

**In-situ-Röntgenbeugungsuntersuchungen des
Kristallwachstums von Thioantimonaten unter
solvothermalen Bedingungen
sowie Darstellung und Charakterisierung neuer
Thioantimonate**

Dissertation
zur Erlangung des Doktorgrades
der Mathematisch-Naturwissenschaftlichen Fakultät
der Christian-Albrechts-Universität
zu Kiel

vorgelegt von

Lars Engelke

Kiel, Juni 2002

Referent/in:

Korreferent/in:

Tag der mündlichen Prüfung:

Zum Druck genehmigt: Kiel,

Der Dekan

Inhaltsverzeichnis

1. Einleitung

1.1 Motivation und Ziele der Arbeit.....	1
1.2 Die Solvothermalsynthese.....	3
1.3 Die Synchrotronstrahlung.....	4
1.4 Die Strukturvielfalt der Thioantimonate.....	9

2. Experimentelles

2.1 Das Deutsche Elektronen Synchrotron.....	17
2.2 Eingesetzte Geräte und Meßmethoden.....	22
2.2.1. Syntheseapparatur für <i>Ex-situ</i> -Untersuchungen.....	22
2.2.2. Meßzelle für <i>In-situ</i> -Untersuchungen am HASYLAB.....	24
2.2.3 Verwendete Chemikalien und Geräte.....	27

3. *In-situ*-Untersuchungen des Systems $Mn_2Sb_2S_5(L)$

3.1 Das $Mn_2Sb_2S_5(L)$ -Netzwerk.....	29
3.2 Empirische Reaktionskinetik.....	34
3.3 Erste Ergebnisse mit dem Prototyp der Meßzelle.....	39
3.4 Das System Sb-Mn-S-DAP (DAP = 1,3-Diaminopropan).....	41
3.5 Das System Mn-Sb-S-MDAP (MDAP = N-Methyl-1,3-Diaminopropan).....	57
3.6 Das System Mn-Sb-S-DIEN (DIEN = Diethylentriamin).....	66
3.7. Konkurrenz und Lösungsversuche verschiedener Amine.....	84
3.8 Schlußfolgerungen.....	91

4. Neue Thioantimonate

4.1. Das ${}^2_{\infty}[\text{Sb}_3\text{S}_5]^-$ -Netzwerk.....	95
4.1.1. (<i>trans</i> -1,4-chxnH) Sb_3S_5 (chxn = Diaminocyclohexan).....	95
4.1.2. (<i>trans</i> -1,2-chxnH) $\text{Sb}_3\text{S}_5 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (chxn = Diaminocyclohexan).....	106
4.1.3. Vergleich von (1,4-chxnH) Sb_3S_5 und (1,2-chxnH) $\text{Sb}_3\text{S}_5 \cdot \text{H}_2\text{O}$	119
4.2. <i>trans</i> -1,2-chxn-Thioantimonate und Übergangsmetalle.....	123
4.2.1. $[\text{M}(\text{chxn})_3]_3(\text{SbS}_4)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ mit M = Ni, Co.....	124
4.2.2. $[\text{Mn}(\text{chxn})_3]_2[\text{Mn}(\text{chxn})_2(\text{SbS}_4)_2] \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	138
4.3. $[\text{Mn}(\text{pn})_3]_2\text{Sb}_4\text{S}_8 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	150
5. Zusammenfassung und Ausblick.....	163
6. Literatur.....	177
7. Anhang	
7.1 Meßprotokoll von (<i>trans</i> -1,4-chxnH) Sb_3S_5	182
7.2 Meßprotokoll von (<i>trans</i> -1,2-chxnH) $\text{Sb}_3\text{S}_5 \cdot \text{H}_2\text{O}$	187
7.3 Meßprotokoll von $[\text{Ni}(\text{chxn})_3]_3(\text{SbS}_4)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	192
7.4 Meßprotokoll von $[\text{Co}(\text{chxn})_3]_3(\text{SbS}_4)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	200
7.5 Meßprotokoll von $[\text{Mn}(\text{chxn})_3]_2[\text{Mn}(\text{chxn})_2(\text{SbS}_4)_2] \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	208
7.6 Meßprotokoll von $[\text{Mn}(\text{pn})_3]_2\text{Sb}_4\text{S}_8 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	214
Danksagung.....	223

