2826 vw, 2788 w, 2749 w, 2695 w
ν_4 , OCO-Streck, asym	1688 s, 1678 s, 1642 s, 1614 s, 1603 s
ν_5 , ν_2 ; OCO-Deform. asym., OCO-Streck, sym	1404 m, 1389 s, 1379 s, 1369 sh, 1346 s
ν_6 , out-of-plane Deform.	1685 vw, 1074 w
ν_3 , OCO-Deform., sym	810 s, 796 sh, 788 s

Tabelle 4.25: Wellenzahlen (cm^{-1}) der IR-Absorptionsbanden von festem β -MgFA, s stark, m mittel, w schwach, sh Schulter, vw sehr schwach.

4.7 Vergleich der in unterschiedlichen Modifikationen auftretenden Formiate

4.7.1 α -, β - und γ -FeFA

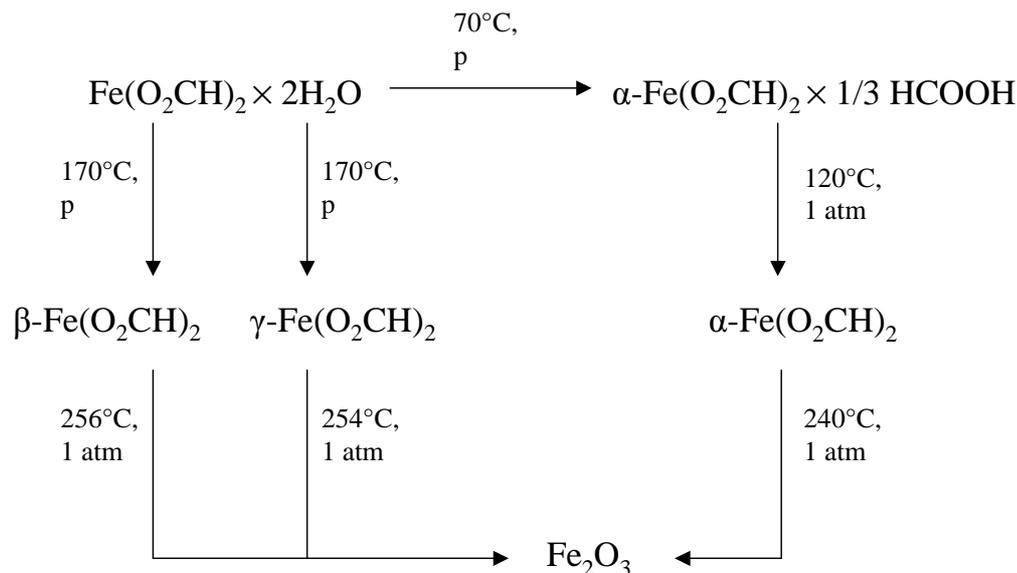


Abbildung 4.39: Reaktionsschema von wasserfreien und wasserhaltigen Eisenformiaten. Die Temperaturen der Phasenumwandlungen beruhen auf STA-Messungen.

Wasserfreie Eisenformiate existieren in drei verschiedenen Modifikationen. In der Abb. 4.39 sind die Reaktionsbedingungen zu den einzelnen Produkten zusammengefasst. α -FeFA entsteht bei Raumtemperatur und, phasenrein, bei milden solvo-thermalen Reaktionen bis 100°C . Die Kanalstruktur beinhaltet Ameisensäure, die bei 120°C ausgetrieben werden können. Die Struktur ist gänzlich verschieden im Vergleich mit den beiden anderen Modifikationen des Eisenformiat.

β - und γ -FeFA haben eine miteinander verwandte Struktur. Sie entstehen unter solvo-thermalen Bedingungen bei 170°C . Eine gegenseitige Umwandlung wird nicht beobachtet. Die geschlossenen Struktur der beiden Modifikationen ist gegen Zersetzung etwas stabiler als die offene Gerüststruktur des α -FeFAs.

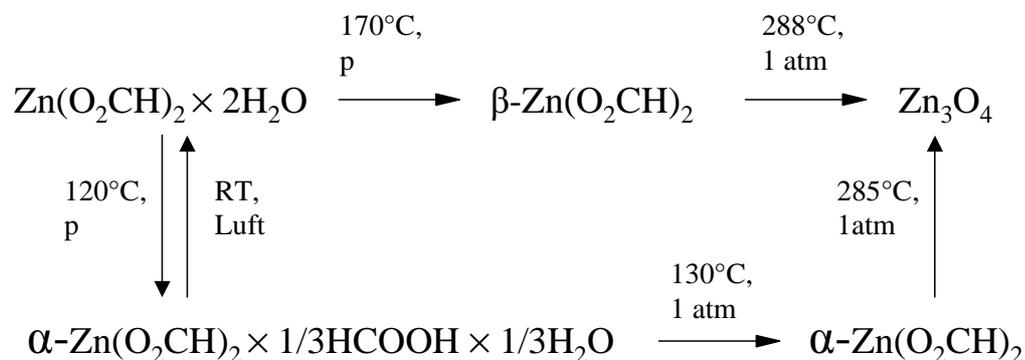
4.7.2 α - und β -ZnFA

Abbildung 4.40: Reaktionsschema von wasserfreiem und wasserhaltigem Zinkformiat. Die Temperaturen der Phasenumwandlungen beruhen auf STA-Messungen.

Wasserfreie Zinkformiate treten in zwei Modifikationen auf (Abb. 4.40). α -ZnFA entsteht bei sehr milden solvothermalen Reaktionen um 100°C . In den Hohlräumen der Struktur ist Lösungsmittel (Ameisensäure und Wasser) enthalten, das bei 130°C den Kristall verlässt.

β -ZnFA ist das Produkt der Reaktionen bei höhere Temperaturen (160°C). Es handelt sich bei diesem Produkt um eine geschlossene Struktur, die gegen Zersetzung ähnlich stabil ist wie α -ZnFA.

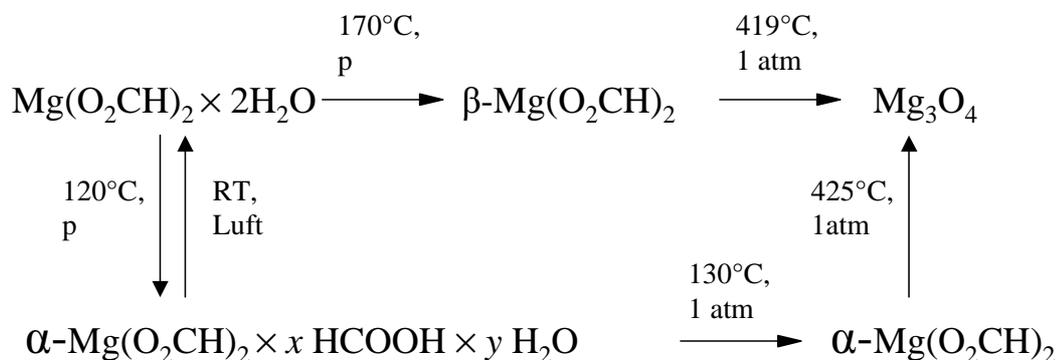
4.7.3 α - und β -MgFA

Abbildung 4.41: Reaktionsschema von wasserfreiem und wasserhaltigem Magnesiumformiat. Die Temperaturen der Phasenumwandlungen beruhen auf STA-Messungen.

Wasserfreie Magnesiumformiate treten wie die Zinkformiate in zwei Modifikationen auf (Abb. 4.41). α -MgFA ist das Produkt bei sehr milden solvothermalen Reaktionen um 100°C . In den Hohlräumen der Struktur ist Lösungsmittel (Ameisensäure und Wasser) enthalten, das bei 130°C den Kristall verlässt.

β -MgFA entsteht bei höheren Temperaturen (170°C). Beide Magnesiumformiate sind gegenüber Zersetzung die stabilsten beobachteten Formiate.

4.8 FeFACl – Fe₃(OOCH)₅Cl(OH₂)

Enthalten die Autoklaven bei den Versuchen zur Synthese von Eisenformiate Spuren von Chloridionen, so kristallisiert neben γ -FeFA das Eisenformiatchloridhydrat Fe₃(OOCH)₅Cl(OH₂). FeFACl liegt in der hexagonalen Raumgruppe $P3_2$ (Nr. 145) mit den Gitterparametern $a = 12,226(2)$, $c = 7,5903(19)$ Å und $Z = 3$ vor (Tab. 7.28). Ähnlich wie β - und γ -FeFA ist auch FeFACl aus Ketten von zweifach über ein Atom verbrückten Eisenzentren aufgebaut. Der Aufbau der Ketten in sich ist allerdings sehr verschieden von denen der reinen Eisenformiate. Er ähnelt eher dem Aufbau der Ketten im β -MgFA.

FeFACl besitzt drei unterschiedliche Ketten in der Elementarzelle. Diese Ketten laufen entlang der **c**-Achse (Abb 4.42). Die Eisenatome sind oktaedrisch von Ligandatomen umgeben und bilden eine Helix um die ebenfalls in **c**-Richtung verlaufenden 3_2 -Achsen. Jede Kette ist aus kristallographischer Sicht aus einem Eisenatom aufgebaut. Die drei unterschiedlichen Ketten haben verschiedene Ligandsphären. Alle Atome befinden sich auf der in der Raumgruppe $P3_2$ einzig möglichen, allgemeinen Lage $3a$.

Die Kette Nr. 2 mit Fe(2) als Eisenatom zeigt das gleiche Verknüpfungsmuster wie die Ketten in β -MgFA (Abb. 4.43). Die Eisenatome sind jeweils zweifach über μ_2 -Sauerstoffatome miteinander verbrückt. Die zwei nicht verbrückenden Sauerstoffatome stehen *cis* zueinander. O(4^{vi}), eines der beiden einfach an das Zentralatom Fe(2) koordinierenden Ligandatome, gehört zu der Formiatgruppe, die mit O(3^{vii}) entgegengesetzt der **c**-Richtung zwischen Fe(2^{vi}) und Fe(2^{vii}) eine μ_2 -Sauerstoffbrücke bildet. Die andere Formiatgruppe, die mit dem nichtverbrückenden Sauerstoffatom O(10) an Fe(1) koordiniert, verbrückt mit dem zweiten Sauerstoffatom O(9) in der Kette Nr. 3 zwischen Fe(3) und Fe(3^{viii}). Über die nicht innerhalb der Kette verbrückende Formiatgruppe O(7^{vi})-C(4^{vi})H(4^{vi})-O(8^{vi}), die mit O(7^{vi}) zwischen Fe(2) und Fe(2^{vi}) eine μ_2 -Sauerstoffbrücke bildet, ist die Kette Nr. 2 mit der Kette Nr. 1 gebunden. O(8^{vi}) koordiniert nur an Fe(1^{vi}).

Fe(1), das Zentralatom der Kette Nr. 1, ist von Formiat- und Chloridionen um-

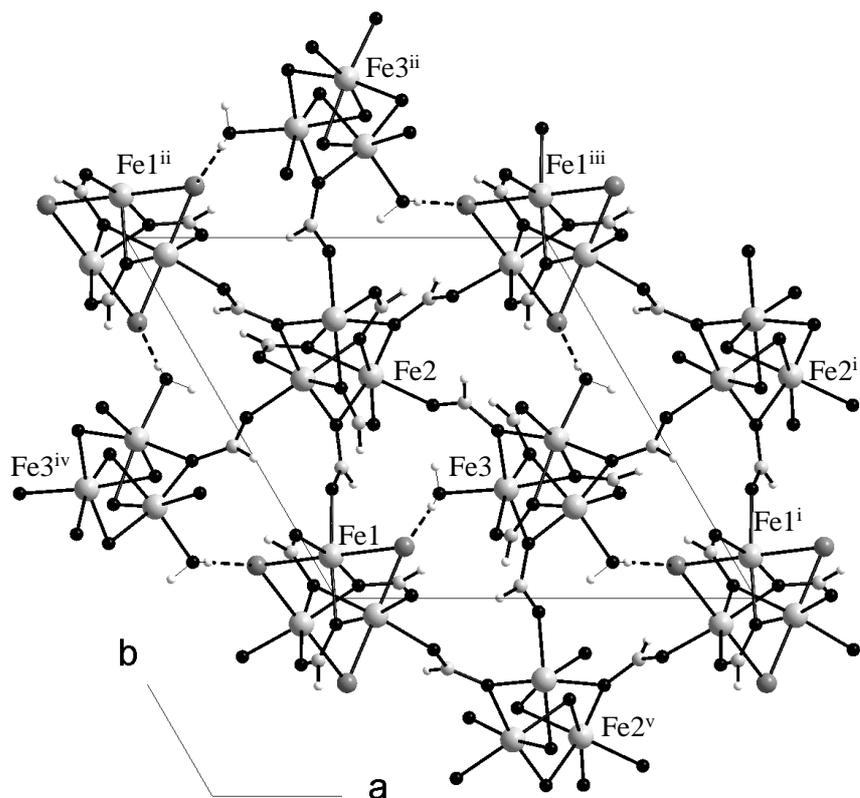


Abbildung 4.42: Die Darstellung des FeFACls in der Projektion entlang der c -Richtung erlaubt den Blick auf die Ketten. Alle drei Ketten, die jeweils ein Eisenatom enthalten, unterscheiden sich in ihren Liganden. Fe(1) ist von Formiat und Chlorid, Fe(2) nur von Formiat und Fe(3) von Formiat und Wasser umgeben. Symmetriecode: (i) $1 + x, y, z$, (ii) $x, 1 + y, z$, (iii) $1 + x, 1 + y, z$, (iv) $-1 + x, y, z$, (v) $x, -1 + y, z$.

geben (Abb. 4.44). Die Koordination des Metallatoms und der Aufbau der Kette entsprechen den Gegebenheiten in der Kette Nr. 2. Der einzige Unterschied ist, dass das in der Kette Nr. 2 μ_2 -verbrückende Sauerstoffatom, über das die Verbindung zu einer weiteren Kette besteht, durch ein Chloridion ersetzt ist. Fe(1) ist somit oktaedrisch von verschiedenen Ligandatomen umgeben. Jeweils zwei in der Kette benachbarte Eisenatome sind über die zwei *cis* zueinander stehenden μ_2 -Sauerstoff- bzw. μ_2 -Chloratome O(1) und Cl miteinander verbrückt. O(1) gehört

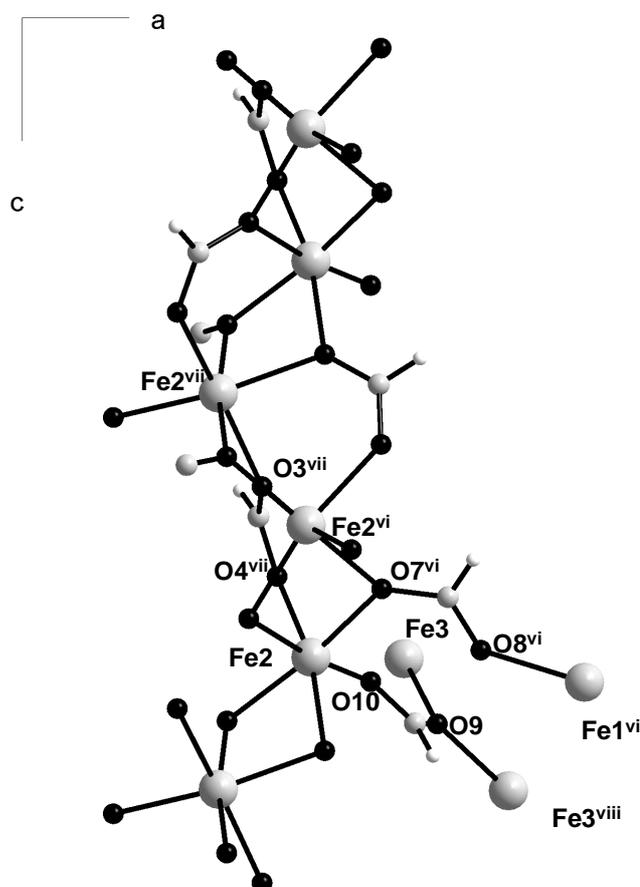


Abbildung 4.43: Fe(2), das die Kette Nr. 2 bildet, ist nur von Formiaten umgeben.
 Symmetriecode: (vi) $1 - y, 1 + x - y, -\frac{1}{3} + z$; (vii) $-x + y, 1 - x, -\frac{2}{3} + z$; (viii) $1 - x + y, 1 - x, \frac{1}{3} + z$.

zu der Formiatgruppe, die mit O(2) an Fe(1^{xiii}) einfach koordiniert. Die innerhalb der Kette verbrückenden Formiatgruppen gehen somit, anders als in Kette Nr. 1, vom einfach zum zweifach koordinierten Sauerstoffatom in *c*-Richtung. Die beiden Chloridionen an einem Eisenkation stehen *trans* zueinander. Wie auch in den anderen Ketten stehen die nichtverbrückenden Atome O(8) und O(2^{xiv}) *cis* zueinander. Über die Formiatgruppe O(8)-C(4)H(4)-O(7) wird die Kette Nr. 1 mit der Kette Nr. 2 verknüpft. Das Chloridion bildet über eine Wasserstoffbrückenbindung zu dem Wasserliganden am Fe(3^{xi}) die Verknüpfung zur Kette Nr. 3 aus.

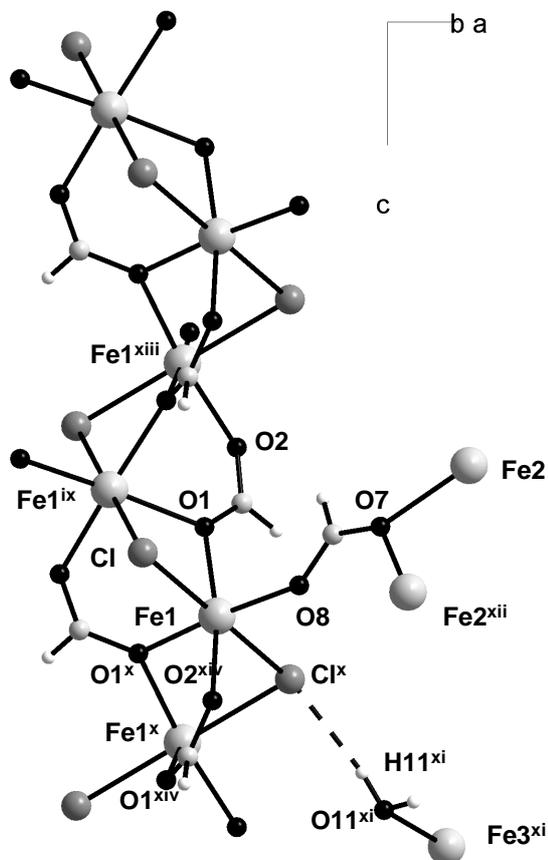


Abbildung 4.44: Fe(1), das die Kette Nr. 1 bildet, ist von Formiat- und Chloridionen umgeben. Symmetriecode: (ix) $-y, x - y, -\frac{1}{3} + z$; (x) $-x + y, -x, \frac{1}{3} + z$; (xi) $x, y, 1 + z$; (xii) $-x + y, 1 - x, \frac{1}{3} + z$; (xiii) $-x + y, -x, -\frac{2}{3} + z$; (xiv) $-y, x - y, \frac{2}{3} + z$.

Die dritte Kette wird durch das Zentralatom Fe(3) beschrieben (Abb. 4.45). Fe(3) ist von Formiationen und einem Wassermolekül umgeben. Es zeigt die gleiche Koordination wie Fe(2) mit dem Unterschied, dass das am Fe(3) einfach koordinierende Sauerstoffatom, dessen Formiatgruppe ihre zweite Koordinationsstelle nicht innerhalb der Kette einbringt sondern zur Kette Nr. 3 verbrückt, anstelle von einem Formiation von dem Wassermolekül H(11)-O(11)-H(12) eingenommen wird. Das Wassermolekül bildet wie beschrieben mit dem Chloridion am Fe(2) über eine Wasserstoffbrückenbindung die Verknüpfung zwischen den Ketten Nr. 1 und Nr. 3.

Das μ_2 -verbrückende Sauerstoffatom O(9^{xv}) gehört zu der Formiatgruppe, die die Brücke zwischen den Ketten Nr. 3 und Nr. 2 schlägt. Die Formiatgruppe, die mit O(6^{viii}) nur an Fe(3^{xv}) koordiniert, verbrückt mit O(5^{viii}) innerhalb der Kette die in **c**-Richtung folgenden Eisenatome Fe(3) und Fe(3^{viii}) miteinander.

Durch den Austausch einer Formiatgruppe durch ein Chloridion und ein Wassermolekül steigt die Flexibilität der Verknüpfung. Das starre Gerüst der Formiatbrücken zwischen den Ketten wird durch eine labile Wasserstoffbrückenbindung flexibler.

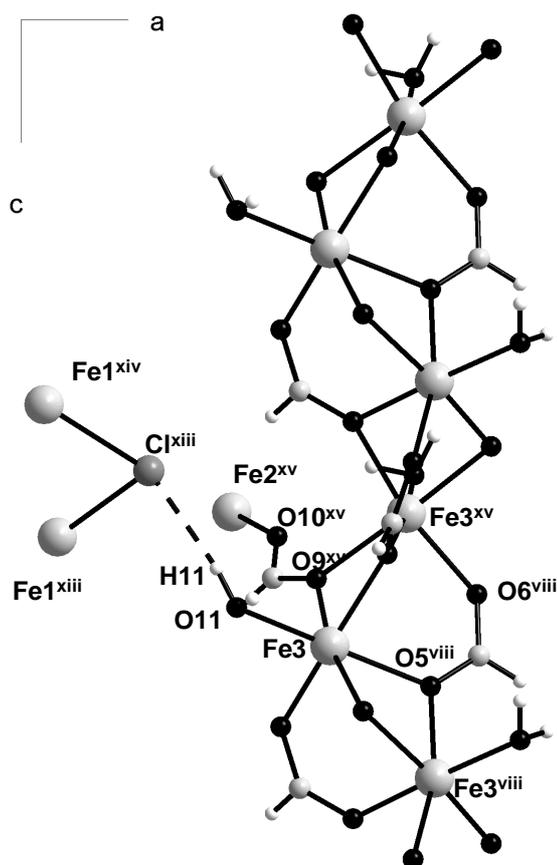


Abbildung 4.45: Fe(3), das die Kette Nr. 3 bildet, ist von Formiaten und einem Wassermolekül umgeben. Symmetriecode: (xv) $1 - y, x - y, -\frac{1}{3} + z$; (xvi) $x, y, -1 + z$; (xvii) $1 - x + y, 1 - x, -\frac{2}{3} + z$; (xviii) $1 - y, x - y, \frac{2}{3} + z$.

lekül steigt die Flexibilität der Verknüpfung. Das starre Gerüst der Formiatbrücken zwischen den Ketten wird durch eine labile Wasserstoffbrückenbindung flexibler.