1. Einleitung

1.1 Motivation und Ziele der Arbeit

Die technologischen Anforderungen der letzten Jahre haben für eine ständige Weiterentwicklung der Festkörperchemie gesorgt. Besonders die Zeolithe und offene poröse Gerüstverbindungen haben ein weites Verbreitungsgebiet als Katalysatoren, Molekularsiebe und Ionentauscher gefunden ^[1]. Die Entwicklung neuartiger Materialien mit interessanten Eigenschaften ist die Grundlage für die Weiterentwicklung neuer Technologien, wie zum Beispiel der nichtlinearen Optik ^[2,3]. Die bekannten Eigenschaften der Gerüstverbindungen können in Kombination mit den optoelektronischen Eigenschaften der Übergangsmetallchalkogenide zu völlig neuen Einsatzgebieten führen ^[4]. Die Strukturvielfalt der Zeolithe ist durch die stets tetraedrisch aufgebauten Grundbausteine begrenzt. Durch die Wahl strukturdirigierender Reagentien läßt sich allerdings die gebildete Gerüststruktur in einem gewissen Bereich beeinflussen. Bislang haben sich die meisten Substitutionsversuche zur Synthese neuer nanoporöser Materialien auf den Austausch der Aluminium- und Siliciumatome beschränkt ^[5]. Ein Ersatz der Sauerstoffatome durch Schwefel läßt durch die erweiterten Bindungsmöglichkeiten nicht nur eine ganz andere Strukturvielfalt erwarten, sondern auch eine Kombination der typischen Eigenschaften der Zeolithe mit denjenigen der Chalkogenide. Die bekannte Flexibilität des Sb(III)-Kations und die Tendenz, mit Chalkogeniden polymere Anionen zu bilden, läßt die Thioantimonate als eine ideale Basis für die Synthese neuartiger Festkörperverbindungen erscheinen.

Das größte Problem des Festkörperchemikers ist die mangelnde Voraussagemöglichkeit der Produktbildung, wie es sie in der organischen Chemie gibt. Besonders die Solvothermalsynthese läuft nach einer Art „Black-Box“-Verfahren ab. Die Reaktion der Edukte findet in einem Multiparameterfeld statt, in dem sich die einzelnen Reaktionsparameter auch noch gegenseitig beeinflussen ^[6]. Die Reaktionsmechanismen und –kinetiken sind unerforscht, der Einfluß der einzelnen Parameter bleibt unverstanden. Die Reaktionsprodukte werden phänomenologisch zur Kenntnis genommen und die Ergebnisse „katalogisiert“. Um dieses Dilemma zu überwinden, muß das Ziel eine gezieltere Synthesepaltung sein. Diese kann aber nur erreicht werden, wenn der Reaktionsablauf besser verstanden wird. Das bessere

Verständnis von Reaktionsmechanismen ist eine große Herausforderung für die Festkörperchemie [7].

Der Einfluß einzelner Reaktionsparameter wie zum Beispiel Temperatur, pH-Wert, zeitabhängige Konzentrationen oder auch die Redoxpotentiale muß dazu aufgeklärt werden. Das Auftreten von Zwischenstufen muß detektiert werden, um eine gezielte Steuerung der Reaktion bereits durch eine geeignete Wahl der Edukte oder sogar durch geeignete Precursor zu erreichen. Eine Aufgabe dieser Arbeit war es, etwas Licht ins Dunkel der „Black-Box“ zu bringen. Dazu wurde die solvothermale Synthese einer strukturell gut bekannten Thioantimonat-Schichtverbindung mit *In-situ*-Röntgenbeugung untersucht. Mit Hilfe von energiedispersiver Röntgendiffraktometrie, welche durch Synchrotron-Strahlung (Abschnitt 1.3) ermöglicht wird, konnte die Reaktion zeitaufgelöst von den Edukten bis zu den Produkten verfolgt werden. Die Zusammenhänge zwischen Kristallwachstum und den einzelnen Reaktionsparametern sollten aufgeklärt werden. Die Ergebnisse sollten dazu beitragen, Informationen über den Reaktionsmechanismus und die zugrundeliegende Kinetik zu erhalten. Auf diese Weise sollen die Erkenntnisse eine Hilfe auf dem Weg zu gezielteren Synthesen, vielleicht zu Verbindungen mit maßgefertigten Eigenschaften sein.