Bindungslängen [Å]		Bindungslängen [Å]	
Fe(1)–O(8)	2,062(6)	Fe(2)–O(3)	2,123(7)
Fe(1)–O(2 ^{xiv})	2,070(8)	Fe(2)–O(7)	2,140(7)
Fe(1)–O(1)	2,137(8)	Fe(2)–O(3 ^{vi})	2,159(7)
Fe(1)–O(1 ^x)	2,148(6)	Fe(3 ^{xv})–O(6 ^{viii})	2,066(8)
Fe(1)–Cl(1 ^x)	2,496(3)	Fe(3)–O(11)	2,096(7)
Fe(1)–Cl(1)	2,523(3)	Fe(3)–O(9)	2,130(7)
Fe(2)–O(10)	2,054(7)	Fe(3)–O(5)	2,135(7)
Fe(2)–O(4 ^{vii})	2,102(8)	Fe(3)–O(9 ^{xv})	2,150(7)
Fe(2)–O(7 ^{vi})	2,110(7)	Fe(3)–O(5 ^{vii})	2,171(6)

Tabelle 4.26: M–O-Bindungslänge in FeFACl (Å).

Der Abstand zwischen den Eisenatomen steigt (Tab. 4.28). Während in β -ZnFA ebenso wie in dem entsprechenden Teil des β -MgFA die Formiatketten eine gleiche Ausrichtung besitzen, ist in FeFACl die Kette Nr. 3 durch den erweiterten Eisenabstand zwischen Kette Nr. 1 und Nr. 3 um ihre Achse gedreht. Wie in β -MgFA liegen die Metallatome in FeFACl bezüglich der Kettenrichtung auf gleicher Höhe. In β -ZnFA ist dies nicht der Fall. Vor allem die Aufweitung des Abstandes zwischen den Ketten Nr. 1 und Nr. 3 und die damit einhergehenden Streckung entlang der [110]-Richtung scheinen die höhere Symmetrie zu ermöglichen.

Diese Verbindung ist eine interessante Erweiterung der reinen Metall(II)formiate, da es sich mit der hexagonalen Elementarzelle um ein Kristallsystem und mit der 3_1 -Symmetrie in der Kette um eine Symmetrie handelt, die in den reinen Formiaten zwar angestrebt, aber nicht erreicht wird. γ -FeFA besitzt eine fast hexagonale Zelle, die Ketten in β -FeFA und β -ZnFA sind in einer quasi-hexagonal dichtesten Packung angeordnet. Die Anordnung der Ketten ähnelt jeweils der des FeFACl, das in einer hexagonalen Zelle kristallisiert. Die Ketten selbst unterscheiden sich in ihrem Aufbau voneinander. Die Ketten des β -MgFA hingegen und eine der Ketten im β -ZnFA zeigen fast 3_1 -Symmetrie, die Ketten des FeFACl besitzen 3_2 -Symmetrie. Durch die Flexibilisierung der Verknüpfung der Ketten ist es möglich, die Symmetrie der Ketten zu erhöhen.

4 Ergebnisse der Metall(II)formiate

Bindungswinkel(°)		Bindungswinkel(°)	
O(8)–Fe(1)–O(2 ^{xiv})	88.2(3)	O(6 ^{xviii})–Fe(3)–O(11)	94.6(3)
O(8)–Fe(1)–O(1)	97.7(3)	O(6 ^{xviii})–Fe(3)–O(9)	93.5(3)
O(2 ^{xiv})–Fe(1)–O(1)	170.6(3)	O(11)–Fe(3)–O(9)	98.5(3)
O(8)–Fe(1)–O(1 ^x)	174.4(3)	O(6 ^{xviii})–Fe(3)–O(5)	165.6(3)
O(2 ^{xiv})–Fe(1)–O(1 ^x)	91.4(3)	O(11)–Fe(3)–O(5)	92.2(3)
O(1)–Fe(1)–O(1 ^x)	83.47(13)	O(9)–Fe(3)–O(5)	98.0(3)
O(8)–Fe(1)–Cl(1 ^x)	92.1(2)	O(6 ^{xviii})–Fe(3)–O(9 ^{xv})	90.4(3)
O(2 ^{xiv})–Fe(1)–Cl(1 ^x)	88.9(2)	O(11)–Fe(3)–O(9 ^{xv})	90.9(3)
O(1)–Fe(1)–Cl(1 ^x)	98.3(2)	O(9)–Fe(3)–O(9 ^{xv})	169.52(18)
O(1 ^x)–Fe(1)–Cl(1 ^x)	82.3(2)	O(5)–Fe(3)–O(9 ^{xv})	76.8(3)
O(8)–Fe(1)–Cl(1)	88.2(2)	O(6 ^{xviii})–Fe(3)–O(5 ^{viii})	88.6(3)
O(2 ^{xiv})–Fe(1)–Cl(1)	91.0(2)	O(11)–Fe(3)–O(5 ^{viii})	174.2(3)
O(1)–Fe(1)–Cl(1)	81.87(19)	O(9)–Fe(3)–O(5 ^{viii})	76.5(2)
O(1 ^x)–Fe(1)–Cl(1)	97.4(2)	O(5)–Fe(3)–O(5 ^{viii})	85.73(12)
Cl(1 ^x)–Fe(1)–Cl(1)	179.69(14)	O(9 ^{xv})–Fe(3)–O(5 ^{viii})	93.9(3)
O(10)–Fe(2)–O(4 ^{vii})	81.5(3)		
O(10)–Fe(2)–O(7 ^{vi})	99.0(3)		
O(4 ^{vii})–Fe(2)–O(7 ^{vi})	91.0(3)		
O(10)–Fe(2)–O(3)	99.1(3)		
O(4 ^{vii})–Fe(2)–O(3)	166.8(3)		
O(7 ^{vi})–Fe(2)–O(3)	101.9(3)		
O(10)–Fe(2)–O(7)	90.2(3)		
O(4 ^{vii})–Fe(2)–O(7)	89.0(3)		
O(7 ^{vi})–Fe(2)–O(7)	170.6(2)		
O(3)–Fe(2)–O(7)	77.8(3)		
O(10)–Fe(2)–O(3 ^{vi})	173.1(3)		
O(4 ^{vii})–Fe(2)–O(3 ^{vi})	92.5(3)		
O(7 ^{vi})–Fe(2)–O(3 ^{vi})	77.7(3)		
O(3)–Fe(2)–O(3 ^{vi})	87.53(13)		
O(7)–Fe(2)–O(3 ^{vi})	92.9(3)		

Tabelle 4.27: O–M–O-Winkel in FeFACl (°).

Abstände [Å]		Abstände [Å]	
Fe(1) ... Fe(1 ^{ix})	3,3362(17)	Fe(2) ... Fe(3)	5,1563(21)
Fe(1) ... Fe(1 ^{xiii})	5,5077(15)	Fe(2) ... Fe(3 ^{viii})	6,2622(22)
Fe(1) ... Fe(2)	6,1935(21)	Fe(3) ... Fe(3 ^{xv})	3,2583(15)
Fe(1) ... Fe(2 ^{xii})	5,2800(21)	Fe(3) ... Fe(3 ^{xvii})	5,4608(15)
Fe(2) ... Fe(2 ^{vi})	3,2128(16)	Fe(3) ... Fe(1 ^{xiii})	5,7206(23)
Fe(2) ... Fe(2 ^{vii})	5,4338(15)	Fe(3) ... Fe(1 ^{xiv})	7,1624(23)

Tabelle 4.28: Eisen-Eisen-Abstände in FeFACl (Å).

5 Ergebnisse der Metall(III)formiate

5.1 FeFA3 – Fe(OOCH)₃ × HCOOH

Eisen(III)formiat kristallisiert in der kubischen Raumgruppe $Im\bar{3}$ (Nr. 204) mit der Elementarzellenlänge $a = 11,7392(14)$ Å (Tab. 7.31). Die asymmetrische Einheit enthält ein Eisen-, ein Formiat und zwei nur teilweise besetzte Positionen von Ameisensäuremolekülen.

Das Eisenion liegt auf dem Inversionszentrum auf der dreizähligen Achse (8c), z.B. $(\frac{1}{4}, \frac{1}{4}, \frac{1}{4})$. Das Kohlenstoffatom C(1) der Formiatgruppe sitzt, ebenso wie das Proton H(1), auf einer Spiegelebene (Punktlage 24g), das Sauerstoffatom O(1) liegt auf der allgemeinen Lage (48h). Durch die Spiegelebene, die durch C(1) geht, wird die Formiatgruppe O(1)-C(1)H(1)-O(1ⁱ) vervollständigt. Die Eisenatome sind oktaedrisch von sechs Sauerstoffatomen O(1) verschiedener Formiatgruppen umgeben. Über die Formiatgruppen werden sie zum nächsten Eisenatom verbrückt (Abb. 5.1). Auf diese Weise entsteht ein würfelförmiger Käfig, in dessen Ecken Eisenatome und auf dessen Kanten Formiationen liegen. Der Eisen-Eisen-Abstand beträgt 5,870(1) Å (Tab. 5.1). Die Formiatgruppen sind mit beiden Sauerstoffatomen einfach koordinierend.

Bedingt durch die dreizählige Achse gibt es kristallographisch gesehen zwei verschiedene Eisenformiat-Käfige, die über ihre Flächen miteinander verknüpft sind. Pro Elementarzelle gibt es zweimal den Käfig Nr. 1 (einmal in der Mitte und acht Mal an den Ecken ($\frac{1}{8}$)) und sechs Mal den Käfig Nr. 2 (sechs Mal an den Flächen ($\frac{1}{2}$) und zwölf Mal an den Kanten ($\frac{1}{4}$)). Die dreizähligen Achsen bilden die Raumdiagonalen der Käfige der Nr. 1. In jedem Käfig befindet sich ein Ameisensäuremolekül. Die Lösungsmittelmoleküle sind über mehrere Positionen fehlgeordnet. Durch die

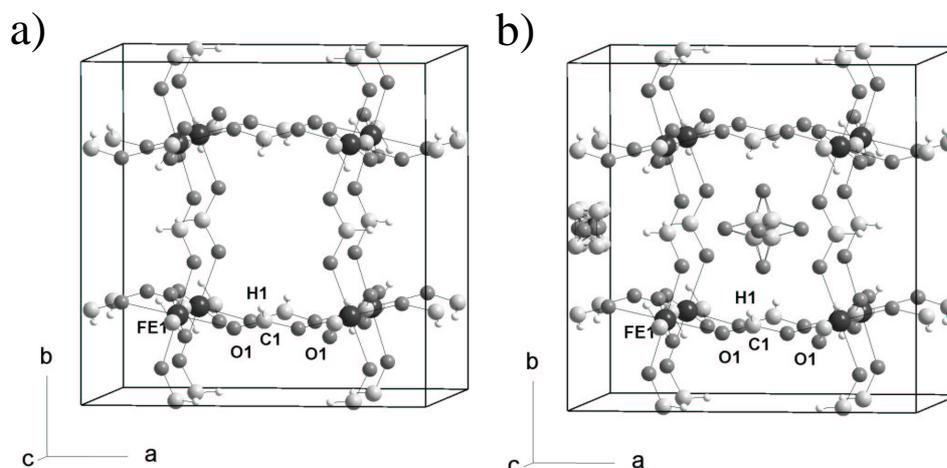


Abbildung 5.1: a) Die Elementarzelle des FeFA3s zeigt würfelförmige Käfige über Formiatanionen verbrückter Eisenionen. b) Beide kristallographisch unterschiedlichen Käfige sind mit einem fehlgeordneten Ameisensäuremolekül besetzt. Insgesamt ist in jedem Käfig ein Solvatmolekül enthalten.

Bindungslängen [Å]		Bindungswinkel [°]	
Fe–O(1)	1,996(1)	O(1)–Fe–O(1 ⁱⁱ)	90,26(3)
C(1)–O(1)	1,246(1)	O(1)–Fe–O(1 ⁱⁱⁱ)	89,74(3)
C(1)–H	0,87(3)	O(1)–Fe–O(1 ^{iv})	180,00(4)
Fe ... Fe(ⁱ)	5,870(1)	O(1)–C–O(1 ⁱ)	122,8(2)

Tabelle 5.1: Bindungslängen und -winkel in FeFA3. Symmetriecode: (i) $x, 1 - y, z$; (ii) y, z, x ; (iii) $\frac{1}{2} - z, \frac{1}{2} - x, \frac{1}{2} - y$; (iv) $\frac{1}{2} - x, \frac{1}{2} - y, \frac{1}{2} - z$.

Symmetrieoperationen befinden sich in jedem Käfig acht mögliche Positionen für die Kohlenstoffatome. Diese sind jeweils mit der Wahrscheinlichkeit von $\frac{1}{8}$ besetzt. Im Käfig Nr. 1 liegen die Kohlenstoffatome auf den Ecken eines Würfels. Die sechs möglichen Sauerstoffatome überkappen die Flächen des Würfels aus Kohlenstoffatomen. Um das Formiation zu vervollständigen, haben sie eine Besetzungswahrscheinlichkeit von $\frac{1}{3}$. Im Käfig Nr. 2 liegen die Kohlenstoffatome auf den Ecken eines Quaders. Zwei unterschiedliche Sauerstoffpositionen liegen in einer Ebene innerhalb des selben. Eine der beiden O(3a)-Positionen sowie eine der vier O(3b)-Positionen

ist besetzt.

Betrachtet man die Struktur in Schichten, so ergibt sich ein ähnliches Netz wie es auch bei MnFA beobachtet wird: Die Metallatome sind über *anti,anti*-Formiatbrücken verknüpft (Abb. 5.1 im Vergleich mit Abb. 4.3a). Im Unterschied zu MnFA, bei dem ein rautenförmiges Netz entsteht, weist FeFA3 ein quadratisches Netz auf, an dessen Kanten Formiatgruppen sitzen, die mit beiden Sauerstoffatomen einfach koordinieren. Aufgrund der höheren Metallladung und der damit größeren Anzahl der Gegenionen, wird im FeFA3 keine μ_2 -sauerstoffverbrückte Kette vorgefunden. Das Netz wird in alle drei Raumrichtungen fortgeführt.

FeFA3 zersetzt sich bei Raumtemperatur langsam. Die grünlich transparenten Kristalle werden braun. Das Abbauprodukt ist kristallin (Abb. 5.2). Durch die kubi-

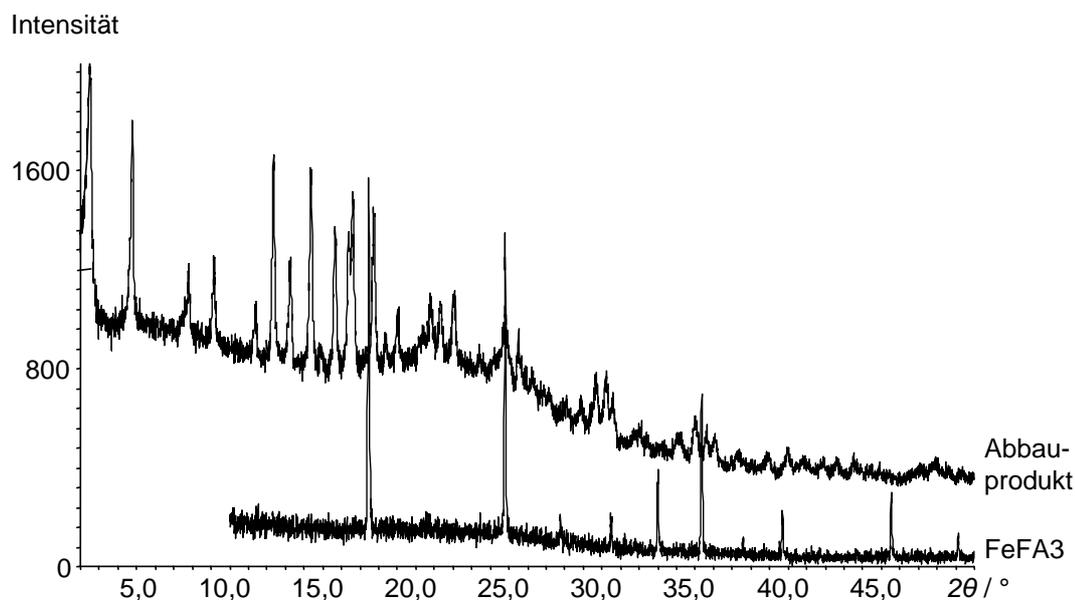


Abbildung 5.2: Pulverpattern von FeFA3 im Vergleich mit dem Abbauprodukt.

sche Symmetrie sind allerdings so viele Abbauwege möglich, dass die Kristalle nach außen zwar heil wirken, aber polykristallinen Charakter haben. Selbst unter dem Elektronenmikroskop lassen sich keine Risse erkennen. In der Simultanen Thermanalyse ist die Entfernung der Ameisensäuremoleküle aus den Käfigen nicht streng von der Zersetzung des Formiats zum Oxid zu trennen. In der DSC erkennt man einen endothermen Peak bei 111°C, der der Entfernung der Lösungsmittelmoleküle

entspricht, und bei 239°C einen exothermer Peak, der der Verbrennung des Formiats entspricht. Mit Hilfe der DSC-Kurve und der DTG-Kurve ist es möglich, den Masseverlust auf diese beiden Stufen aufzuteilen. Auf die erste Stufe entfallen somit 18,5% (theor. 19,4%), auf die Verbrennung zum Oxid 48% (theor. 46,9%).

Das Infrarot-Spektrum belegt die Annahme, dass Ameisensäure in den Käfigen

Schwingung [100]	FeFA3
HCOOH	3397 s
Kombinationsschwingungen	3017 w, 2963 w, 2915 w, 2744
HCOOH	1728 s
ν_4 , OCO-Streck., asym	1559 s
ν_5 , ν_2 ; OCO-Deform., asym, OCO-Streck., sym	1374 s
HCOOH	1126 s
ν_3 , OCO-Deform., sym	831 s 744 w 641 s

Tabelle 5.2: Wellenzahlen (cm^{-1}) der IR-Absorptionsbanden von festem FeFA3, s stark, m mittel, w schwach, sh Schulter, vw sehr schwach.

vorliegt. Deutlich ist die OH-Schwingung bei 3397 cm^{-1} und die Schwingung bei 1728 cm^{-1} zu sehen. Wasser ist dem IR-Spektrum nach in der Struktur nicht enthalten (Tab. 5.2).

Cornia et al. finden in dem zu FeFA3 strukturell verwandten MnFA3 Kohlendioxid [81]. Das kann für das Eisen(III)formiat nicht bestätigt werden. Das IR-Spektrum weist nicht die für CO_2 typischen Banden der asymmetrischen C-O-Streckschwingung bei 2340 und 2362 cm^{-1} auf.

Vanadium(III)formiat existiert in einer isomorphen Struktur. Diese wird ebenso wie das hier beschriebene FeFA3 als Monosolvat der Ameisensäure beschrieben [113, 114].

5.2 MnFA3 - $\text{Mn}(\text{OOCH})_3 \times \frac{3}{5}\text{HCOOH} \times \frac{2}{5}\text{H}_2\text{O}$

Cornia et al. veröffentlichen 1999 die Struktur des MnFA3s [81]. Aus Einkristalldaten bestimmen sie die Struktur in der kubischen Raumgruppe $Im\bar{3}$ mit dem Gitterparameter $a = 11,736(2)$ Å. Sie berichten bereits von Vermutungen, dass die kubische Symmetrie auf dreifache Verzwilligung entlang [111] zurückzuführen ist, da Mn^{3+} mit seiner d^4 -Elektronenkonfiguration wegen der *Jahn-Teller*-Verzerrung nicht die berechnete nahezu perfekt oktaedrische Koordination einnehmen sollte. Die beschriebenen Probleme können bestätigt werden. Mit Hilfe von Einkristallda-

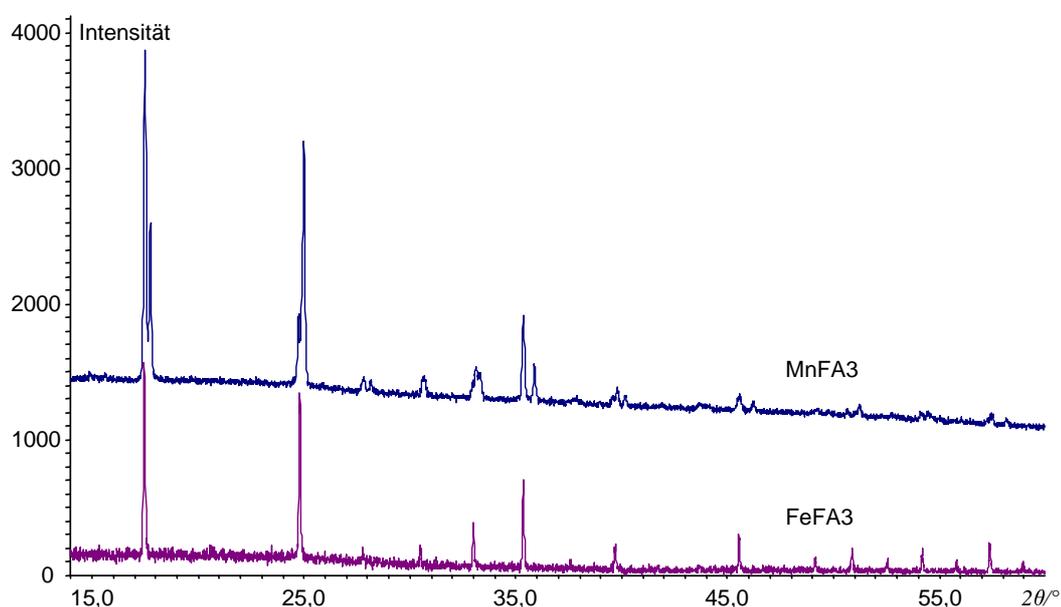


Abbildung 5.3: Das Pulverpattern von MnFA3 im Vergleich mit dem des in der kubischen Raumgruppe $Im\bar{3}$ kristallisierenden FeFA3s zeigt den Symmetrieabbau aus der kubischen Symmetrie zur orthorhombischen.

ten kann die Struktur nicht gelöst werden, es ist allerdings möglich, die kubische Symmetrie zu widerlegen. Die Daten der Einkristalldiffraktometrie bei 200 K belegen ebenso wie die Pulverröntgendaten bei Raumtemperatur für MnFA3 eine orthorhombische Raumgruppe. Im Pulverpattern sieht man deutlich, wie die einzelnen Peaks, die der kubischen Zelle entsprechen würden, aufgespalten sind (Abb. 5.3). Die Zellparameter werden mit den Daten bei 200 K auf $a = 11,644(2)$, $b = 11,758(2)$

und $c = 11,803(3)$ Å bestimmt. Die Daten der Pulverröntgenbeugung bei Raumtemperatur ergeben $a = 11,599(5)$, $b = 11,770(3)$ und $c = 11,806(8)$ Å (Tab. 7.34). Die Gitterparameter liegen nahe an der von Cornia et al. bestimmten kubischen Zelle. Unter der Annahme, dass die Mangan-Sauerstoff-Bindungen entlang einer Achse um jedes Manganatom verlängert sind und dass von jeder Formiatgruppe höchstens ein Sauerstoffatom eine solche verlängerte Bindung eingeht, ist es möglich den minimalen Symmetrieabbau zu bestimmen. Mit den Symmetrieelementen der Raumgruppe $P222$ (Nr. 16) ist es möglich, die geforderten Eigenschaften in ein Modell zu integrieren, das von der Struktur des tatsächlich in der kubischen Raumgruppe $Im\bar{3}$ kristallisierenden FeFA3 ausgeht (Abb. 5.4).

Der Symmetrieabbau von der Raumgruppe $Im\bar{3}$ zu $P222$ führt über drei verschiedene Wege. Der „Bärnighausen-Stammbaum“ ist in Abb. 5.5 abgebildet. Cornia et al. berichten bereits von Versuchen, die Struktur des MnFA3s in der Raumgruppe

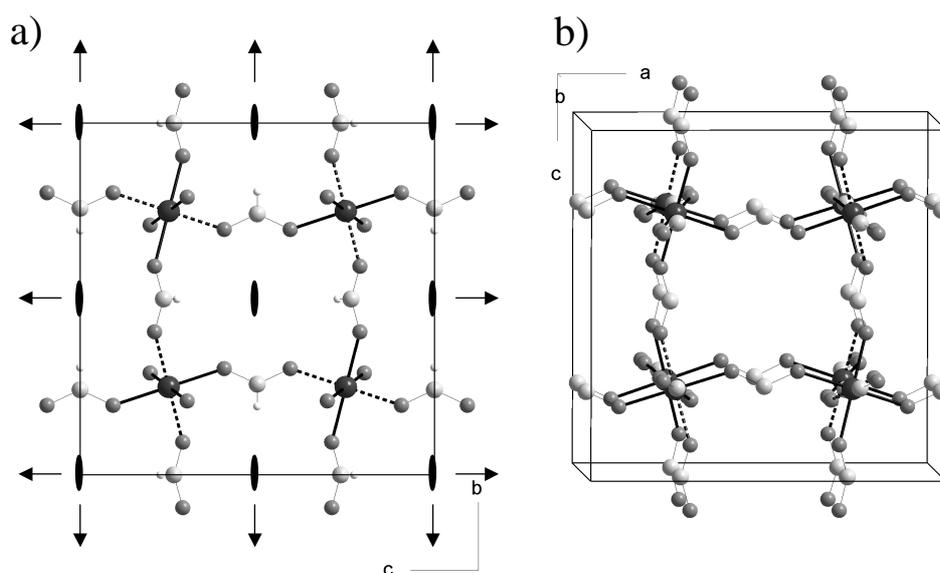


Abbildung 5.4: Das Strukturmodell des Gerüsts von MnFA3 in $P222$. Innerhalb der bc -Ebene befinden sich die verlängerten Metall-Sauerstoff-Bindungen (gepunktete Bindungen), die Symmetrieelemente der Raumgruppe sind angegeben (a). Entlang der a -Achse werden keine verlängerten Bindungsabstände vermutet, die Protonen sind zur besseren Übersicht nicht dargestellt (b).

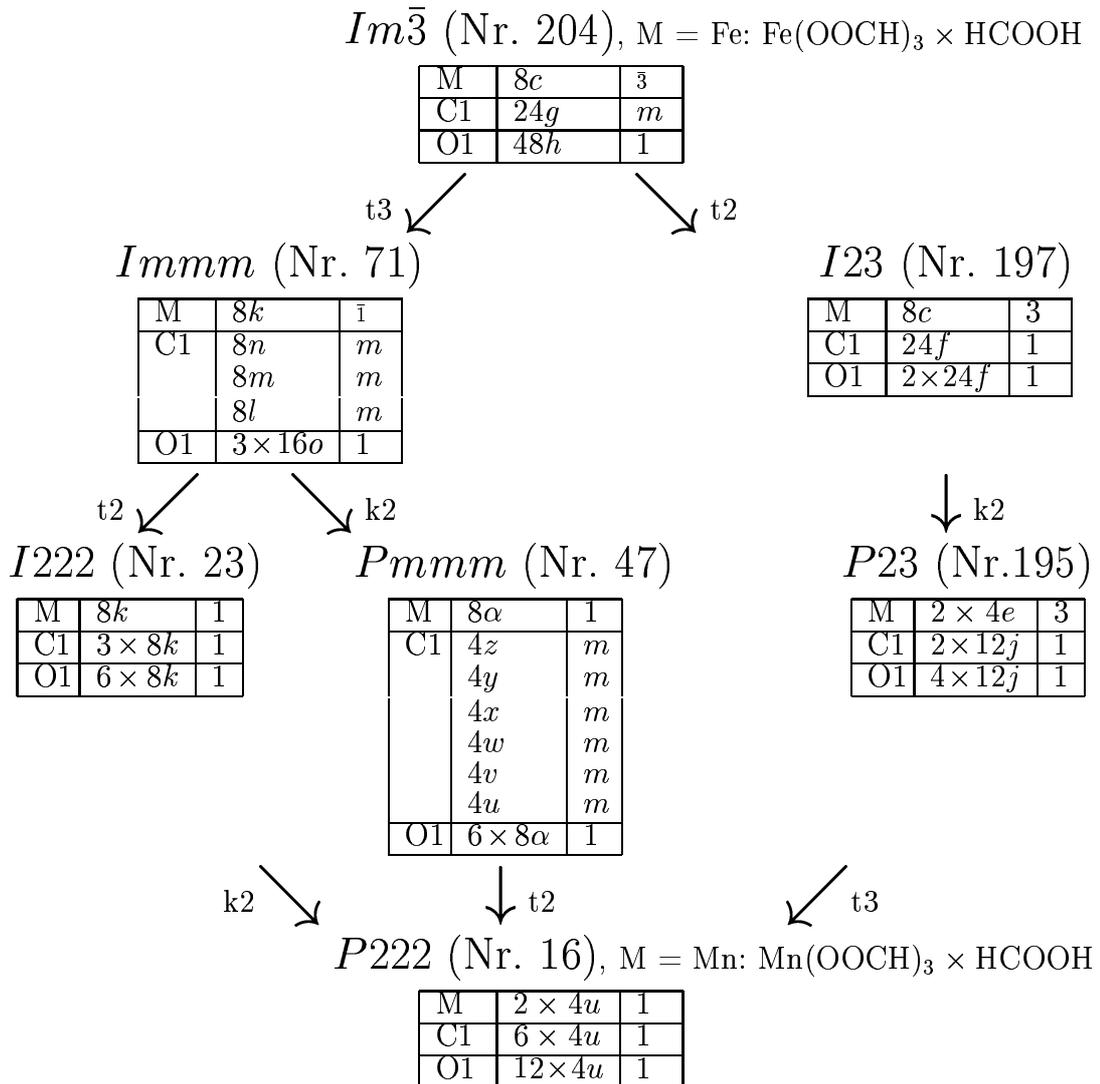


Abbildung 5.5: Mögliche Wege des Symmetrieabbaus (Bärnighausen-Stammbaum) von der Raumgruppe $Im\bar{3}$ (FeFA3) zu $P222$ (MnFA3).

$Immm$ zu lösen. Damit berücksichtigen sie aber nur den Verlust der dreizähligen Achse des Manganatoms durch die *Jahn-Teller*-Verzerrung (Wege t3). Die Bedingung, dass jede Formiatgruppe maximal eine verlängerte Sauerstoff-Metall-Bindung eingeht, führt zur Reduktion der Spiegelebene ebenso wie der Innenzentrierung (Wege t2 und k2).

In der Elementarzelle des MnFA3s kann man zwei längere Achsen (*b* und *c*) von der kürzeren *a*-Achse trennen. In der *bc*-Ebene befinden sich in diesem Modell die ver-

längerten Mangan-Sauerstoff-Bindungen (Abb. 5.4a). Die Bindungen, die entlang der **a**-Achse laufen, sind nicht verlängert (Abb. 5.4b).

Das unter Verwendung dieses Modells berechnete Pulverpattern zeigt die Charakteristiken des beobachteten Pulverpatterns (Abb. 5.6).

Die von Cornia et al. mit der Formel $\text{Mn}(\text{OOCH})_3 \times \frac{1}{2}\text{CO}_2 \times \frac{1}{4}\text{HCOOH} \times \frac{2}{3}\text{H}_2\text{O}$

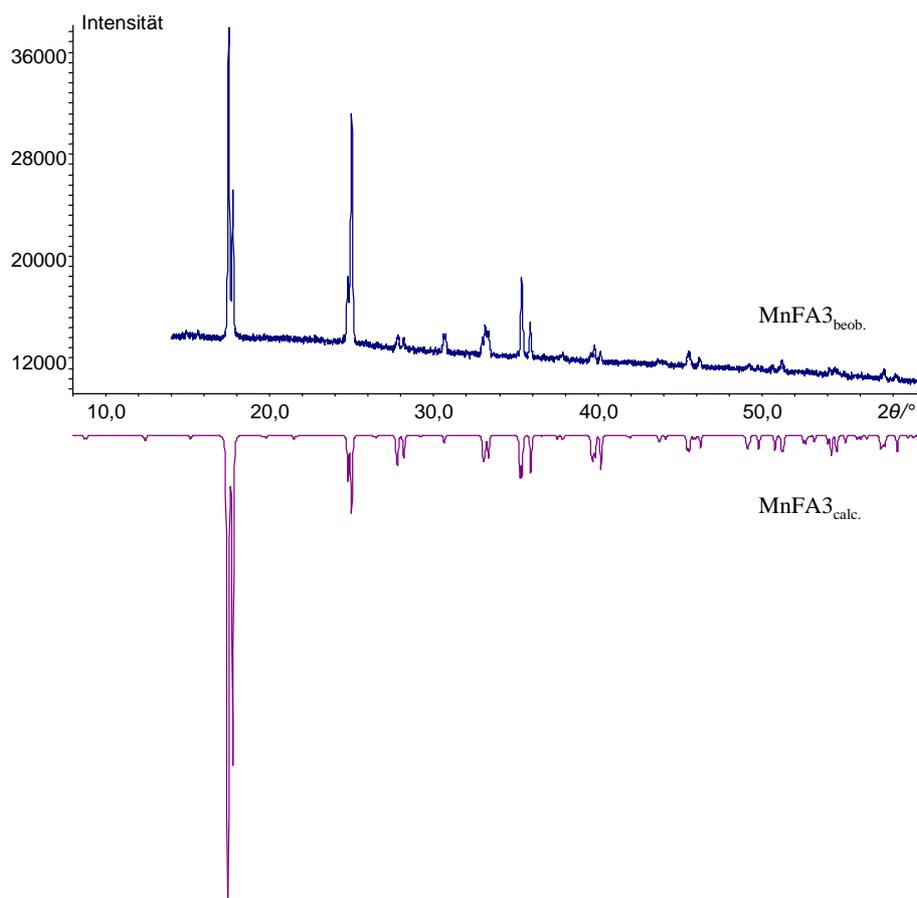


Abbildung 5.6: Das Pulverpattern von MnFA3 im Vergleich mit dem aus FeFA3 und den angegebenen Annahmen abgeleiteten, berechneten Pulverpattern für MnFA3.

für MnFA3 postulierte Besetzung der Käfige ist aufgrund von kristallographischen Gesichtspunkten nicht sinnvoll. Da pro Metallzentrum nur ein Käfig vorhanden ist, sind nach dieser Formel fast die Hälfte der Käfige ($\frac{5}{12}$) doppelt besetzt. Für eine derartige Doppelbesetzung der Käfige sind diese allerdings zu klein.

Die Existenz der nicht aufgelösten C–O-Streckschwingung des CO_2 im IR-Spektrum

kann bestätigt werden. Die Banden des Wassers und der Ameisensäure sind allerdings weit ausgeprägter, so dass es sich bei eingebautem CO₂ um eine Randerscheinung handeln sollte (Tab. 5.3). Während FeFA3 ein klares IR-Spektrum aufweist und jede Schwingung nur mit einer Bande vorliegt, macht sich bei MnFA3 auch im IR-Spektrum der *Jahn-Teller*-Effekt bemerkbar. Die Formiatgruppen haben nicht mehr die gleiche Umgebung, die Banden treten doppelt auf. Im Unterschied zu FeFA3 erkennt man deutlich, dass Wasser in den Käfigen vorhanden ist.

Cornia et al. beobachten für ihr Produkt einen kontinuierlichen Masseverlust bis

Schwingung [100]	MnFA3
HCOOH	3417 s,b
Kombinationsschwingungen	2964 w, 2922 w, 2903 sh, 2854
CO ₂	2339 vw
HCOOH	1726 s
ν_4 , OCO-Streck., asym	1645 sh, 1582 s
ν_5 , ν_2 ; OCO-Deform., OCO-Streck., sym	1360 s, 1320 s
HCOOH	1128 s
ν_3 , OCO-Deform., sym	838 s, 808 sh 770 w, 762 w, 643 s, 612 w, 452 s

Tabelle 5.3: Wellenzahlen (cm⁻¹) der IR-Absorptionsbanden von festem MnFA3, s stark, m mittel, w schwach, sh Schulter, vw sehr schwach, b breit.

zur Zersetzung bei ca. 480 K. Im Rahmen genauerer STA-Experimente kann die Zersetzung auf zwei Stufen aufgeteilt werden. Bis zu einer Temperatur von 150°C zersetzt sich Mn(OOCH)₃ × $\frac{3}{5}$ HCOOH × $\frac{2}{5}$ H₂O. Die Zersetzung beginnt bereits bei Raumtemperatur, der Masseverlust der ersten Stufe beträgt 34,5%. In der zweiten Stufe bei 226°C verbrennt Mn(OOCH)₂ zu Mn₃O₄. Aus dem Verhältnis der beiden Stufen zueinander kann das Ameisensäure-Wasser-Verhältnis in der Verbindung auf 3:2 berechnet werden. Die prozentualen Masseverluste der Thermogravimetrie korrelieren mit den berechneten Werten (1. Stufe 34,5%, 2. Stufe 29,6%; berechnet: 35,5% und 30,6%).

Bei dem Zwischenprodukt Mn(OOCH)₂ handelt es sich nicht um das bei der Dehydratation von MnFD beobachtete und im Rahmen dieser Arbeit charakterisierte MnFA. Für kristallines MnFA wird eine Zersetzungstemperatur von 251°C beobachtet. Der niedrigere Wert in diesem Falle spricht für ein amorphes Zwischenprodukt.

6 Zusammenfassung

Die Formiate der zweifach positiven Metalle der ersten Übergangsmetallreihe waren mit Ausnahme des Kupfers bisher nur als Dihydrate beschrieben. Gemeinsam mit Magnesium und Cadmium bilden sie eine isomorphe Reihe der Metall(II)formiatdihydrate. Cadmiumformiat ist ebenfalls bereits als wasserfreies Salz beschrieben. Unter milden solvothermalen Bedingungen ist es möglich, die fehlenden wasserfreien Formiate zu synthetisieren. Je nach Reaktionsbedingung werden bis zu drei Modifikationen beobachtet. Auch für die wasserfreien Salze existiert eine isomorphe Reihe, in die sich allerdings nicht alle Metalle, die die isomorphe Reihe der Dihydrate bilden, einfügen.

Die in dieser Arbeit beschriebenen Metall(II)formiate lassen sich in drei Gruppen gliedern:

- isomorphe Reihe der wasserfreien Metall(II)formiate mit offener Netzwerkstruktur: α -FeFA, CoFA, NiFA, α -ZnFA, α -MgFA.
- geschlossene Formiate, die aus Ketten von direkt über μ_2 -Sauerstoffatome verbrückten Metallzentren bestehen und die zueinander nicht isomorph sind: MnFA, β -FeFA, γ -FeFA, β -ZnFA, β -MgFA.
- geschlossene Formiate, die aus Flächen von direkt über μ_2 -Sauerstoffatome verbrückten Metallzentren bestehen, das Zentralatom ist siebenfach koordiniert: β -CdFA.

Das Eisenformiatchloridhydrat $\text{Fe}_3(\text{OOCH})_5\text{Cl}(\text{OH}_2)$ bildet eine interessante Erweiterung der zweiten Gruppe.

Die isomorphe Reihe der wasserfreien Metall(II)formiate entsteht bei der Umkristallisation des Metall(II)formiatdihydrats im Autoklav unter sehr milden solvothermalen Bedingungen bei Temperaturen um 100°C. Die Koordinationspolyeder der oktaedrisch von Sauerstoffatomen der Formationen umgebenen Metallatome sind miteinander sowohl kanten- als auch eckenverknüpft. Entlang der **b**-Achse ziehen sich Ketten zweifach über Sauerstoff verbrückter Metallatome hin. Zusätzlich zu den entlang der Ketten kantenverknüpften Oktaedern sind die Ketten senkrecht dazu durch weitere Metallatome untereinander verknüpft. Die zusätzlichen Metallatome sind über die Ecken ihrer Koordinationspolyeder mit den Metallatomen der Kette verbunden. Auf diese Weise entstehen Kanäle, die etwa die Hälfte der Elementarzelle einnehmen und im Rohprodukt Lösungsmittel (H₂O oder HCOOH) enthalten. Das Lösungsmittel kann bei Temperaturen um 130°C ausgetrieben werden. Die Kanalstruktur bleibt erhalten.

α -FeFA, CoFA und α -ZnFA können in für die Einkristalldiffraktometrie ausreichender Größe kristallisiert werden. α -MgFA ist ebenso wie NiFA nur als polykristalline Probe erhältlich. Im Falle des Nickelformiats ergeben sich weitere Schwierigkeiten, da das Salz außerhalb der Mutterlauge nicht stabil ist. Über die Synthese in Markröhrchen und anschließende Analyse ist es aber möglich, genauere Untersuchungen vorzunehmen. Für Mangan- und Kupferformiate wird diese Modifikation nicht beobachtet.

In der Gruppe der kettenbildenden Formiate gibt es sehr unterschiedliche Strukturen. Von Formiaten mit hoher Symmetrie (MnFA: ein Manganatom und eine Formiatgruppe in der asymmetrischen Einheit) bis hin zu sehr komplexen Strukturen mit bis zu sechs Formeleinheiten pro asymmetrischer Einheit (β -MgFA und β -ZnFA) werden die unterschiedlichsten Verknüpfungsmuster innerhalb und zwischen den Ketten beobachtet.

Mit β -ZnFA wird das erste Mal eine Struktur beschrieben, die innerhalb einer einfachen Kette alle Möglichkeiten der Verknüpfung der oktaedrischen Koordinationspolyeder um ein Zentralatom aufweist. Die Oktaeder um die Zinkatome sind miteinander ecken-, kanten- und flächenverknüpft.

In allen anderen Formiaten sind die Metallzentren nur über die Kanten ihrer Koordinationspolyeder verknüpft. Mit Ausnahme der Eisenformiate stehen die nichtverbrückenden Sauerstoffatome jeweils *cis* zueinander. In den beiden sehr ähnlichen

Modifikationen des β - und γ -FeFA existieren Eisenatome sowohl mit *cis*- als auch mit *trans*-ständigen nichtverbrückenden Ligandatomen. Wie bei α -FeFA und CoFA zeigen sich bei β - und γ -FeFA die Auswirkungen des *Jahn-Teller*-Effektes, durch den bei d^6 - und d^7 -Elektronenkonfigurationen mittels Stauchungen bzw. Streckung der Koordinationspolyeder in einer Richtung Zustände niedrigerer Energie erreicht werden.

MnFA kann sowohl solvothermal als auch über die Dehydratation von MnFD dargestellt werden. Mittels Einkristallheizdiffraktometrie kann nachgewiesen werden, dass die Dehydratation von MnFD zu MnFA in einer topotaktischen Reaktion erfolgt.

Wasserfreies Cadmiumformiat wurde bereits von Weber beschrieben [21]. Unter solvothermalen Reaktionsbedingungen ist es möglich, eine Hochtemperaturmodifikation zu synthetisieren, die einen ähnlichen Aufbau wie das bekannte α -CdFA aufweist, aus diesem bei Temperaturen oberhalb von 100°C hervorgeht und eine höhere Dichte besitzt. Beide Modifikationen sind mit der Struktur des MnFAs verwandt. β -CdFA ist isomorph zu α -CaFA. Cadmium, in der isomorphen Reihe der Metall(II)formiatdihydrate das größte Ion, stellt somit ein Verbindungsglied zwischen den dihydratbildenden Metallionen und den größeren, bei Raumtemperatur wasserfreie Formiate bildenden Ionen dar.

Außer im β -CdFA koordinieren in allen wasserfreien Metall(II)formiaten die Formiatgruppen jeweils an drei Koordinationsstellen von Metallzentren. Ein Sauerstoffatom verbrückt zwei Metallatome, das andere ist einfachkoordinierend. Auf diese Weise wird die sechsfache Koordination der Metallatome erreicht. Im β -CdFA besitzt das Zentralatom eine pentagonal-bipyramidale Koordinationssphäre. Dies ist möglich, da eine Formiatgruppe mit beiden Sauerstoffatomen an zwei Metallzentren koordiniert. Insgesamt koordiniert auch diese Formiatgruppe nur an drei Metallzentren, da sie mit beiden Sauerstoffatomen an einem Metallatom als zwei-zähliger Ligand zwei Koordinationsstellen besetzt.

Bedingt durch die größere Anzahl an Formiationen in den Metall(III)formiaten werden in diesen Strukturen keine verbrückenden Sauerstoffatome vorgefunden. Jede Formiatgruppe koordiniert mit beiden Sauerstoffatomen jeweils einfach und ermög-

7 Kristallographische Daten

Der äquivalente isotrope Auslenkungsparameter U_{eq} ist definiert als $\frac{1}{3}$ der Spur des orthogonalisierten U_{ij} -Tensors. Der anisotrope Temperaturfaktor $f_{T,anis}$ ist definiert über

$$f_{T,anis} = \exp[-2\pi(U_{11}h^2a^{*2} + U_{22}k^2b^{*2} + U_{33}l^2c^{*2} + 2U_{12}hka^*b^* + 2U_{13}hla^*c^* + 2U_{23}klb^*c^*)] \quad (7.1)$$

7.1 MnFA

	MnFD	MnFA	MnFA*
Formel	C ₂ H ₆ MnO ₆	C ₂ H ₂ MnO ₄	C ₂ H ₂ MnO ₄
Molekulargewicht	181.00	144.97	144.97
Kristallsystem	monoklin	orthorhombisch	orthorhombisch
Raumgruppe	<i>P</i> 2 ₁ / <i>c</i> (Nr. 14)	<i>Pnca</i> (Nr. 60)**	<i>Pnca</i> (Nr. 60)**
Temperatur [K]	200±1	200±1	200±1
<i>a</i> [Å]	8,7882(18)	5,8127(8)	5,826(5)
<i>b</i> [Å]	7,2164(17)	7,5093(16)	7,549(7)
<i>c</i> [Å]	9,578(2)	9,4923(14)	9,565(10)
β [°]	97,64(3)		
Volumen [Å ³]	602,1(2)	414,33(12)	420,7(7)
<i>Z</i>	4	4	4
<i>D_c</i> [g cm ⁻³]	1,997	2,324	2,289
Diffraktometer	Stoe IPDS	Stoe IPDS	Stoe IPDS 2
μ [Mo-K α] [mm ⁻¹]	2,154	3,064	3,018
Kristallgröße [mm]	0,10 × 0,20 × 0,20	0,25 × 0,20 × 0,20	0,10 × 0,20 × 0,20
Habitus	hexagonale Plättchen (100) dominant	Nadeln entlang [100]	
Farbe	leicht rosa	leicht rosa	weißlich, trüb
2 θ Bereich [°]	7,3 – 52,2	8,6 – 52,3	6,9 – 54,1
gemessene Reflexe	2251	3897	632
unabhängige Reflexe	1038	402	382
<i>R_{int}</i>	0,0289	0,0506	0,0491
beob. Reflexe [<i>I</i> > 2 σ (<i>I</i>)]	856	341	262
<i>w</i> _{<i>R</i>2} (ges. Datensatz)	0,0793	0,0833	0,1857
Goodness of fit	1,056	1,059	1,062
<i>R</i> ₁ [<i>I</i> > 2 σ (<i>I</i>)]	0,0273	0,0292	0,0568
Anzahl der Parameter restrains	109	37	28
max. Diff. Peak/Loch [eÅ ⁻³]	+0,349/-0,303	+0,381/-0,373	+0,812/-0,723

Tabelle 7.1: Kristallographische Daten und Details der Strukturverfeinerung von MnFD und MnFA, * durch Dehydratation aus MnFD gewonnener Kristall, ** nicht gewöhnliche Aufstellung der Raumgruppe *Pbcn* (Nr. 60).

Atom	x	y	z	U_{eq}
Mn(1)	2500	0	-1064(1)	20(1)
O(1)	4324(3)	1516(2)	620(2)	24(1)
O(2)	4262(3)	3430(2)	2398(2)	29(1)
C(1)	3437(6)	2789(3)	1311(3)	24(1)
H(1)	2030(60)	3340(40)	900(30)	26(8)

Tabelle 7.2: Atomkoordinaten [$\times 10^4$] und äquivalente isotrope Auslenkungsparameter U_{eq} [$\text{\AA}^2 \times 10^3$] für MnFA.

Atom	U_{11}	U_{22}	U_{33}	U_{23}	U_{13}	U_{12}
Mn(1)	21(1)	22(1)	19(1)	0	0	-1(1)
O(1)	24(1)	24(1)	23(1)	-2(1)	0(1)	2(1)
O(2)	27(1)	35(1)	26(1)	-9(1)	-2(1)	3(1)
C(1)	25(2)	22(1)	24(1)	-2(1)	2(1)	1(1)

Tabelle 7.3: Anisotrope Auslenkungsparameter U_{ij} [$\text{\AA}^2 \times 10^3$] für MnFA.

7.2 isomorphe Reihe der wasserfreien Formiate

 α -FeFA, CoFA, NiFA, α -ZnFA und α -MgFA

	α -FeFA	CoFA	α -ZnFA
Formel	$C_{2\frac{1}{3}}H_{3\frac{2}{3}}O_{4\frac{1}{3}}Fe$	$C_{2\frac{1}{3}}H_{3\frac{1}{3}}O_5Co$	$C_{2\frac{1}{3}}H_{3\frac{1}{3}}O_5Zn$
Molekulargewicht	167,23	170,32	176,77
Kristallsystem	monoklin	monoklin	monoklin
Raumgruppe	$P2_1/n$ (Nr. 14)	$P2_1/n$ (Nr. 14)	$P2_1/n$ (Nr. 14)
Temperatur [K]	200±2	200±2	200±2
a [Å]	11,4446(10)	11,2727(9)	11,3407(9)
b [Å]	9,9304(9)	9,8335(6)	9,7856(8)
c [Å]	14,6192(15)	14,4249(12)	14,4334(13)
β [°]	91,423(11)	91,242(7)	91,449(10)
Volumen [Å ³]	1661,0(3)	1598,6(2)	1601,2(2)
Z	12	12	12
D_c [g cm ⁻³]	1,934	2,106	2,200
Diffraktometer	Stoe IPDS	Stoe IPDS II	Stoe IPDS
μ [Mo- K_α] [mm ⁻¹]	2,652	3,154	4,535
Kristallgröße [mm]	0,20 × 0,20 × 0,05	0,05 × 0,10 × 0,10	0,50 × 0,40 × 0,20
Habitus	grünliche Plättchen	rosa Plättchen	farblose Plättchen
2 θ Bereich [°]	5,44 – 52,28	5,50 – 54,20	5,50 – 52,42
gemessene Reflexe	8198	10340	10197
unabhängige Reflexe	3179	3367	3155
R_{int}	0,0889	0,0315	0,034
beobachtete Reflexe [$I > 2\sigma(I)$]	2428	3137	2903
wR_2 (ges. Datensatz)	0,1587	0,1413	0,1146
Goodness of fit	0,970	1,053	1,056
R_1 [$I > 2\sigma(I)$]	0,0572	0,0497	0,0412
Anzahl der Parameter	257	245	257
restrains	13	9	0
max. Diff. Peak/Loch [eÅ ⁻³]	1,228/-0,888	+1,135/-1,267	+0,671/-1,145

Tabelle 7.4: Kristallographische Daten und Details der Strukturverfeinerung von α -FeFA, CoFA und α -ZnFA.

NiFA und α -MgFA

	NiFA	α -MgFA
Kristallsystem	monoklin	monoklin
Raumgruppe	$P2_1/n$ (Nr. 14)	$P2_1/n$ (Nr. 14)
Temperatur [K]	200±2	200±2
a [Å]	11,1586(6)	11,350(8)
b [Å]	9,7789(4)	9,876(4)
c [Å]	14,3333(8)	14,541(12)
β [°]	91,447(4)	91,51(5)
Volumen [Å ³]	1563,53(10)	1629(2)
Z	12	12
Diffraktometer	anka DIFF	Stoe Stadi P
Wellenlänge	1,58845(3)	1,788965(Co)
Anzahl der indizierten Peaks	25	17

Tabelle 7.5: Kristallographische Daten von NiFA und α -MgFA.

7.2.1 α -FeFA $\times \frac{1}{3}$ HCOOH

Atom	x	y	z	U_{eq}
Fe(1)	2445(1)	812(1)	3676(1)	22(1)
Fe(2)	2400(1)	3927(1)	3123(1)	24(1)
Fe(3)	5000	0	5000	26(1)
Fe(4)	0	0	5000	27(1)
O(1)	3128(3)	-271(4)	4783(3)	28(1)
C(1)	2560(6)	-1036(6)	5318(5)	33(1)
O(2)	1497(4)	-1123(4)	5370(4)	40(1)
O(3)	1024(3)	1584(4)	4403(3)	29(1)
C(2)	716(6)	2817(6)	4504(5)	33(1)
O(4)	1116(4)	3787(4)	4091(3)	35(1)
O(5)	1931(4)	2022(3)	2529(3)	27(1)
C(3)	1709(5)	1757(5)	1691(4)	30(1)
O(6)	1861(4)	651(4)	1313(3)	35(1)
O(7)	3476(4)	2594(4)	3933(3)	28(1)
C(4)	4261(6)	2896(5)	4517(5)	37(2)
O(8)	4834(4)	2088(4)	5002(4)	40(1)
O(9)	1489(4)	-820(4)	3032(3)	28(1)
C(5)	448(6)	-1236(6)	3111(5)	33(1)
O(10)	-216(4)	-1004(5)	3731(3)	40(1)
O(11)	3719(3)	-34(3)	2815(3)	27(1)
C(6)	4804(6)	-149(6)	2887(5)	33(1)
O(12)	5413(4)	-36(5)	3595(3)	42(1)
O(21)	-1540(50)	-260(50)	1160(30)	209(18)
C(21)	-2460(80)	400(130)	1200(60)	340(40)
O(22)	-2630(70)	1090(70)	1900(60)	330(30)
O(23)	-2490(40)	3040(40)	1520(30)	247(16)
C(22)	-2440(70)	2770(50)	2390(40)	270(30)
O(24)	-2720(50)	3780(50)	2870(30)	340(30)
H(1)	2870(60)	-1480(70)	5710(50)	29(17)
H(2)	140(60)	3050(70)	4980(50)	28(17)
H(3)	1460(70)	2580(80)	1320(60)	50(20)
H(4)	4530(50)	3880(50)	4640(40)	7(12)
H(5)	270(80)	-1780(90)	2730(70)	60(30)
H(6)	5210(70)	-480(80)	2350(60)	40(20)

Tabelle 7.6: Atomkoordinaten [$\times 10^4$] und äquivalente isotrope Auslenkungsparameter U_{eq} [$\text{\AA}^2 \times 10^3$] für α -FeFA \times LM.

Atom	U_{11}	U_{22}	U_{33}	U_{23}	U_{13}	U_{12}
Fe(1)	21(1)	17(1)	27(1)	1(1)	-4(1)	0(1)
Fe(2)	25(1)	17(1)	30(1)	3(1)	-3(1)	-1(1)
Fe(3)	21(1)	23(1)	33(1)	2(1)	-7(1)	0(1)
Fe(4)	21(1)	25(1)	34(1)	3(1)	0(1)	-3(1)
O(1)	20(2)	28(2)	35(2)	10(2)	-7(2)	-2(2)
C(1)	24(4)	36(3)	38(3)	8(3)	-7(3)	4(2)
O(2)	26(3)	36(2)	58(3)	13(2)	-2(2)	-2(2)
O(3)	25(2)	22(2)	40(2)	2(2)	5(2)	0(2)
C(2)	30(3)	26(3)	45(4)	4(3)	8(3)	2(2)
O(4)	37(3)	23(2)	45(3)	3(2)	6(2)	3(2)
O(5)	32(2)	17(2)	31(2)	2(2)	-10(2)	-1(2)
C(3)	33(3)	20(3)	37(3)	2(2)	-11(2)	3(2)
O(6)	45(3)	25(2)	34(2)	-3(2)	-12(2)	5(2)
O(7)	26(2)	23(2)	34(2)	2(2)	-9(2)	-4(2)
C(4)	38(4)	17(2)	54(4)	2(2)	-15(3)	-2(2)
O(8)	32(3)	27(2)	59(3)	3(2)	-21(2)	2(2)
O(9)	24(2)	23(2)	38(2)	-4(2)	-1(2)	-2(2)
C(5)	31(4)	32(3)	36(3)	-8(3)	-1(3)	-13(3)
O(10)	28(2)	47(3)	44(3)	-5(2)	3(2)	-12(2)
O(11)	18(2)	25(2)	38(2)	-4(2)	-5(2)	1(1)
C(6)	28(4)	38(3)	34(3)	3(3)	-4(3)	-1(2)
O(12)	26(3)	57(3)	41(3)	-2(2)	-8(2)	2(2)

Tabelle 7.7: Anisotrope Auslenkungsparameter U_{ij} [$\text{\AA}^2 \times 10^3$] für α -FeFA \times LM.

7.2.2 CoFA \times $\frac{1}{3}$ HCOOH \times $\frac{1}{3}$ H₂O

Atom	<i>x</i>	<i>y</i>	<i>z</i>	U_{eq}
Co(1)	2447(1)	807(1)	3672(1)	16(1)
Co(2)	2399(1)	3907(1)	3112(1)	17(1)
Co(3)	5000	0	5000	18(1)
Co(4)	0	0	5000	18(1)
O(1)	3150(2)	-275(3)	4765(2)	20(1)
C(1)	2576(3)	-1086(4)	5287(3)	22(1)
O(2)	1488(2)	-1169(3)	5322(2)	27(1)
O(3)	1037(2)	1557(3)	4414(2)	19(1)
C(2)	734(3)	2795(4)	4522(3)	23(1)
O(4)	1134(3)	3787(3)	4101(2)	24(1)
O(5)	1895(2)	2010(3)	2548(2)	19(1)
C(3)	1678(3)	1724(4)	1699(3)	22(1)
O(6)	1837(3)	617(3)	1320(2)	24(1)
O(7)	3471(2)	2580(3)	3912(2)	19(1)
C(4)	4250(3)	2887(4)	4525(3)	23(1)
O(8)	4824(3)	2083(3)	5017(2)	28(1)
O(9)	1497(2)	-832(3)	3047(2)	20(1)
C(5)	441(4)	-1256(4)	3109(3)	25(1)
O(10)	-253(3)	-993(3)	3740(2)	30(1)
O(11)	3713(2)	-31(3)	2805(2)	19(1)
C(6)	4833(3)	-134(4)	2877(3)	23(1)
O(12)	5431(3)	20(3)	3593(2)	28(1)
O(21A)	2396(18)	6860(20)	8384(15)	144(7)
O(21B)	1300(20)	8090(30)	7419(19)	192(10)
C(51)	2790(60)	5340(60)	6360(50)	450(20)
O(51A)	3790(60)	5470(80)	6160(50)	430(30)
O(51B)	2770(50)	6330(60)	6940(40)	380(30)
O(52A)	2070(60)	4340(70)	6410(60)	400(20)
O(52B)	2730(90)	4060(70)	6620(70)	470(30)
H(1)	2990(40)	-1640(50)	5680(30)	20(11)
H(2)	110(50)	2860(60)	4960(30)	25(12)
H(3)	1410(40)	2420(50)	1350(30)	16(10)
H(4)	4460(50)	3770(60)	4590(40)	30(14)
H(5)	180(40)	-1890(50)	2560(30)	25(12)
H(6)	5160(40)	-390(50)	2420(40)	24(12)

Tabelle 7.8: Atomkoordinaten [$\times 10^4$] und äquivalente isotrope Auslenkungsparameter U_{eq} [$\text{\AA}^2 \times 10^3$] für CoFA \times LM.

7 Kristallographische Daten

Atom	U_{11}	U_{22}	U_{33}	U_{23}	U_{13}	U_{12}
Co(1)	16(1)	16(1)	15(1)	1(1)	-2(1)	0(1)
Co(2)	19(1)	15(1)	16(1)	1(1)	-2(1)	0(1)
Co(3)	15(1)	21(1)	19(1)	2(1)	-4(1)	0(1)
Co(4)	16(1)	21(1)	19(1)	2(1)	1(1)	-2(1)
O(1)	16(1)	22(2)	22(1)	7(1)	-4(1)	0(1)
C(1)	21(2)	25(2)	20(2)	7(1)	-2(1)	-1(1)
O(2)	20(1)	27(2)	32(2)	7(1)	1(1)	-1(1)
O(3)	20(1)	19(1)	20(1)	3(1)	3(1)	-1(1)
C(2)	22(2)	21(2)	26(2)	0(1)	6(1)	1(1)
O(4)	27(1)	19(2)	25(1)	2(1)	5(1)	0(1)
O(5)	23(1)	16(1)	18(1)	1(1)	-4(1)	-1(1)
C(3)	29(2)	18(2)	18(2)	1(1)	-7(1)	3(1)
O(6)	35(2)	19(2)	19(1)	-1(1)	-6(1)	6(1)
O(7)	20(1)	19(1)	19(1)	2(1)	-6(1)	-1(1)
C(4)	22(2)	18(2)	28(2)	-1(1)	-7(1)	-1(1)
O(8)	29(1)	22(2)	32(2)	1(1)	-12(1)	3(1)
O(9)	19(1)	18(1)	22(1)	-2(1)	1(1)	-3(1)
C(5)	23(2)	26(2)	25(2)	-5(2)	2(2)	-7(2)
O(10)	22(1)	42(2)	24(1)	-6(1)	3(1)	-9(1)
O(11)	16(1)	21(2)	21(1)	-4(1)	-3(1)	0(1)
C(6)	19(2)	33(2)	17(2)	-1(2)	2(1)	1(1)
O(12)	20(1)	43(2)	21(1)	0(1)	-5(1)	-1(1)

Tabelle 7.9: Anisotrope Auslenkungsparameter U_{ij} [$\text{\AA}^2 \times 10^3$] für CoFA \times LM.

7.2.3 α -ZnFA $\times \frac{1}{3}$ HCOOH $\times \frac{1}{3}$ H₂O

Atom	x	y	z	U_{eq}
Zn(1)	2432(1)	813(1)	3688(1)	24(1)
Zn(2)	2401(1)	3948(1)	3139(1)	26(1)
Zn(3)	5000	0	5000	29(1)
Zn(4)	0	0	5000	31(1)
O(1)	3155(2)	-263(2)	4771(2)	28(1)
C(1)	2566(3)	-1054(4)	5292(3)	32(1)
O(2)	1499(2)	-1128(3)	5332(2)	35(1)
O(3)	1016(2)	1570(2)	4406(2)	28(1)
C(2)	691(3)	2810(4)	4490(2)	30(1)
O(4)	1114(2)	3806(2)	4091(2)	32(1)
O(5)	1900(2)	2026(2)	2545(2)	27(1)
C(3)	1691(3)	1755(4)	1698(2)	29(1)
O(6)	1853(2)	646(3)	1308(2)	31(1)
O(7)	3461(2)	2594(2)	3911(2)	27(1)
C(4)	4244(3)	2895(4)	4520(2)	31(1)
O(8)	4818(2)	2101(3)	5007(2)	36(1)
O(9)	1489(2)	-808(2)	3044(2)	26(1)
C(5)	450(3)	-1259(4)	3112(2)	33(1)
O(10)	-236(2)	-1012(3)	3743(2)	37(1)
O(11)	3700(2)	-27(2)	2807(2)	27(1)
C(6)	4805(3)	-127(4)	2877(2)	31(1)
O(12)	5406(2)	-4(3)	3595(2)	37(1)
O(21)	-1252(17)	-183(18)	1340(13)	146(6)
C(21)	-2190(20)	-240(30)	1087(17)	126(7)
O(22)	-2930(30)	-970(30)	1528(19)	225(11)
O(31A)	-2210(30)	2550(30)	2267(19)	105(7)
O(31B)	-2437(17)	3310(20)	1748(14)	78(5)
O(23)	-2709(15)	2472(19)	1432(10)	133(5)
C(22)	-2800(30)	2020(40)	2450(20)	175(12)
O(24)	-2676(16)	3310(20)	2846(13)	146(5)
O(32A)	-1780(50)	1400(60)	1930(30)	201(17)
O(32B)	-2620(40)	1000(50)	1490(30)	177(15)
H(1)	2970(40)	-1530(50)	5640(30)	34(11)
H(2)	40(40)	2970(50)	4920(30)	34(11)
H(3)	1360(40)	2510(50)	1320(30)	40(11)
H(4)	4380(40)	3790(50)	4620(30)	41(12)
H(5)	250(50)	-1860(60)	2660(40)	55(14)
H(6)	5210(50)	-400(60)	2320(40)	50(13)

Tabelle 7.10: Atomkoordinaten [$\times 10^4$] und äquivalente isotrope Auslenkungsparameter U_{eq} [$\text{\AA}^2 \times 10^3$] für α -ZnFA $\times \frac{1}{3}$ HCOOH $\times \frac{1}{3}$ H₂O.

7 Kristallographische Daten

Atom	U_{11}	U_{22}	U_{33}	U_{23}	U_{13}	U_{12}
Zn(1)	25(1)	23(1)	24(1)	1(1)	-1(1)	0(1)
Zn(2)	29(1)	24(1)	26(1)	2(1)	-1(1)	0(1)
Zn(3)	26(1)	32(1)	29(1)	2(1)	-3(1)	-1(1)
Zn(4)	29(1)	33(1)	32(1)	3(1)	3(1)	-2(1)
O(1)	24(1)	30(1)	29(1)	6(1)	-3(1)	-1(1)
C(1)	31(2)	34(2)	30(2)	9(1)	-1(1)	1(1)
O(2)	26(1)	37(1)	42(1)	9(1)	1(1)	-2(1)
O(3)	27(1)	26(1)	30(1)	2(1)	5(1)	0(1)
C(2)	30(2)	29(2)	33(2)	-1(1)	6(1)	0(1)
O(4)	35(1)	26(1)	34(1)	1(1)	6(1)	1(1)
O(5)	34(1)	23(1)	23(1)	0(1)	-4(1)	1(1)
C(3)	36(2)	25(2)	25(2)	2(1)	-5(1)	1(1)
O(6)	40(1)	25(1)	29(1)	-1(1)	-5(1)	4(1)
O(7)	26(1)	25(1)	28(1)	1(1)	-5(1)	-1(1)
C(4)	34(2)	24(2)	34(2)	-1(1)	-10(1)	-4(1)
O(8)	35(1)	31(1)	40(1)	-1(1)	-12(1)	1(1)
O(9)	25(1)	27(1)	28(1)	-2(1)	2(1)	-2(1)
C(5)	32(2)	36(2)	30(2)	-6(1)	1(1)	-8(1)
O(10)	32(1)	48(2)	31(1)	-7(1)	5(1)	-10(1)
O(11)	24(1)	29(1)	27(1)	-5(1)	-2(1)	0(1)
C(6)	28(2)	39(2)	27(2)	0(1)	0(1)	0(1)
O(12)	29(1)	55(2)	28(1)	1(1)	-3(1)	1(1)

Tabelle 7.11: Anisotrope Auslenkungsparameter U_{ij} [$\text{\AA}^2 \times 10^3$] für α -ZnFA $\times \frac{1}{3}$ HCOOH $\times \frac{1}{3}$ H₂O.

7.3 β -FeFA und γ -FeFA

	β -FeFA	γ -FeFA
Formel	Fe(OOCH) ₂	Fe(OOCH) ₂
Molekulargewicht	145,88	145,88
Kristallsystem	orthorhombisch	monoklin
Raumgruppe	<i>Pna</i> 2 ₁ (Nr. 33)	<i>P</i> 2 ₁ / <i>n</i> (Nr. 14)
Temperatur [K]	200 ± 2	200 ± 2
<i>a</i> [Å]	12,6974(10)	12,9936(19)
<i>b</i> [Å]	8,2002(6)	8,2047(12)
<i>c</i> [Å]	11,4872(9)	12,6966(18)
β [°]		118,005(2)
Volumen [Å ³]	1196,06(16)	1195,1(3)
Z	12	12
<i>D_c</i> [g cm ⁻³]	2,430	2,432
Diffraktometer	Bruker SMART Apex	Bruker SMART Apex
μ [Mo-K α] [mm ⁻¹]	3,656	3,659
Kristallgröße [mm]	0,10 × 0,10 × 0,30	0,10 × 0,10 × 0,10
Habitus	Quader	Quader
2 θ Bereich [°]	5,92 – 56,00	6,10 – 55,96
gemessene Reflexe	4222	5867
unabhängige Reflexe	1766	2673
<i>R_{int}</i>	0,0309	0,0436
beobachtete Reflexe [<i>I</i> > 2 σ (<i>I</i>)]	1727	2542
<i>wR</i> ₂ (gesamter Datensatz)	0,0585	0,1156
Goodness of fit	1,062	1,234
<i>R</i> ₁ [<i>I</i> > 2 σ (<i>I</i>)]	0,0234	0,0439
Anzahl der Parameter	216	218
restrains	1	0
max. Diff. Peak/Loch [eÅ ⁻³]	+0,502/-0,496	+1,707/-0,786

Tabelle 7.12: Kristallographische Daten und Details der Strukturverfeinerung von β - und γ -FeFA.

7.3.1 β -FeFA

Atom	x	y	z	U_{eq}
Fe(1)	4624(1)	8613(1)	9981(1)	12(1)
Fe(2)	3770(1)	4967(1)	10603(1)	13(1)
Fe(3)	3020(1)	1272(1)	11288(1)	12(1)
O(1)	3770(2)	8945(3)	11562(2)	15(1)
C(1)	3417(3)	7862(5)	12244(3)	19(1)
O(2)	3426(2)	6369(3)	12084(3)	20(1)
O(3)	4152(2)	3516(3)	9152(3)	20(1)
C(2)	4161(3)	2030(5)	8979(4)	19(1)
O(4)	3851(2)	927(3)	9677(2)	15(1)
O(5)	3343(2)	7054(3)	9563(2)	14(1)
C(3)	2849(2)	7229(5)	8608(3)	16(1)
O(6)	2525(2)	6116(3)	8004(3)	25(1)
O(7)	5236(2)	6278(3)	10490(3)	18(1)
C(4)	6194(2)	5945(4)	10659(4)	17(1)
O(8)	6565(2)	4586(3)	10741(3)	24(1)
O(9)	2343(2)	3623(3)	10789(3)	17(1)
C(5)	1383(2)	4011(5)	10626(4)	17(1)
O(10)	1059(2)	5415(3)	10469(3)	22(1)
O(11)	4196(2)	2979(3)	11744(2)	15(1)
C(6)	4739(3)	2942(5)	12678(3)	16(1)
O(12)	4880(2)	1679(3)	13249(2)	22(1)
H(1)	3120(30)	8300(60)	12970(50)	25(12)
H(2)	4380(30)	1770(60)	8220(40)	24(12)
H(3)	2730(40)	8470(50)	8240(40)	26(13)
H(4)	6670(30)	6940(50)	10640(50)	28(11)
H(5)	820(40)	3270(50)	10550(50)	37(13)
H(6)	5060(30)	3930(50)	12840(40)	19(11)

Tabelle 7.13: Atomkoordinaten [$\times 10^4$] und äquivalente isotrope Auslenkungsparameter U_{eq} [$\text{\AA}^2 \times 10^3$] für β -FFA.

7 Kristallographische Daten

Atom	U_{11}	U_{22}	U_{33}	U_{23}	U_{13}	U_{12}
Fe(1)	11(1)	11(1)	13(1)	-1(1)	0(1)	0(1)
Fe(2)	13(1)	11(1)	14(1)	1(1)	0(1)	-1(1)
Fe(3)	11(1)	11(1)	14(1)	-2(1)	1(1)	0(1)
O(1)	18(1)	13(1)	14(1)	-2(1)	1(1)	1(1)
C(1)	21(2)	25(2)	12(2)	-1(2)	3(1)	3(1)
O(2)	28(1)	12(2)	19(1)	0(1)	1(1)	2(1)
O(3)	26(1)	15(2)	19(1)	2(1)	4(1)	0(1)
C(2)	22(2)	22(2)	15(2)	0(2)	1(2)	4(2)
O(4)	18(1)	12(1)	15(1)	-1(1)	3(1)	3(1)
O(5)	15(1)	12(1)	16(1)	3(1)	-3(1)	-1(1)
C(3)	15(2)	17(2)	16(2)	1(2)	0(1)	-1(1)
O(6)	31(2)	23(2)	21(1)	-3(1)	-12(1)	-1(1)
O(7)	12(1)	15(2)	27(2)	2(1)	-3(1)	0(1)
C(4)	15(2)	13(2)	24(2)	0(2)	0(1)	-3(1)
O(8)	15(1)	14(2)	44(2)	1(1)	-6(1)	5(1)
O(9)	11(1)	14(2)	25(1)	1(1)	-1(1)	-1(1)
C(5)	12(1)	20(2)	20(2)	2(2)	0(1)	1(1)
O(10)	15(1)	15(1)	36(2)	4(1)	-3(1)	0(1)
O(11)	16(1)	15(2)	14(1)	1(1)	-4(1)	0(1)
C(6)	15(2)	16(2)	17(2)	-1(2)	-3(1)	1(1)
O(12)	25(1)	20(1)	20(2)	1(1)	-9(1)	0(1)

Tabelle 7.14: Anisotrope Auslenkungsparameter U_{ij} [$\text{\AA}^2 \times 10^3$] für β -FeFA.

7.3.2 γ -FeFA

Atom	x	y	z	U_{eq}
Fe(1)	5000	10000	0	13(1)
Fe(2)	4363(1)	6349(1)	501(1)	12(1)
Fe(3)	0	5000	-5000	13(1)
Fe(4)	674(1)	8686(1)	-3880(1)	12(1)
O(1)	4870(3)	8684(3)	1378(2)	17(1)
C(1)	5071(3)	9019(5)	2429(3)	16(1)
O(2)	5153(3)	10410(4)	2830(2)	23(1)
O(3)	3968(2)	7918(3)	-962(2)	15(1)
C(2)	3010(3)	7742(5)	-1919(3)	16(1)
O(4)	2392(3)	8859(4)	-2519(3)	24(1)
O(5)	6471(2)	8525(3)	353(3)	19(1)
C(3)	6662(3)	7037(5)	458(3)	17(1)
O(6)	5979(2)	5933(3)	467(2)	16(1)
O(7)	1149(2)	6986(3)	-4842(2)	15(1)
C(4)	2065(3)	7067(5)	-4959(3)	16(1)
O(8)	2627(2)	8334(4)	-4838(3)	21(1)
O(9)	178(3)	6339(3)	-3465(2)	18(1)
C(5)	37(3)	5969(5)	-2574(3)	18(1)
O(10)	-126(3)	4569(4)	-2313(3)	23(1)
O(11)	-1469(3)	6387(3)	-6080(3)	21(1)
C(6)	-1610(3)	7889(5)	-6184(3)	18(1)
O(12)	-908(2)	8961(3)	-5513(2)	16(1)
H(1)	5080(50)	8070(70)	2920(50)	31(14)
H(2)	2750(50)	6700(70)	-2190(50)	24(13)
H(3)	7400(50)	6790(70)	490(50)	35(15)
H(4)	2340(40)	6070(60)	-5160(40)	11(10)
H(5)	0(50)	6960(70)	-2020(50)	27(13)
H(6)	-2360(50)	8210(70)	-6920(50)	35(15)

Tabelle 7.15: Atomkoordinaten [$\times 10^4$] und äquivalente isotrope Auslenkungsparameter U_{eq} [$\text{\AA}^2 \times 10^3$] für γ -FeFA.

7 Kristallographische Daten

Atom	U_{11}	U_{22}	U_{33}	U_{23}	U_{13}	U_{12}
Fe(1)	16(1)	10(1)	15(1)	0(1)	8(1)	-1(1)
Fe(2)	14(1)	10(1)	13(1)	1(1)	7(1)	1(1)
Fe(3)	14(1)	10(1)	16(1)	-1(1)	8(1)	-1(1)
Fe(4)	15(1)	10(1)	13(1)	0(1)	7(1)	1(1)
O(1)	29(2)	12(1)	14(1)	-2(1)	13(1)	-1(1)
C(1)	20(2)	14(2)	15(2)	1(1)	9(2)	-2(1)
O(2)	37(2)	17(1)	17(1)	-4(1)	15(1)	-5(1)
O(3)	15(1)	14(1)	12(1)	-1(1)	3(1)	-3(1)
C(2)	17(2)	17(2)	16(2)	-2(1)	9(1)	-2(1)
O(4)	22(2)	21(1)	18(1)	2(1)	1(1)	3(1)
O(5)	18(1)	14(1)	27(2)	-2(1)	11(1)	-3(1)
C(3)	12(2)	18(2)	23(2)	-3(2)	9(1)	-1(1)
O(6)	14(1)	13(1)	20(1)	0(1)	7(1)	2(1)
O(7)	16(1)	13(1)	19(1)	-2(1)	11(1)	-2(1)
C(4)	13(2)	18(2)	19(2)	0(1)	9(1)	0(1)
O(8)	18(1)	18(1)	31(2)	-1(1)	16(1)	-2(1)
O(9)	29(2)	12(1)	18(1)	0(1)	16(1)	-1(1)
C(5)	21(2)	17(2)	15(2)	-2(1)	8(2)	-2(1)
O(10)	38(2)	15(1)	26(2)	1(1)	22(1)	-2(1)
O(11)	18(1)	14(1)	26(2)	0(1)	7(1)	-2(1)
C(6)	11(2)	20(2)	20(2)	2(2)	4(1)	2(1)
O(12)	15(1)	11(1)	19(1)	1(1)	6(1)	1(1)

Tabelle 7.16: Anisotrope Auslenkungsparameter U_{ij} [$\text{\AA}^2 \times 10^3$] für γ -FeFA.

7.4 β -ZnFA

	ZnFA
Formel	C2 H2 O4 Zn
Molekulargewicht	155,41
Kristallsystem	monoklin
Raumgruppe	$P2_1$ (Nr. 4)
Temperatur [K]	200 \pm 1
a [Å]	7,6418(11)
b [Å]	13,6087(16)
c [Å]	12,5559(19)
β [°]	101,433(12)
Volumen [Å ³]	1279,8(3)
Z	12
D_c [g cm ⁻³]	2,420
Diffraktometer	Stoe IPDS II
μ [Mo-K α] [mm ⁻¹]	5,639
Kristallgröße [mm]	0,10 \times 0,10 \times 0,50
Habitus	nadelförmig
Farbe	transparent farblos
2θ Bereich [°]	3,30 – 50,00
gemessene Reflexe	7078
unabhängige Reflexe	4477
R_{int}	0,0489
beob. Reflexe [$I > 2\sigma(I)$]	4035
w_{R_2} (gesamter Datensatz)	0,1221
Goodness of fit	1,071
R_1 [$I > 2\sigma(I)$]	0,0477
Anzahl der Parameter	380
restrain	1
max. Diff. Peak/Loch [eÅ ⁻³]	0,901/ -0,954

Tabelle 7.17: Kristallographische Daten und Details der Strukturverfeinerung von β -ZnFA.

Atom	x	y	z	U_{eq}
Zn(1)	5001(1)	4886(1)	-1015(1)	18(1)
Zn(2)	1969(2)	3825(1)	4(1)	17(1)
Zn(3)	-916(1)	5046(1)	744(1)	17(1)
Zn(4)	7282(1)	7378(1)	5739(1)	16(1)
Zn(5)	3671(1)	6243(1)	4775(1)	15(1)
Zn(6)	133(1)	7540(1)	4155(1)	15(1)
O(1)	2725(9)	4019(5)	-1465(5)	20(1)
C(1)	2283(14)	3591(8)	-2381(7)	20(2)
O(2)	871(10)	3155(6)	-2696(6)	23(2)
O(3)	4704(10)	4203(5)	473(6)	19(2)
C(2)	5791(14)	4114(8)	1377(8)	22(2)
O(4)	7367(10)	4365(6)	1579(6)	28(2)
O(5)	4813(10)	5373(6)	-2619(6)	24(2)
C(3)	6015(14)	5762(8)	-2979(8)	20(2)
O(6)	5813(9)	6144(5)	-3922(5)	20(2)
O(7)	3290(10)	6057(6)	-847(6)	26(2)
C(4)	1927(14)	6081(7)	-430(10)	24(2)
O(8)	1349(10)	5378(5)	37(6)	19(2)
O(9)	7141(9)	5799(5)	-294(6)	18(1)
C(5)	6985(14)	6742(8)	-406(8)	19(2)
O(10)	8138(9)	7333(6)	34(5)	23(2)
O(11)	1253(9)	4012(5)	1499(5)	21(2)
C(6)	1487(13)	3601(8)	2418(8)	20(2)
O(12)	2831(9)	3083(6)	2825(6)	19(1)
O(13)	-850(9)	3920(6)	-424(6)	23(2)
C(7)	-1941(13)	3501(8)	-1150(8)	22(2)
O(14)	-3562(10)	3707(6)	-1414(6)	27(2)
O(15)	7790(9)	6712(5)	4297(5)	17(1)
C(8)	6844(13)	6121(8)	3648(8)	21(2)
O(16)	5337(10)	5826(6)	3730(6)	24(2)
O(17)	8733(9)	8455(5)	5079(6)	18(1)
C(9)	8502(14)	9382(7)	4985(8)	19(2)
O(18)	7258(10)	9817(5)	5299(6)	21(1)
O(19)	4680(9)	7696(5)	4908(6)	17(1)
C(10)	3785(14)	8495(8)	4786(10)	25(2)
O(20)	2152(10)	8573(5)	4424(7)	27(2)
O(21)	1534(9)	6759(5)	5500(5)	17(1)
C(11)	1122(13)	6553(7)	6411(8)	17(2)
O(22)	-379(10)	6744(6)	6636(6)	23(2)
O(23)	1680(9)	6597(5)	3422(5)	17(1)
C(12)	1288(13)	6080(7)	2550(8)	15(2)
O(24)	-243(10)	5982(5)	2006(5)	21(2)

Tabelle 7.18: Atomkoordinaten (ohne Wasserstoffatome) [$\times 10^4$] und äquivalente isotrope Auslenkungsparameter U_{eq} [$\text{\AA}^2 \times 10^3$] für β -ZnFA.

Atom	x	y	z	U_{eq}
H(1)	3092	3610	-2845	24
H(2)	5347	3830	1943	26
H(3)	7147	5781	-2538	24
H(4)	1298	6669	-472	29
H(5)	5952	6990	-842	23
H(6)	607	3684	2827	24
H(7)	-1515	2993	-1525	26
H(8)	7312	5889	3065	25
H(9)	9292	9749	4669	23
H(10)	4413	9073	4986	30
H(11)	1974	6244	6937	20
H(12)	2214	5759	2312	18

Tabelle 7.19: Wasserstoffatomkoordinaten [$\times 10^4$] und äquivalente isotrope Auslenkungsparameter U_{eq} [$\text{\AA}^2 \times 10^3$] für β -ZnFA.

7 Kristallographische Daten

Atom	U_{11}	U_{22}	U_{33}	U_{23}	U_{13}	U_{12}
Zn(1)	18(1)	20(1)	15(1)	1(1)	1(1)	-3(1)
Zn(2)	18(1)	18(1)	15(1)	1(1)	4(1)	0(1)
Zn(3)	17(1)	21(1)	13(1)	-3(1)	1(1)	0(1)
Zn(4)	16(1)	19(1)	12(1)	-2(1)	2(1)	-2(1)
Zn(5)	14(1)	16(1)	14(1)	-1(1)	1(1)	-1(1)
Zn(6)	16(1)	18(1)	13(1)	1(1)	2(1)	1(1)
O(1)	21(3)	23(4)	12(3)	-5(3)	-2(3)	0(3)
C(1)	24(5)	27(6)	9(4)	1(4)	1(4)	0(4)
O(2)	23(4)	29(4)	18(4)	-6(3)	7(3)	-10(3)
O(3)	19(4)	24(4)	15(3)	4(3)	3(3)	-3(3)
C(2)	19(5)	26(6)	19(5)	10(4)	2(4)	-7(4)
O(4)	22(4)	43(5)	18(4)	0(3)	-1(3)	-3(3)
O(5)	25(4)	31(4)	16(3)	10(3)	8(3)	-6(3)
C(3)	23(5)	25(5)	8(4)	0(4)	-5(4)	-3(4)
O(6)	18(3)	26(4)	15(3)	7(3)	-1(3)	-1(3)
O(7)	26(4)	27(4)	27(4)	5(3)	9(3)	-6(3)
C(4)	23(5)	10(5)	38(6)	2(4)	4(4)	3(4)
O(8)	24(4)	17(4)	20(4)	2(3)	9(3)	-2(3)
O(9)	20(3)	15(4)	18(3)	4(3)	-1(3)	-2(3)
C(5)	17(5)	24(6)	14(5)	0(4)	-2(4)	2(4)
O(10)	26(4)	23(4)	19(3)	-5(3)	-1(3)	-3(3)
O(11)	22(4)	24(4)	15(3)	2(3)	2(3)	5(3)
C(6)	21(5)	24(5)	15(4)	6(4)	1(4)	11(4)
O(12)	19(3)	21(4)	16(3)	3(3)	7(3)	2(3)
O(13)	19(3)	24(4)	23(4)	-2(3)	1(3)	-1(3)
C(7)	20(5)	25(5)	22(5)	-5(4)	8(4)	0(4)
O(14)	25(4)	34(4)	23(4)	-7(3)	7(3)	0(3)
O(15)	15(3)	19(4)	18(3)	0(3)	6(3)	-2(3)
C(8)	17(5)	24(6)	21(5)	-7(4)	5(4)	4(4)
O(16)	19(4)	32(4)	20(4)	-12(3)	1(3)	-7(3)
O(17)	19(3)	16(4)	18(3)	1(3)	4(3)	7(3)
C(9)	23(5)	12(5)	22(5)	-3(4)	3(4)	8(4)
O(18)	26(3)	12(3)	26(4)	-1(3)	9(3)	-1(3)
O(19)	14(3)	11(3)	24(3)	-6(3)	2(3)	-1(3)
C(10)	15(5)	13(5)	47(7)	-3(5)	5(5)	-4(4)
O(20)	19(4)	21(4)	40(4)	-5(3)	3(3)	1(3)
O(21)	23(4)	17(3)	12(3)	0(3)	3(3)	-3(3)
C(11)	13(4)	21(5)	15(5)	5(4)	2(4)	2(4)
O(22)	25(4)	31(4)	15(3)	6(3)	5(3)	12(3)
O(23)	21(3)	21(4)	7(3)	-7(3)	-5(3)	-2(3)
C(12)	19(5)	7(4)	21(5)	3(4)	7(4)	1(3)
O(24)	22(4)	25(4)	17(3)	-6(3)	3(3)	3(3)

Tabelle 7.20: Anisotrope Auslenkungsparameter U_{ij} [$\text{\AA}^2 \times 10^3$] für β -ZnFA.

7.5 β -CdFA

	α -CdFA [21]	β -CdFA
Formel	$C_2H_2CdO_4$	$C_2H_2CdO_4$
Molekulargewicht	202,45	202,45
Kristallsystem	monoklin	orthorhombisch
Raumgruppe	$P2/c$ (Nr. 15)	$Pbca$ (Nr. 61)
Temperatur [K]	?	200 ± 1
a [Å]	11,614(4)	10,1177(9)
b [Å]	6,185(3)	6,1048(5)
c [Å]	12,409(5)	12,9842(11)
β [°]	112,51(5)	
Volumen [Å ³]	823,5	801,99(12)
Z	8	8
D_c [g cm ⁻³]	3,266	3,353
Diffraktometer		Bruker SMART Apex
μ [Mo-K α] [mm ⁻¹]	5,168	5,321
Kristallgröße [mm]	$0,50 \times 0,05 \times 0,03$	$0,10 \times 0,10 \times 0,05$
Habitus		Quader
Farbe		farblos, transparent
2θ Bereich [°]	- 70	6,28 - 55,96
gemessene Reflexe	2028	3611
unabhängige Reflexe	1634	917
R_{int}		0,048
beobachtete Reflexe [$I > 2\sigma(I)$]		902
w_{R_2} (gesamter Datensatz)		0,1283
Goodness of fit		1,079
$R_1[I > 2\sigma(I)]$	0,053	0,0576
Anzahl der Parameter		65
max. Diff. Peak/Loch [eÅ ⁻³]		+2,282/-3,817

Tabelle 7.21: Kristallographische Daten und Details der Strukturverfeinerung von α -CdFA und β -CdFA.

Atom	x	y	z	U_{eq}
Cd(1)	1366(1)	163(1)	3888(1)	15(1)
O(1)	3002(2)	2128(4)	2936(2)	20(1)
C(1)	3804(3)	1235(7)	2316(3)	17(1)
O(2)	4870(2)	2054(5)	2042(2)	21(1)
O(3)	2888(3)	-1655(5)	4868(2)	35(1)
C(2)	3851(3)	-1547(8)	5461(3)	21(1)
O(4)	4736(3)	-2931(6)	5422(2)	45(1)
H(1)	3579	-128	2049	21
H(2)	3904	-413	5938	25

Tabelle 7.22: Atomkoordinaten [$\times 10^4$] und äquivalente isotrope Auslenkungsparameter U_{eq} [$\text{\AA}^2 \times 10^3$] für β -CdFA.

Atom	U_{11}	U_{22}	U_{33}	U_{23}	U_{13}	U_{12}
Cd(1)	12(1)	12(1)	20(1)	1(1)	-1(1)	0(1)
O(1)	17(1)	14(1)	28(1)	-1(1)	2(1)	1(1)
C(1)	16(1)	12(2)	24(2)	-1(1)	-1(1)	1(1)
O(2)	20(1)	16(1)	28(1)	-4(1)	3(1)	-1(1)
O(3)	29(1)	27(2)	48(2)	7(1)	-18(1)	2(1)
C(2)	21(1)	21(2)	21(2)	-3(1)	-1(1)	-1(1)
O(4)	26(1)	59(2)	50(2)	29(2)	3(1)	17(1)

Tabelle 7.23: Anisotrope Auslenkungsparameter U_{ij} [$\text{\AA}^2 \times 10^3$] für β -CdFA.

7.6 β -MgFA

	MgFA
Formel	C2 H2 O4 Mg
Molekulargewicht	114,35
Kristallsystem	orthorhombisch
Raumgruppe	$Pca2_1$ (Nr. 29)
Temperatur [K]	200±1
a [Å]	13,7716(16)
b [Å]	7,5466(6)
c [Å]	24,741(2)
Volumen [Å ³]	2571,3 (4)
Z	24
D_c [g cm ⁻³]	1,772
Diffraktometer	Stoe IPDS II
μ [Mo-K α] [mm ⁻¹]	0,289
Kristallgröße [mm]	0,05 × 0,05 × 0,02
Habitus	nadelförmig
Farbe	transparent farblos
2θ Bereich [°]	3,30 – 54,24
gemessene Reflexe	16396
unabhängige Reflexe	5612
R_{int}	0,0578
beob. Reflexe [$I > 2\sigma(I)$]	4629
w_{R_2} (gesamter Datensatz)	0,1181
Goodness of fit	1,025
R_1 [$I > 2\sigma(I)$]	0,0463
Anzahl der Parameter	380
restrain	1
max. Diff. Peak/Loch [eÅ ⁻³]	0,446/ -0,420

Tabelle 7.24: Kristallographische Daten und Details der Strukturverfeinerung von β -MgFA.

Atom	x	y	z	U_{eq}
Mg(1)	4586(1)	1483(2)	1714(1)	16(1)
Mg(2)	3425(1)	-1821(2)	1247(1)	16(1)
Mg(3)	3336(1)	-5151(2)	2049(1)	15(1)
Mg(4)	808(1)	5208(2)	-1128(1)	16(1)
Mg(5)	904(1)	1860(2)	-365(1)	16(1)
Mg(6)	2076(1)	-1477(2)	-776(1)	15(1)
O(1)	5031(2)	-522(5)	2214(1)	21(1)
C(1)	4760(3)	-2097(5)	2257(2)	21(1)
O(2)	4186(2)	-2877(4)	1931(1)	19(1)
O(3)	3167(2)	456(5)	1730(1)	18(1)
C(2)	2399(3)	1259(5)	1877(2)	21(1)
O(4)	2362(2)	2809(4)	2046(1)	23(1)
O(5)	4566(3)	-143(4)	1049(2)	19(1)
C(3)	5142(4)	-147(6)	647(2)	20(1)
O(6)	5047(2)	-1045(4)	240(1)	25(1)
O(7)	2408(2)	-3534(4)	1591(1)	18(1)
C(4)	1506(3)	-3477(5)	1668(2)	20(1)
O(8)	980(2)	-2196(4)	1556(1)	22(1)
O(9)	4002(2)	3751(4)	1357(1)	19(1)
C(5)	4136(3)	4524(8)	905(2)	23(1)
O(10)	3896(2)	6068(4)	796(1)	23(1)
O(11)	4405(2)	3187(4)	2366(1)	19(1)
C(6)	4800(3)	3145(5)	2830(2)	22(1)
O(12)	4754(2)	4345(4)	3166(1)	25(1)
O(13)	2615(2)	-1065(4)	612(1)	25(1)
C(7)	2496(4)	236(7)	325(3)	25(1)
O(14)	2075(3)	246(5)	-133(2)	19(1)
O(15)	1657(2)	2914(4)	-1039(1)	18(1)
C(8)	2260(3)	2099(6)	-1340(2)	20(1)
O(16)	2522(2)	543(4)	-1286(1)	20(1)
O(17)	1492(2)	6226(4)	-437(1)	18(1)
C(9)	1685(3)	5417(8)	3(2)	22(1)
O(18)	1478(2)	3849(4)	106(1)	23(1)
O(19)	668(2)	-427(5)	-821(1)	18(1)
C(10)	-107(3)	-1211(5)	-964(2)	24(1)
O(20)	-170(2)	-2772(4)	-1113(1)	24(1)
O(21)	-111(2)	3573(4)	-682(1)	18(1)
C(11)	-1031(3)	3520(5)	-715(2)	21(1)
O(22)	-1527(2)	2174(4)	-653(1)	22(1)
O(23)	1875(2)	6864(4)	-1447(1)	18(1)
C(12)	2291(3)	6903(6)	-1900(2)	23(1)
O(24)	2223(2)	5750(4)	-2255(1)	25(1)

Tabelle 7.25: Atomkoordinaten (ohne Wasserstoffatome) [$\times 10^4$] und äquivalente isotrope Auslenkungsparameter U_{eq} [$\text{\AA}^2 \times 10^3$] für β -MgFA.

Atom	x	y	z	U_{eq}
H(1)	4996	-2747	2548	25
H(2)	1817	636	1855	26
H(3)	5679	597	664	24
H(4)	1212	-4467	1821	24
H(5)	4439	3875	633	28
H(6)	5149	2134	2922	26
H(7)	2735	1311	452	30
H(8)	2528	2731	-1626	24
H(9)	2008	6055	269	26
H(10)	-677	-552	-956	28
H(11)	-1354	4573	-791	26
H(12)	2681	7879	-1975	28

Tabelle 7.26: Wasserstoffatomkoordinaten [$\times 10^4$] und äquivalente isotrope Auslenkungsparameter U_{eq} [$\text{\AA}^2 \times 10^3$] für β -MgFA.

7 Kristallographische Daten

Atom	U_{11}	U_{22}	U_{33}	U_{23}	U_{13}	U_{12}
Mg(1)	14(1)	14(1)	18(1)	-2(1)	0(1)	-1(1)
Mg(2)	18(1)	14(1)	16(1)	1(1)	-1(1)	-1(1)
Mg(3)	16(1)	13(1)	16(1)	0(1)	0(1)	1(1)
Mg(4)	17(1)	14(1)	17(1)	-1(1)	1(1)	-1(1)
Mg(5)	16(1)	15(1)	16(1)	2(1)	0(1)	0(1)
Mg(6)	14(1)	13(1)	19(1)	-1(1)	0(1)	0(1)
O(1)	20(1)	16(2)	27(2)	1(1)	-5(1)	-2(1)
C(1)	21(2)	19(2)	22(2)	1(2)	-3(2)	-3(2)
O(2)	19(1)	16(1)	21(1)	1(1)	-3(1)	-2(1)
O(3)	15(1)	17(1)	23(2)	-2(2)	3(1)	0(1)
C(2)	14(2)	18(2)	32(2)	-2(2)	2(1)	0(1)
O(4)	19(1)	18(1)	32(2)	-5(1)	5(1)	-2(1)
O(5)	19(2)	20(2)	17(2)	-4(1)	3(1)	-3(1)
C(3)	14(2)	24(2)	20(2)	-6(2)	7(2)	-5(1)
O(6)	28(1)	30(2)	18(1)	-5(1)	5(1)	-4(1)
O(7)	15(1)	18(1)	20(1)	1(1)	0(1)	2(1)
C(4)	17(2)	18(2)	25(2)	4(2)	-2(2)	1(1)
O(8)	15(1)	20(1)	32(2)	3(1)	1(1)	3(1)
O(9)	23(1)	16(1)	20(1)	3(1)	1(1)	3(1)
C(5)	31(2)	20(2)	18(2)	-7(2)	4(2)	6(2)
O(10)	32(2)	18(2)	20(2)	3(1)	1(1)	2(1)
O(11)	22(1)	17(1)	17(1)	-1(1)	-1(1)	3(1)
C(6)	29(2)	19(2)	18(2)	-3(2)	-4(2)	8(2)
O(12)	32(2)	27(2)	17(1)	-6(1)	2(1)	0(1)
O(13)	28(1)	25(1)	24(1)	6(1)	-10(1)	-1(1)
C(7)	32(3)	19(2)	24(2)	5(2)	-5(2)	-3(2)
O(14)	18(2)	19(1)	21(2)	-1(1)	-5(1)	3(1)
O(15)	21(1)	14(1)	19(1)	1(1)	4(1)	2(1)
C(8)	20(2)	20(2)	19(2)	3(2)	7(1)	2(2)
O(16)	20(1)	16(2)	24(1)	1(1)	4(1)	2(1)
O(17)	20(1)	16(1)	19(1)	0(1)	-2(1)	-1(1)
C(9)	27(2)	20(2)	18(2)	5(2)	-4(2)	0(2)
O(18)	31(2)	18(2)	21(2)	3(1)	-6(1)	-3(1)
O(19)	16(1)	17(1)	22(2)	-1(2)	1(1)	-2(1)
C(10)	16(2)	18(2)	37(2)	-5(2)	-5(2)	1(1)
O(20)	20(1)	17(1)	33(2)	-3(1)	-3(1)	1(1)
O(21)	14(1)	20(1)	19(1)	3(1)	-1(1)	-2(1)
C(11)	14(2)	19(2)	31(2)	0(2)	0(2)	0(1)
O(22)	17(1)	21(1)	29(2)	0(1)	1(1)	-4(1)
O(23)	20(1)	18(1)	17(1)	-2(1)	0(1)	-4(1)
C(12)	29(2)	23(2)	17(2)	0(2)	5(2)	-3(2)
O(24)	26(2)	27(2)	21(2)	-4(1)	-1(1)	0(1)

Tabelle 7.27: Anisotrope Auslenkungsparameter U_{ij} [$\text{\AA}^2 \times 10^3$] für β -MgFA.

7.7 FeFACl

	FeFACl
Formel	$C_5H_7ClFe_3O_{11}$
Molekulargewicht	466,11
Kristallsystem	hexagonal
Raumgruppe	$P3_2$ (Nr. 145)
Temperatur [K]	200±1
a [Å]	12,226(2)
c [Å]	7,5903(19)
Volumen [Å ³]	982,6(3)
Z	3
D_c [g cm ⁻³]	2,262
Diffraktometer	Bruker SMART Apex
μ [Mo-K α] [mm ⁻¹]	3,532
Kristallgröße [mm]	0,10 × 0,10 × 0,05
Habitus	nadelförmig
Farbe	transparent grünlich
2θ Bereich [°]	3,84 – 55,50
gemessene Reflexe	1384
unabhängige Reflexe	1346
R_{int}	0,0112
beob. Reflexe [$I > 2\sigma(I)$]	958
wR_2 (gesamter Datensatz)	0,0592
Goodness of fit	0,703
R_1 [$I > 2\sigma(I)$]	0,0546
Anzahl der Parameter	188
restrains	4
max. Diff. Peak/Loch [eÅ ⁻³]	0,466/ -0,523

Tabelle 7.28: Kristallographische Daten und Details der Strukturverfeinerung von FeFACl.

Atom	x	y	z	U_{eq}
Fe(1)	470(1)	1178(1)	9319(2)	18(1)
Fe(2)	3916(1)	6171(1)	5354(2)	17(1)
Fe(3)	5585(1)	3044(1)	5392(2)	17(1)
Cl(1)	-1432(2)	912(2)	7649(5)	25(1)
O(1)	718(6)	360(6)	6972(10)	18(2)
C(1)	1720(9)	437(9)	6350(16)	24(3)
O(2)	1838(6)	83(6)	4878(11)	24(2)
O(3)	4162(6)	7200(6)	7715(10)	21(2)
C(2)	5131(9)	8105(10)	8472(16)	23(3)
O(4)	5174(6)	8482(6)	9985(11)	23(2)
O(5)	6611(6)	4000(6)	3078(9)	18(2)
C(3)	6699(9)	4953(9)	2310(17)	20(3)
O(6)	7075(6)	5292(6)	764(11)	23(2)
O(7)	2410(6)	4814(6)	6963(10)	22(2)
C(4)	1941(10)	3627(10)	7172(18)	28(3)
O(8)	1422(6)	3036(6)	8510(11)	26(2)
O(9)	6182(6)	4656(6)	7038(11)	19(2)
C(5)	5781(10)	5435(9)	7022(17)	19(3)
O(10)	4987(6)	5359(6)	5972(11)	23(2)
O(11)	3916(7)	2908(6)	4427(11)	27(2)
H(1)	2430	792	7073	28
H(2)	5871	8513	7814	28
H(3)	6464	5452	2948	23
H(4)	1998	3172	6228	34
H(5)	6103	6088	7840	23
H(11)	3560(90)	2550(80)	3440(100)	40
H(12)	4200(90)	3660(40)	4210(130)	40

Tabelle 7.29: Atomkoordinaten [$\times 10^4$] und äquivalente isotrope Auslenkungsparameter U_{eq} [$\text{\AA}^2 \times 10^3$] für FeFACl.

Atom	U_{11}	U_{22}	U_{33}	U_{23}	U_{13}	U_{12}
Fe(1)	18(1)	16(1)	18(1)	0(1)	0(1)	7(1)
Fe(2)	19(1)	15(1)	17(1)	1(1)	0(1)	10(1)
Fe(3)	18(1)	19(1)	15(1)	-1(1)	0(1)	9(1)
Cl(1)	29(2)	29(2)	24(2)	0(1)	3(1)	19(1)
O(1)	18(3)	24(4)	14(5)	-5(3)	-1(3)	13(3)
C(1)	16(6)	25(6)	26(10)	3(6)	-7(5)	7(5)
O(2)	24(4)	32(4)	12(6)	-2(4)	2(4)	12(3)
O(3)	17(4)	24(4)	19(6)	-3(4)	4(4)	6(3)
C(2)	12(5)	27(6)	24(10)	2(6)	8(5)	4(5)
O(4)	25(4)	27(4)	10(5)	-11(4)	3(4)	7(3)
O(5)	19(4)	18(4)	19(6)	-4(4)	0(3)	10(3)
C(3)	25(6)	20(6)	15(8)	-2(5)	2(5)	12(5)
O(6)	29(4)	15(4)	20(6)	4(4)	4(4)	7(3)
O(7)	20(4)	19(4)	24(6)	5(4)	7(4)	8(3)
C(4)	40(7)	23(6)	23(9)	-1(6)	1(6)	17(6)
O(8)	33(4)	17(4)	21(6)	3(4)	4(4)	8(3)
O(9)	22(4)	20(4)	20(6)	-3(4)	-6(4)	14(3)
C(5)	32(6)	16(6)	14(8)	-6(5)	1(5)	16(5)
O(10)	21(4)	26(4)	30(7)	-2(4)	-6(4)	18(3)
O(11)	25(4)	17(4)	39(7)	-7(4)	-15(4)	11(4)

Tabelle 7.30: Anisotrope Auslenkungsparameter U_{ij} [$\text{\AA}^2 \times 10^3$] für FeFACl.

7.8 FeFA3

	FeFA3
Formel	$C_4H_5FeO_8$
Molekulargewicht	236,92
Kristallsystem	kubisch
Raumgruppe	$Im\bar{3}$ (Nr. 204)
Temperatur [K]	200 ± 1
a [Å]	11,7392(14)
Volumen [Å ³]	1617.8(3)
Z	8
D_c [g cm ⁻³]	1,929
Diffraktometer	Bruker SMART Apex
μ [Mo-K α] [mm ⁻¹]	1,879
Kristallgröße [mm]	$0,15 \times 0,15 \times 0,20$
Habitus	grünliche Würfel
2θ Bereich [°]	8,50 – 55,68
gemessene Reflexe	4096
unabhängige Reflexe	371
R_{int}	0,0323
beobachtete Reflexe [$I > 2\sigma(I)$]	347
w_{R_2} (gesamter Datensatz)	0,0667
Goodness of fit	1,105
R_1 [$I > 2\sigma(I)$]	0,0234
Anzahl der Parameter	48
max. Diff. Peak/Loch [eÅ ⁻³]	0,254 / -0,403

Tabelle 7.31: Kristallographische Daten und Details der Strukturverfeinerung von FeFA3

Atom	x	y	z	U_{eq}
Fe(1)	2500	2500	2500	13(1)
O(1)	3022(1)	4068(1)	2102(1)	21(1)
C(1)	2580(1)	5000	2353(2)	20(1)
C(2)	4750(20)	4750(20)	4750(20)	90(30)
H(1)	1950(30)	5000	2730(20)	47(7)
O(2)	5000	5000	3907(15)	176(8)
C(3)	307(14)	4505(14)	4390(20)	43(4)
O(3A)	0	5000	3734(4)	45(1)
O(3B)	-253(10)	5000	5355(12)	60(4)

Tabelle 7.32: Atomkoordinaten [$\times 10^4$] und äquivalente isotrope Auslenkungsparameter U_{eq} [$\text{\AA}^2 \times 10^3$] für FeFA3.

Atom	U_{11}	U_{22}	U_{33}	U_{23}	U_{13}	U_{12}
Fe(1)	13(1)	13(1)	13(1)	0(1)	0(1)	0(1)
O(1)	23(1)	15(1)	27(1)	1(1)	5(1)	0(1)
C(1)	18(1)	19(1)	24(1)	0	4(1)	0
C(2)	90(30)	90(30)	90(30)	50(30)	50(30)	50(30)
O(2)	146(17)	250(30)	127(15)	0	0	0
C(3)	40(11)	18(9)	70(9)	-24(7)	9(5)	9(6)
O(3A)	34(2)	52(3)	48(3)	0	0	0
O(3B)	54(10)	64(9)	63(10)	0	-11(5)	0

Tabelle 7.33: Anisotrope Auslenkungsparameter U_{ij} [$\text{\AA}^2 \times 10^3$] für FeFA3.

7.9 MnFA3

	MnFA3	MnFA3
Kristallsystem	orthorhombisch	orthorhombisch
Raumgruppe	<i>P222</i> (Nr. 16)	<i>P222</i> (Nr. 16)
Temperatur [K]	200±2	300±2
<i>a</i> [Å]	11,644(2)	11,599(5)
<i>b</i> [Å]	11,758(2)	11,770(3)
<i>c</i> [Å]	11,803(3)	11,806(8)
Volumen [Å ³]	1616,0(1)	1611,7(1)
<i>Z</i>	8	8
Diffraktometer	IPDS 2	Stoe Stadi P
Wellenlänge	0,70930 (Mo)	1,788965 (Co)
2 θ Bereich	6,94 – 54,03	17 – 59
Anzahl indizierter Peaks	4641	19

Tabelle 7.34: Kristallographische Daten von MnFA3.

8 Anhang

8.1 Temperatureichung am Pulverdiffraktometer für den Heizofen

Die Temperatur des Heizofens am Pulverdiffraktometer wurde durch Bestimmung des Schmelzpunktes von β -Zinn und der Phasenumwandlungen von Kaliumthiocyanat (KSCN) und Thalliumnitrat (TlNO_3) durchgeführt (Tab. 8.1). Der Schmelzpunkt wird durch das Verschwinden der beobachteten Reflexe (200 und 101) bestimmt. Die Phasenumwandlung von KSCN wird durch die Volumenvergrößerung und die damit einhergehende nicht differenzierbare Wanderung der Peaklage der Bragg-Reflexe 211 und 121 bei Temperaturanstieg bestimmt. Im Falle des TlNO_3 wird der Phasenübergang von der Raumtemperaturphase zur ab 79°C stabilen Phase durch Verschwinden der 002-, 400- und 221-Reflexe der ersten und Wachsen der 112- und 300-Reflexe der zweiten Modifikation angezeigt.

	Eichtemperatur [$^\circ\text{C}$]	Anzeige [$^\circ\text{C}$]
TlNO_3	79 [115]	100 ± 3
KSCN	142 [116]	$163 \pm 0,5$
β -Sn	232,1 [117]	$242 \pm 0,5$

Tabelle 8.1: Eichtemperaturen und am Eurotherm-Regler für den Ofen des Pulverdiffraktometers angezeigte Temperaturen.

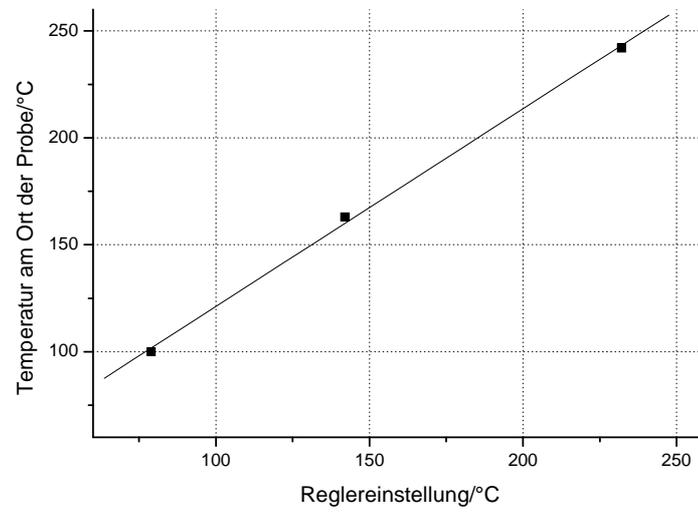


Abbildung 8.1: Eichgerade zur Bestimmung der Temperatur am Pulverdiffraktometer beim Heizen: $y = (0,924(x/^\circ C) + 28,78)^\circ C$.

8.2 verwendete Abkürzungen

CaFA	Kalziumformiat
CdFA	wasserfreies Cadmiumformiat
CdFD	Cadmiumformiatdihydrat
CoFA	wasserfreies Cobaltformiat
CoFA \times LM	CoFA \times $\frac{1}{3}$ HCOOH \times $\frac{1}{3}$ H ₂ O
CoFD	Kobaltformiatdihydrat
CuFA	wasserfreies Kupferformiat
CuFD	Kupferformiatdihydrat
CuFT	Kupferformiattetrahydrat
DTA	Differentielle Thermoanalyse
FeFA	wasserfreies Eisenformiat
α -FeFA \times LM	α -FeFA \times $\frac{1}{3}$ HCOOH
FeFA3	wasserfreies Eisen(III)formiat
FeFD	Eisenformiatdihydrat
MFA	wasserfreies Metall(II)formiat
MFD	Metall(II)formiatdihydrat
MgFA	wasserfreies Magnesiumformiat
MgFD	Magnesiumformiatdihydrat
MnFA	wasserfreies Manganformiat
MnFD	Manganformiatdihydrat
NiFA	wasserfreies Nickelformiat
NiFD	Nickelformiatdihydrat
STA	Simultane Thermoanalyse
TG	Thermogravimetrie
ZnFA	wasserfreies Zinkformiat
ZnFD	Zinkformiatdihydrat

Tabellenverzeichnis

1.1	Wasserfreie Salze der Ameisen-, Essig- und Salpetersäure	2
1.2	Gitterparameter der isomorphen Reihe der Metall(II)formiatdihydrate	6
4.1	Bindungslängen und -winkel in MnFA	27
4.2	MnFA, IR	31
4.3	Eisen-Eisen-Abstände in α -FeFA	39
4.4	α -FeFA $\times \frac{1}{3}$ HCOOH, IR	41
4.5	CoFA, IR	46
4.6	α -ZnFA, IR	54
4.7	α -MgFA, IR	56
4.8	Gitterparameter der isomorphen Reihe im Vergleich mit den Ionen- radien der Metalle	57
4.9	M–O-Bindungslänge in α -FeFA, CoFA, α -ZnFA	59
4.10	O–M–O-Winkel in α -FeFA, CoFA, α -ZnFA	60
4.11	Bindungslängen und -winkel in β -FeFA	67
4.12	Eisen-Eisen-Abstände in β -FeFA	67
4.13	Bindungslängen und -winkel in γ -FeFA	71
4.14	β - und γ -FeFA, IR	73
4.15	Zn–O-Bindungslängen in β -ZnFA	79
4.16	O–M–O-Winkel in β -ZnFA	80
4.17	Zink-Zink-Abstände in β -ZnFA	81
4.18	Bindungswerten in β -ZnFA	82
4.19	β -ZnFA, IR	84
4.20	Bindungslängen und -winkel in CdFA	87

Tabellenverzeichnis

4.21	CdFA, IR	91
4.22	M–O-Bindungslänge in β -MgFA	96
4.23	O–M–O-Winkel in β -MgFA	98
4.24	Magnesium-Magnesium-Abstände in β -MgFA	99
4.25	β -MgFA, IR	99
4.26	M–O-Bindungslänge in FeFACl	108
4.27	O–M–O-Winkel in FeFACl	109
4.28	Eisen-Eisen-Abstände in FeFACl	109
5.1	Bindungslängen und -winkel in FeFA3	111
5.2	FeFA3, IR	113
5.3	MnFA3, IR	118
7.1	Kristallographische Daten von MnFD und MnFA	124
7.2	Atomkoordinaten für MnFA	125
7.3	Anisotrope Auslenkungsparameter für MnFA	125
7.4	Kristallographische Daten von α -FeFA, CoFA und α -ZnFA	126
7.5	Kristallographische Daten von NiFA und α -MgFA	127
7.6	Atomkoordinaten für α -FeFA	128
7.7	Anisotrope Auslenkungsparameter für α -FeFA	129
7.8	Atomkoordinaten für CoFA	130
7.9	Anisotrope Auslenkungsparameter für CoFA	131
7.10	Atomkoordinaten für α -ZnFA	132
7.11	Anisotrope Auslenkungsparameter für α -ZnFA	133
7.12	Kristallographische Daten von β - und γ -FeFA	134
7.13	Atomkoordinaten für β -FeFA	135
7.14	Anisotrope Auslenkungsparameter für β -FeFA	136
7.15	Atomkoordinaten für γ -FeFA	137
7.16	Anisotrope Auslenkungsparameter für γ -FeFA	138
7.17	Kristallographische Daten von β -ZnFA	139
7.18	Atomkoordinaten für β -ZnFA	140
7.19	Wasserstoffatomkoordinaten für β -ZnFA	141
7.20	Anisotrope Auslenkungsparameter für β -ZnFA	142
7.21	Kristallographische Daten von α - und β -CdFA	143

Tabellenverzeichnis

7.22	Atomkoordinaten für β -CdFA	144
7.23	Anisotrope Auslenkungsparameter für β -CdFA	144
7.24	Kristallographische Daten von β -MgFA	145
7.25	Atomkoordinaten für β -MgFA	146
7.26	Wasserstoffatomkoordinaten für β -MgFA	147
7.27	Anisotrope Auslenkungsparameter für β -MgFA	148
7.28	Kristallographische Daten von FeFACl	149
7.29	Atomkoordinaten für FeFACl	150
7.30	Anisotrope Auslenkungsparameter für FeFACl	151
7.31	Kristallographische Daten von FeFA3	152
7.32	Atomkoordinaten für FeFA3	153
7.33	Anisotrope Auslenkungsparameter für FeFA3	153
7.34	Kristallographische Daten von MnFA3	154
8.1	Eichung des Ofens des Pulverdiffraktometers	155

Abbildungsverzeichnis

1.1	Metall(II)formiate	4
1.2	MnFD, Kristallstruktur	7
2.1	Säureaufschlussautoklav	12
4.1	Reaktionsschema zur Bildung von MnFA	23
4.2	MnFA, Kristallstruktur, Projektion entlang b	25
4.3	Kristallstruktur des MnFA im Vergleich zu MnFD	26
4.4	Pulverröntgenheizaufnahmen MnFD \rightarrow MnFA	28
4.5	magnetischen Suszeptibilität von MnFA	32
4.6	α -FeFA, Kristallstruktur, Kette	34
4.7	α -FeFA, Kristallstruktur, Projektion entlang b	36
4.8	α -FeFA, Kristallstruktur, Fe(3)	37
4.9	α -FeFA, Kristallstruktur, Fe(4)	38
4.10	Pulverröntgenpattern α -FeFA $\times \frac{1}{3}$ HCOOH \rightarrow α -FeFA	40
4.11	magnetischen Suszeptibilität und Wärmekapazität von α -FeFA \times $\frac{1}{3}$ HCOOH	42
4.12	magnetisches Moment von α -FeFA $\times \frac{1}{3}$ HCOOH	43
4.13	ac-Suszeptibilitäten von α -FeFA $\times \frac{1}{3}$ HCOOH	44
4.14	Reaktionsschema der Kobaltformiate	45
4.15	Pulverröntgenpattern CoFA $\times \frac{1}{3}$ HCOOH $\times \frac{1}{3}$ H ₂ O \rightarrow α -CoFA	47
4.16	magnetischen Suszeptibilität von CoFA	49
4.17	Pulverpattern von NiFA _{alt}	50
4.18	Vergleich der Pulverröntgendaten von NiFA und α -FeFA $\times \frac{1}{3}$ HCOOH	51
4.19	Pulverröntgenheizdaten von NiFA	52

4.20 Reaktionsschema der Nickelformiate	53
4.21 Zellparameter der isomorphen Reihe der wasserfreien Metall(II)formiate im Vergleich	58
4.22 Elektronenkonfiguration d^6 , d^7 und d^{10}	61
4.23 Pulverröntgendaten von β - und γ -FeFA	63
4.24 β -FeFA, Kristallstruktur, Kette	64
4.25 β -FeFA, Kristallstruktur, Verknüpfung der Ketten	65
4.26 γ -FeFA, Kristallstruktur, Ketten	69
4.27 β - und γ -FeFA, Kristallstrukturenvergleich	72
4.28 β -ZnFA, Kristallstruktur, Projektion entlang a	75
4.29 β -ZnFA, Kristallstruktur, Kette1	76
4.30 β -ZnFA, Kristallstruktur, Kette 1	77
4.31 β -ZnFA, Kristallstruktur, Kette 2	78
4.32 β -CdFA, Koordinationssphäre des Cd	86
4.33 Vergleich β -CdFA mit α -CdFA, Projektion entlang c	88
4.34 Vergleich β -CdFA mit MnFA	89
4.35 Vergleich β -CdFA mit α -CdFA, Projektion entlang b	90
4.36 Reaktionsschema der Cadmiumformiate	92
4.37 β -MgFA, Kristallstruktur, Projektion entlang b	94
4.38 β -MgFA, Kristallstruktur, Kette	95
4.39 Reaktionsschema der Eisenformiate	100
4.40 Reaktionsschema der Zinkformiate	101
4.41 Reaktionsschema der Magnesiumformiate	102
4.42 FeFACl, Kristallstruktur, Projektion entlang c	104
4.43 FeFACl, Kristallstruktur, Kette 2	105
4.44 FeFACl, Kristallstruktur, Kette 1	106
4.45 FeFACl, Kristallstruktur, Kette 3	107
5.1 FeFA3, Kristallstruktur	111
5.2 Pulverpattern von FeFA3 und dessen Abbauprodukt	112
5.3 Pulverpattern von MnFA3 im Vergleich mit FeFA3	114
5.4 Strukturmodell von MnFA3	115
5.5 Symmetrieabbau von der Raumgruppe $Im\bar{3}$ (FeFA3) zu $P222$ (MnFA3)	116
5.6 Pulverpattern von MnFA3 und dem vorgeschlagenen Strukturmodell	117

Abbildungsverzeichnis

6.1	Metall(II)formiate	122
8.1	Eichung des Ofens des Pulverdiffraktometers	156

9 Literaturverzeichnis

- [1] CANNON, R.D. und R.P. WHITE: *Chemical and physical properties of triangular bridged metal complexes*. Prog. Inorg. Chem, 36:195–298, 1988.
- [2] LIS, T.: *Preparation, structure, and magnetic properties of a dodecanuclear mixed-valence manganese carboxylate*. Acta Cryst., B36:2042–2046, 1980.
- [3] POWELL, A. K., S. L. HEATH, D. GATTESCHI, L. PARDI, R. SESSOLI, G. SPINA, F. DEL GIALLO und F. PIERALLI: *Synthesis, Structures, and Magnetic Properties of Fe_2 , Fe_{17} , and Fe_{19} Oxo-Bridged Iron Clusters: The Stabilization of High Ground State Spins by Cluster Aggregates*. J. Am. Chem. Soc., 117:2491–2502, 1995.
- [4] GATTESCHI, D. und R. SESSOLI: *Quantentunneln der Magnetisierung und verwandte Phänomene in molekularen Materialien*. Angew. Chem., 115:278–309, 2003.
- [5] CANESCHI, A., D. GATTESCHI, R. SESSOLI, A.L. BARRA, L.C. BRUNEL und M. GUILLOT: *Alternating current susceptibility, high field magnetization, and millimeter band EPR evidence for a ground $S = 10$ state in $[Mn_{12}O_{12}(CH_3COO)_{16}(H_2O)_4] \times 2CH_3COOH \times 4H_2O$* . J. Am. Chem. Soc., 113:5873–5874, 1991.
- [6] AUBIN, S.M.J., Z. SUN, I.A. GUZEI, A.L. RHEINGOLD, G. CHRISTOU und D.N. HENDRICKSON: *Single-molecule magnets: isomeric $[Mn_{12}O_{12}(O_2CC_6H_4Me-4)_{16}(H_2O)_4]$ complexes exhibiting different rates of resonant magnetization tunnelling*. Chem. Commun., 1997.

- [7] EPPLEY, H.J., H.-L. TSAI, N. DE VRIES, K. FOLTING, G. CHRISTOU und D.N. HENDRICKSON: *High-Spin Molecules: Unusual Magnetic Susceptibility Relaxation Effects in $[Mn_{12}O_{12}(O_2CEt)_{16}(H_2O)_3]$ ($S = 9$) and the One-Electron Reduction Product $(PPh_4)[Mn_{12}O_{12}(O_2CEt)_{16}(H_2O)_4]$ ($S = 19/2$)*. J. Am. Chem. Soc., 117:301–317, 1995.
- [8] DOLLIMORE, D., J.P. GUPTA und D.V. NOWELL: *The thermal decomposition of metal formates. II. solid state thermal decomposition studies on magnesium formate dihydrate*. Thermochim. Acta, 30:339–350, 1979.
- [9] WALTER-LÉVY, L., I. SOLEILHAVOUP und P.M. DE WOLFF: *Sur les acétates anhydres et monohydraté de magnésium*. Compt. Rend., 249:1234–1236, 1959.
- [10] WEIGEL, D., B. IMELIK und M. PRETTRE: *Préparation et détermination des structures des nitrates anhydres de métaux bivalents*. Bull. Soc. Chim. France, 10:2600–2602, 1964.
- [11] ECKHARDT, R.C. und T.B. FLANAGAN: *Anisotropic Solid State Dihydrate - Dehydration of Manganese Formate Dihydrate*. Farad. Trans., 60:1289–1298, 1964.
- [12] MARTIN, J.D. und R.F. HESS: $\beta - Mn(O_2CMe)_2$: *solvothernal syntheses and crystal structure of an unprecedented three-dimensional manganese(II) network*. Chem. Commun., 1996.
- [13] TIKHOMIROV, G.A., K.O. ZNAMENKOV, I.V. MOROZOV, E. KEMNITZ und S.I. TROYANOV: *Anhydrous Nitrates and Nitrosonium Nitratometallates of Manganese and Cobalt, $M(NO_3)_2$, $NO[Mn(NO_3)_3]$, and $(NO)_2[Co(NO_3)_4]$: Synthesis and Crystal Structure*. Z. Anorg. Allg. Chem., 628:269–273, 2002.
- [14] MALARD, C.: *Contribution a l'étude de la pyrolyse sous argon du formiate de fer II dihydrate*. C. R. Acad. Sc. Paris Ser. C, 263:480–483, 1966.
- [15] ALCALÁ, R. und J.F. GARCÍA: *Determinación de las estructuras cristalinas de los acetatos de hierro y cobalto*. Rev. Acad. Ciencias, 28:303–325, 1973.

- [16] ALVAREZ, D.G. und M.A. NAVARRO: *Anhydrous Transition Metal Acetates I. Anhydrous Acetates of Fe(II), Co(II) and Ni(II)*. Rev. Acad. Ciencias, 27:349–355, 1972.
- [17] SAPINA, F., M. BURGOS, E. ESCRIVÁ, J.-V. FOLGADO, D. MARCOS, A. BELTRÁN und D. BELTRÁN: *Ferromagnetism in α and β Polymorphs of Anhydrous Copper(II) Formate: Two Molecular-Based Ferromagnets with Ordering Temperature of 8.2 and 30.4 K*. Inorg. Chem, 32:4337–4344, 1993.
- [18] WALLWORK, S.C. und W.E. ADDISON: *The Crystal Structures of Anhydrous Nitrates and Their Complexes. Part I. The α Form of Copper(II) Nitrate*. J. Chem. Soc., ? :2925–2933, 1965.
- [19] ARII, T., A. KISHI und Y KOBAYASHI: *An new simultaneous apparatus for X-ray diffractometry and differential scanning calorimetry (XRD-DSC)*. Thermochim. Acta, 325:151–156, 1999.
- [20] CAPILLA, A.V. und R.A. ARANDA: *Anhydrous Zinc(II) Acetate ($\text{CH}_3 - \text{COO}$)₂Zn*. Cryst. Struct. Comm., 8:795–798, 1979.
- [21] WEBER, G.: *The Structure of Anhydrous Cadmium Formate*. Acta Cryst., B36:1947–1949, 1980.
- [22] LOUËR, M., D. LOUËR und D. GRANDJEAN: *Structure Cristalline et Polymorphisme du Nitrate de Cadmium Anhydre*. J. Sol. State Chem., 17:231–237, 1976.
- [23] SMITH, J.V.: *Topochemistry of Zeolites and Related Materials. 1. Topology and Geometry*. Chem. Rev., 88:149–182, 1988.
- [24] AMAT, A.M., A. ARQUES, S.H. BOSSMANN, A.M. BRAUN, S. GÖB und M.A. MIRANDA: *Einlagerung von TPP⁺-Ionen in Y-Zeolithe durch formalen Ionenaustausch in wässrigem Medium*. Angew. Chem., 115:1691–1693, 2003.
- [25] BLACKWELL, C.S., R.W. BROACH, M.G. GATTER, J.S. HOLMGREN, D.-Y JAN, G.J. LEWIS, B.J. MEZZA, T.M. MEZZA, M.A. MILLER, J.G. MOSCOSO, R.L. PATTON, L.M. ROHDE, M.W. SCHOONOVER, W. SINKLER, B.A. WILSON und S.T. WILSON: *Open-Framework Materials Synthesized in the*

- TMA⁺/TEA⁺ Mixed-Template System: The New Low Si/Al Ratio Zeolites UZM-4 and UZM-5.* Angew. Chem., 115:1779–1782, 2003.
- [26] MINTOVA, S., V. DE WAELE, U. SCHMIDHAMMER, E. RIEDLE und T. BEIN: *In Situ Incorporation of 2-(2-Hydroxyphenyl)benzothiazole within FAU Colloidal Crystals.* Angew. Chem., 115:1649–1652, 2003.
- [27] PRASAD, P.A., S. NEERAJ, SRINIVASAN NATARAJAN und C.N.R. RAO: *Synthesis and structure of the first open-framework cadmium oxalate possessing channels.* Chem. Commun., 2000.
- [28] LETHBRIDGE, Z.A.D., A.D. HILLER, R. CYWINSKI und P. LIGHTFOOT: *Mixed inorganic-organic anion frameworks: synthesis and characterisation of $[Mn_4(PO_4)_2(C_2O_4)(H_2O)_2]$ and $[H_3N(CH_2)_3NH_3][Mn_2(HPO_4)_2(C_2O_4)(H_2O)_2]$.* Dalton Trans., Seiten 1595–1599, 2000.
- [29] LETHBRIDGE, Z.A.D., S.K. TIWARY, A. HARRISON und P. LIGHTFOOT: *Synthesis, structural relationships and magnetic properties of new amine-templated manganese(II) phosphate oxalate framework materials.* Dalton Trans., Seiten 1904–1910, 2001.
- [30] WYCKOFF, R.W.G. und H.E. MERWIN: *The Crystal Structure of Dolomite.* Am. J. Science, 8:447–461, 1924.
- [31] BRAGG, W.L.: *The Analysis of Crystals by X-ray Spectrometer.* Proc. Roy. Soc. Ser. A, 89:468–489, 1914.
- [32] GROTH, P.: *Formiate.* Chem. Krystallographie, 3:9–25, 1910.
- [33] HOLLEMAN, WIBERG (Herausgeber): *Lehrbuch der Anorganischen Chemie.* Walter de Gruyter, 1995 (101. Ausgabe).
- [34] OSAKI, K., Y. NAKAI und T. WATANABE: *The Crystal Structure of Monoclinic Formate Dihydrates.* J. Phys. Soc. Jap., 18:919, 1963.
- [35] GALIGNÉ, J.L.: *affinement de la Structure Cristalline du Formiate de Strontium Dehydraté, $Sr(HCOO)_2 \times 2H_2O$.* Acta Cryst., B27:2429–2431, 1971.

- [36] KIRIYAMA, R., H. IBAMOTO und K. MATSUO: *The crystal structure of cupric formate tetrahydrate, $Cu(HCO_2)_2 \times 4H_2O$* . Acta Cryst., 7:482–483, 1954.
- [37] WATANABE, T. und M. MATSUI: *A Redetermination of the Crystal Structures of α -Calcium Formate, α -Strontium Formate and Barium Formate by X-ray Analyses*. Acta. Cryst., B34:2731–2736, 1978.
- [38] MATSUI, M. und T. WATANABE: *The Structure of Calcium Formate β - $Ca(HCOO)_2$ and δ - $Ca(HCOO)_2$, and the Tetragonal Mixed Crystals $Ca(HCOO)_2$ - $Sr(HCOO)_2$* . Acta Cryst., B36:1081–1086, 1980.
- [39] HERZOG, S. und W. KALIES: *Darstellung und Eigenschaften einiger Chrom(II)-n-alkanate; II. Hydrate des Chrom(II)-formiates*. Z. Chem., 4:183–184, 1964.
- [40] HERZOG, S. und W. KALIES: *Darstellung und Eigenschaften einiger Chrom(II)-n-alkanate; III. Wasserfreies Chrom(II)-formiat*. Z. Chem., 5:273–274, 1965.
- [41] CRIADO, J.M., F. GONZALES und J.M. TRILLO: *Mécanisme de décomposition de quelques sels des métaux 3d. I. Les formiates*. Rev. Chim. Minérale, 7:1041–1052, 1970.
- [42] MUTH, A. (Herausgeber): *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry*. Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, 2003.
- [43] FOX, P.G., J. EHRETSMANN und C.E. BROWN: *The Development of Internal Structure During Thermal Decomposition: Nickel Formate Dihydrate*. J. of Catal., 20:67–73, 1971.
- [44] LANGENBECK, W. und A. GILLER: *Über Mischformiat-Kontakte*. Z. Anorg. Allg. Chem., 272:64–68, 1953.
- [45] KALALOVA, E. und V. RUZICKA: *Beiträge zum Studium der durch Zersetzung von Mischsalzen hergestellten Katalysatoren VII. Über die Wärmezersetzung von Kupfer(II)-Formiat und Calciumformiat sowie ihrer Gemische*. Coll. Czech. Chem. Comm., 27:424–429, 1962.

- [46] NAGORNY, K. und J.F. MARCH: *Untersuchungen der Mischkristallbildung am System Eisen(II)formiat-Magnesiumformiat mit Hilfe des Mößbauer-Effekts*. Z. Phys. Chem., 78:311–316, 1972.
- [47] MARCH, J.F., K. NAGORNY und A. KNAPPWOST: *Mößbauer-Effekt-Untersuchungen zur Frage der Dehydratisierung von Magnesium-Eisen(II)-Mischformiaten*. Z. Phys. Chem., 82:256–261, 1972.
- [48] OGATA, T., T. TAGA und K. OSAKI: *Cation Distribution in Mixed Formates. I. Change in Lattice Constants and in Infrared Spectra with the Chemical Constitution of $(Cu, M(II)(HCOO)_2 \times 2H_2O)$* . Bull. Chem. Soc. Jpn., 50:1674–1679, 1977.
- [49] STOILOVA, D., ST. PETER und H.D. LUTZ: *Metal Ion Distribution and Solubility of $Mn_{1-x}Cu_x(HCOO)_2 \times 2H_2O$ Mixed Crystals*. Zeitschr. anorg. allg. Chem., 620:1793–1798, 1994.
- [50] KOLEVA, V., D. STOILOVA und D. MEHANDJIEV: *Formation of Copper-Manganese Oxides from $Cu_xMn_{1-x}(HCOO)_2 \times H_2O$ Mixed Crystals*. J. Sol. State. Chem., 133:416–422, 1997.
- [51] PIERCE, R.D. und S.A. FRIEDBERG: *Heat Capacities of $Fe(HOOC)_2 \times 2H_2O$ and $Ni(HOOC)_2 \times 2H_2O$ between 1.4 and 20 K*. Phys. Rev. B, 3:934–942, 1971.
- [52] BURLET, P., BURLET P. ROSSAT-MIGNOD J. DE COMBARIEU A. und E. BEDIN: *Magnetic Behaviour of the Dihydrate Formates $M(HCOO)_2 \times 2H_2O$ of the Transition Metals $M = Mn, Fe, Co, Ni$* . Phys. Stat. Sol, 71:675–685, 1975.
- [53] RADHAKRISHNA, P., B. GILLON und G. CHEVIER: *Superexchange in manganese formate dihydrate, studied by polarized-neutron diffraction*. J.Phys.:Condens. Matter 5, 5:6447–6460, 1993.
- [54] ECKHARDT, R.C., P.M. FICHTE und T.B. FLANAGAN: *Kinetics of Rehydration of Crystalline Anhydrides, Manganese Formate*. Trans. Faraday. Soc., 67:1143–1154, 1971.

- [55] MASUDA, Y. und M. HATAKEYAMA: *Measurement of equilibrium water vapor pressures for the dehydration of magnesium, manganese and cobalt formate dihydrates by means of transpiration method*. *Talanta*, 43:1705–1709, 1996.
- [56] MASUDA, Y. und M. HATAKEYAMA: *Measurement of equilibrium water vapor pressures for the thermal dehydration of some formate dihydrates by means of transpiration method*. *Thermochim. Acta*, 308:165–170, 1998.
- [57] ABOU SEKKINA, M.M., S.E. MORSE und A.A. EL-GEASSY: *Further Investigations on the Thermo-Physical Characterisation of Cadmium Formate Single Crystals*. *Thermochim. Acta*, 91:1–7, 1985.
- [58] GÜNTHER, J.R.: *The Crystal Structure of Topotactically Dehydrated Copper(II) Formate Tetrahydrate*. *J. Solid State Chem.*, 35:43–49, 1980.
- [59] PÉRINET, G.: *Nouvel appareil combinant le microscope chauffant et la chambre de rayons X Debye-Scherrer - Application à l'étude de la thermolyse du formiate de nickel*. *Bull. Soc. franc. Minér. Crist.*, 89:325–328, 1966.
- [60] ARII, T. und A. KISHI: *Thermal dehydration of cobalt and zinc formate dihydrates by controlled-rate thermogravimetry (CRTG) and simultaneous X-ray diffractometry-differential scanning calorimetry (XRD-DSC)*. *Thermochim. Acta*, 325:157–165, 1999.
- [61] VASSILEVA, V.Z. und A.L. KARAPETKOVA: *Solubility of Iron(II), Manganese(II) and Zinc(II) Formates in Aqueous Solutions of Formic Acid*. *Bulg. Chem. Comm.*, 28:151–159, 1995.
- [62] CLARKE, T.A. und J.M. THOMAS: *Extraction of Meaningful Kinetic Parameters from Thermogravimetric Analysis*. *Nature*, 219:1149–1151, 1968.
- [63] CLARKE, T.A. und J.M. THOMAS: *Kinetic Studies of the Solid-state Decomposition of Manganese(II) Formate Dihydrate. Part I. Microscopic and Isothermal Gravimetric Measurements on Single Crystals*. *J. Chem. Soc. (A)*, Seiten 2227–2230, 1969.
- [64] CLARKE, T.A. und J.M. THOMAS: *Kinetic Studies of the Solid-state Decomposition of Manganese(II) Formate Dihydrate. Part II. Isothermal and*

- Dynamic Methods of Studying Powdered Samples.* J. Chem. Soc. (A), Seiten 2230–2232, 1969.
- [65] GALWEY, A.K., D.M. JAMIESON und BROWN M.E.: *Thermal Decomposition of Three Crystalline Modifications of Anhydrous Copper(II) Formate.* J. Phys. Chem., 78:2664–2670, 1974.
- [66] FICHTE, P.M. und T.B. FLANGAN: *Kinetics of Dehydration of Single Crystals of Copper Formate Tetrahydrate.* Trans. Farad. Soc., 67:1467–1479, 1971.
- [67] FABRI, G. und P. BARALDI: *Effect of deuteration on the infrared spectra of crystalline metal formates.* J. Mol. Struct., 34:303–305, 1976.
- [68] BARALDI, P.: *A Thermal Study on Isomorphous Metal Formates.* Thermochem. Acta, 35A:1003–1007, 1979.
- [69] CARTER III, R.O., B.D. POINDEXTER und W.H. WEBER: *Vibrational spectra of copper formate tetrahydrate, copper formate dihydrate and three anhydrous forms of copper formate.* 2:125–134, 1991.
- [70] NARSIMLU, N. und G.S. SASTRY: *Optical Properties of Anhydrous Copper(II) Formate single Crystal.* Solid State Comm., 100:687–689, 1996.
- [71] GMEHLING, J. (Herausgeber): *Azeotropic data.* VCH, 1994.
- [72] RABENAU, A.: *Die Rolle der Hydrothermalsynthese in der Präparativen Chemie.* Angew. Chem., 97:1017–1032, 1985.
- [73] BJERRE, A.B. und E. SOERENSEN: *Thermal Decomposition of Dilute Aqueous Formic Acid Solutions.* Ind. Eng. Chem. Res., 31:1574–1577, 1992.
- [74] YU, SAVAGE: *Decomposition of Formic Acid under hydrothermal Conditions.* Ind. Eng. Chem. Res., 37:2–10, 1998.
- [75] VISWANATHIAH, M.N., J.A.K. TAREEN und K.V. KRISHNAMURTY: *Hydrothermal Synthesis of Oolites.* Current Science, 48:1037–1038, 1979.
- [76] VISWANATHIAH, M.N., J.A.K. TAREEN und K.V. KRISHNAMURTY: *Low Temperature Hydrothermal Synthesis of Magnetite.* J. Cryst. Growth, 49:189–192, 1980.

- [77] TAREEN, J.A.K., T.R.N. KUTTY und K.V. KRISHNAMURTY: *Hydrothermal Growth of $Y_2(CO_3)_3 \times nH_2O$ (tengerite) Single Crystals*. J. Cryst. Growth, 49:761–765, 1980.
- [78] KUTTY, T.R.N., J.A.K. TAREEN, B. BASAVALINGU und B. PUTTARAJU: *Low-Temperature Hydrothermal Reduction of Metal Hydroxides to Metall Powders*. Material Lett., 1:67–70, 1982.
- [79] RABENAU, A. und H. RAU: *Kristallzüchtung und Synthese unter hydrothermalen Bedingungen*. Philips Tech. Rundsch., 30:53–60, 1969/70.
- [80] ZAPLETAL, V., J. JEDLICKA und V. RUZICKA: *Die Thermische Zersetzung einiger Metallformiate*. Coll. Czech. Chem. Commun., 22:171–174, 1957.
- [81] CORNIA, A., A. CANESCHI, P. DAPPORTO, FABRETTI A.C., D. GATTESCHI, W. MALAVASI, SANGREGORIO C. und SESSOLI R.: *Mangan(III)-formiat: ein dreidimensionales Netzwerk, das Kohlendioxidmoleküle einschließt*. Angew. Chem., 111:1897–1899, 1999.
- [82] STOE & CIE GMBH: *IPDS 2.92*, 1999.
- [83] STOE & CIE GMBH: *WinXpose 1.05*, 2000.
- [84] STOE & CIE GMBH: *X-Area 1.09*, 2000.
- [85] BRUKER AXS INC.: *SMART-NT 5.6*, 2000.
- [86] BRUKER AXS INC.: *Saint+ 6.0*, 2000.
- [87] G.M. SHELDRICK, BRUKER AXS INC.: *SADABS (the Siemens Area Detector ABSorbtion Corection*, 2000.
- [88] G.M. SHELDRICK, BRUKER ANALYTICAL X-RAY SYSTEMS: *SHELXTL-NT 5.1*, 1997.
- [89] STOE & CIE GMBH: *WinXPow 1.07*, 2000.
- [90] LOUËR, D. und M. LOUËR: *Méthode d'Essais et Erreurs pour l'Indexation Automatique des Diagrammes de Poudre*. J. Appl. Cryst., 5:271–275, 1972.

- [91] ANSELMANT (Herausgeber): *Die Dynamik der Phasenumwandlung vom Rutil- in den CaCl_2 -Typ am Beispiel des CaBr_2 und zur Polymorphie des CaCl_2* , Dissertation. drei-Eck-Verlag, Bochum, 1986.
- [92] PERKIN ELMER LLC: *Spectrum v3.01*, 1999.
- [93] QUANTUM DESIGN: *MPMS MultiVu Operation System Rev. 1.5*, 2000.
- [94] QUANTUM DESIGN: *PPMS MultiVu Operation System Rev. 1.1.6*, 2000.
- [95] WEBER, G.: *A redetermination of the crystal structure of $\text{Mn}(\text{HOOC})_2 \times 2\text{H}_2\text{O}$* . Zeitschr. f. Krist., 158:315–318, 1982.
- [96] KREBS, B.: *Kristallstruktur von Zirkonium(IV)-chlorid: Ein neuer AB_4 -Strukturtyp*. Angew. Chem., 81:120, 1969.
- [97] KLEBER, W.: *Über topotaktische Gefüge*. Kristall u. Technik, 2:5–12, 1967.
- [98] DAHMEN, U., KIM M.G. und A.W. SEARCY: *Microstructural Evolution during the Decomposition of $\text{Mg}(\text{OH})_2$* . Ultramicroscopy, 23:365–370, 1987.
- [99] FARIA, J. LIMA-DE: *Anomalous Orientations of Cubic Close Packing in the Dehydration of Goethite in an Inert Atmosphere*. Acta Cryst., 23:733–736, 1967.
- [100] DONALDSON, J.D., J.F. KNIFTON und S.D. ROSS: *The fundamental vibrational spectra of the formates of the main group elements*. Spectrochim. Acta, 20:847–851, 1964.
- [101] CARDUCCI, M-D. und R.J. DOEDENS: *Dimeric Complex of a Reduced Nitroxyl Radical with Bis(hexafluoroacetylacetonato)manganese(II)*. Inorg. Chem., 28:2492–2494, 1989.
- [102] AROMÍ, G., P.C. BERZAL, P. CAMES, O. ROUBEAU, H. KOIJMAN, W.L. SPEK, A.L. ANDRIESEN, und J. REEDIJK: *A Unique Asymmetric $[\text{Mn}_3^{\text{II}}]$ Triple-Standard Helicate from a Symmetric Pentadentate Ligand*. Angew. Chem., 113:3552–3554, 2001.

- [103] PAPAEFSTATHIOU, G.S., R. VICENTE, C.P. RAPTOPOULOU, A. TERZIS, A. ESCUER und S.P. PERLEPES: *A One-Dimensional Manganese(II) Coordination Polymer Derived from Zerovalent Manganese and 1-Hydroxybenzotriazole - Synthesis, Characterization, Crystal Structure and Magnetic Properties*. Eur. J. Inorg. Chem., Seiten 2488–2493, 2002.
- [104] TANGOULIS, V., G. PSOMAS, C. DENDRINO-SAMARA, C.P. RAPTOPOULOU, A. TERZIS und D.P. KESSISSOGLU: *A Two-Dimensional Manganese(II) Carboxylato Polymer. Structure, Magnetism, an EPR Study*. Inorg. Chem., 35:7655–7660, 1996.
- [105] MABBS, F.E. und D.J. MACHIN (Herausgeber): *Magnetism and Transition Metals Complexes*. Chapman and Hall Ltd. London, 1973.
- [106] CARLIN, R.L. (Herausgeber): *Magnetochemistry*. Springer-Verlag, 1986.
- [107] MYDOSH, J.A. (Herausgeber): *Spin Glasses: An experimental Introduction*. Taylor and Francis, London, 1993.
- [108] SCHLÄFER, H.L. und G. GLIEMANN (Herausgeber): *Einführung in die Ligandfeldtheorie*. Akadem. Verlagsgesellschaft, 1967.
- [109] BRESE, N.E. und M. O'KEEFFE: *Bond-Valence Parameters for Solids*. Acta Cryst., B47:192–197, 1991.
- [110] WELLS, A.F. (Herausgeber): *Structural Inorganic Chemistry*. Clarendon Press (Oxford), 1975.
- [111] GATEHOUSE, M.B. und D.J. LLOYD: *The Crystal Structure of Beta-Potassium Dizirkonate: β -K₂Zr₂O₅*. J. Sol. State Chem., 1:478–483, 1970.
- [112] BURGER, N. und H. FUESS: *Neutron Diffraction of α -Calcium Formate at 100 and 296 K*. Acta Cryst., B33:1968–1970, 1977.
- [113] ROSENHEIM, A., E. HILZHEIMER und J. WOLFF: *Verbindungen des dreiwertigen Vanadiums*. Z. Anorg. Allg. Chem., 201:162–174, 1931.
- [114] SEIFERT, H.J.: *On the Existence of a Vanadium (IV) Formate*. J. Inorg. Nucl. Chem., 27:1269–1270, 1965.

- [115] BROWN, R.N. und A.C. McLAREN: *The thermal transformations in solid thallos nitrate*. Acta Cryst., 15:977–978, 1962.
- [116] YAMADA, Y. und T. WATANABÉ: *The Phase Transition of Crystalline Ootassium Thiocyanate, KSCN. II. X-Ray Study*. Bull. Chem. Soc. Jap., 36:1032–1037, 1963.
- [117] HULTGREN, R., P.D. DESAI, D.T. HAWKINS, M. GLEISER, K.K. KELLEY und D.D. WAGMANN (Herausgeber): *Selected Values of the Elements*. American Society for Metals (New York), 1973.
- [118] K. BRANDENBURG, CRYSTAL IMPACT GBR: *diamond Version 2.1*, 1998.
- [119] ORIGINLAB CORPORATION: *Origin 6.1G*, 2000.
- [120] MICROSOFT CORPORATION: *PowerPoint 2000*, 2000.
- [121] W. SCHULER: *wmf2eps 1.32*, 2002.

Die Dokumentation der vorliegenden Arbeit wurde mit L^AT_EX2e ausgeführt.
Die Abbildungen wurden mit den Programmen Diamond 2.1 [118], Origin 6.1G [119], PowerPoint 2000 [120] und wmf2eps 1.32 [121] erstellt.

Danksagung

Frau Prof. Dr. A.K. Powell danke ich für die Betreuung dieser Arbeit, für ihr Entgegenkommen bei der Themenstellung und die Aufnahme in ihren Arbeitskreis.

Für die Hilfe bei der Strukturlösung und -verfeinerung der röntgenographischen Daten gilt mein Dank Dr. C.E. Anson. Dr. H. Henke danke ich für die anregenden Diskussionen der festkörperchemischen Probleme. Auch bei Prof Dr. H. Bärnighausen möchte ich mich für weiterführende Tipps bedanken.

Vielen Dank Holger Schneider, der in seinem Praktikum einige der Formiate synthetisierte. Bei PD Dr. B. Pilawa und Dr. R. Clérac möchte ich mich für die Hilfe bei der Auswertung der magnetischen Messungen bedanken. Ein Dank geht auch an Dr. S. Malik, der die SEM-Aufnahmen betreute, und an Dr. A. Eichhöfer, der bei den Pulverröntgenheizaufnahmen bei technischen Problemen zur Seite stand.

Vielen Dank den Menschen aus dem Institut für Anorganische Chemie, die zum Gelingen dieser Arbeit beigetragen haben. Besonders danke ich Wolfgang Schmitt, der die Höhen und Tiefen des Arbeitens begleitete. A. Viertelhaus, K. Pekari, K. Siegmund und W. Schmitt sahen die Arbeit im Vorfeld durch.

Meinen Geschwistern, Eltern, Freunden und Mitbewohnern danke ich für die Unterstützung im nichtfachlichen Bereich.

Publikationen

- Eiden-Assmann, S. und Viertelhaus, M., HASYLAB Jahresbericht, **1999**
In-Situ XANES Spectroscopy at the Ca K edge of Calcium phosphate compounds
- Eiden-Assmann, S., Viertelhaus, M., Heiß, A., Hoetzer, K. A. und Felsche, J.,
J. Inorg. Biochem. **2002**, 91, 481-486
The influence of amino acids on the biomineralization of hydroxyapatite in gelatin
- Viertelhaus, M., Henke, H., Anson, C.E. und Powell, A.K., *Eur. J. Inorg. Chem.*, **2003**, 2283-2289
Solvothermal Synthesis and Structure of Anhydrous Manganese(II) Formate, and its Topotactic Dehydration from Manganese(II) Formate Dihydrate
- Viertelhaus, M., Anson, C.E. und Powell, A.K., **2003** in Vorbereitung
Mangan(III)formiat zeigt die über den gesamten Einkristall Jahn-Teller-verzerrte Struktur des kubischen Eisen(III)formiats

Tagungen und Workshops

Vorträge

- Second Circular European Mid-Term Conference on the E.S.F. Programme „Molecular Magnetes“, Davos, Schweiz, 10.–15. März 2001
Mixed-Valence Manganese Chains with Salicylate and Dimethylformamide Ligands

Posterpräsentationen

- E.S.F. Seminar on Molecular Magnets, Lübeck, Deutschland, 20.–23. Mai 2000
Complexes and Clusters of Iron(III) and Manganese(II)
- ICC34, 34th Conference on Coordination Chemistry, University of Edinburgh Schottland, 9.–14. Juli 2000
Complexes and Clusters of Iron(III) and Manganese(II)