1.2 Die Solvothermalsynthese

Neben anderen Synthesemethoden wie Sol-Gel-Verfahren, Gasphasenabscheidung (CVD), keramischen Methoden oder Mikrowellensynthese hat das Verfahren der Hydrothermalsynthese eine besondere Bedeutung für den Festkörperchemiker erlangt ^[8,9]. Ein besonders umfangreiches Anwendungsgebiet stellt die Synthese von Zeolithen und Molekularsieben dar ^[6]. Von hydrothermalen Bedingungen wird gesprochen, wenn mit Wasser als Lösungsmittel oberhalb von 100 °C und bei erhöhtem Druck gearbeitet wird. Häufig genügt dabei der autogene Druck, der bei Verwendung eines Autoklaven durch die Erwärmung aufgebaut wird. Der Anreiz für die Anwendung der Hydrothermalsynthese stammt aus den Geowissenschaften, denn in der Natur sind viele Mineralien, darunter die natürlichen Zeolithe, unter hydrothermalen Bedingungen im Erdmantel entstanden. Bereits Mitte des 19. Jahrhunderts wurde die Bildung natürlicher Mineralien mit dieser Methode simuliert ^[10,11], die erste großindustrielle Anwendung war die Züchtung von Quarzkristallen für die Elektroindustrie. Die Solvothermalsynthese ist eine Erweiterung der Hydrothermalsynthese auf andere Lösungsmittel, wodurch sich neben der Züchtung von Einkristallen als Spezialfall einer chemischen Transportreaktion ^[12] auch ein breites Anwendungsgebiet zur Synthese neuer Festkörperverbindungen ergibt ^[13].

Der besondere Vorteil sind die milden Reaktionsbedingungen, da im Vergleich zu den keramischen Methoden bei deutlich niedrigeren Temperaturen gearbeitet werden kann. Die schnelle Diffusion der Edukte ist durch die geringe Viskosität des überhitzten Lösungsmittels gewährleistet, gleichzeitig bleiben aber auch höhermolekulare Baugruppen erhalten. Dies ermöglicht den Einsatz von hochtemperaturempfindlichen Stoffen wie z. B. organischen Molekülen. Bereits eine Löslichkeit von erfahrungsgemäß 2-5 % genügt für eine solvothermale Reaktion. Wird diese nicht erreicht, kann durch den Zusatz von Mineralisatoren (komplexbildende Stoffe) nachgeholfen werden. In vielen Fällen bilden sich die Mineralisatoren selbst aus den Bestandteilen der Eduktmischung wie bei der Synthese von Thioantimonaten mit organischen Aminen als „Templat“. Mit dem eingesetzten Schwefel werden durch die basischen Amine Polysulfidanionen $[S_x]^{2-}$ gebildet, die viele Metalle in Lösung bringen können ^[14]. Andere Beispiele für gute Mineralisatoren sind Hydroxid-, Chlorid-, Ammonium- oder Carbonationen ^[15-17]. Ein weiterer Vorteil der milden Bedingungen ist die Möglichkeit, auch metastabile,

kinetisch kontrollierte Verbindungen zu erhalten, während Hochtemperatursynthesen in der Regel zu thermodynamisch stabilen Produkten führen. Multinäre Thioantimonate können bei hohen Temperaturen oft nicht synthetisiert werden, da sich oberhalb von ca. 300 °C nur die thermodynamisch stabilen binären Phasen bilden. Auch Verbindungen mit ungewöhnlichen Oxidationsstufen können unter solvothermalen Bedingungen dargestellt werden. Ein bekanntes Beispiel ist die hydrothermale Synthese von CrO_2 , welches Chrom in der Oxidationsstufe +4 enthält ^[18]. Es wird in einer Komproportionierung aus den Oxiden Cr_2O_3 und CrO_3 erhalten und aufgrund seiner ferromagnetischen Eigenschaften als Speichermedium in Video- und Audiobändern eingesetzt.

Als Reaktionsgefäß dient bei Solvothermalsynthesen meist ein Stahlautoklav. Aufgrund seines Korrosionsverhaltens unter Versuchsbedingungen und der Gefahr einer Kontaminierung der Reaktionsprodukte ist in der Regel ein inneres Reaktionsgefäß notwendig. Bewährt haben sich Glas- und Quarzglasampullen, die in Wandstärke und mechanischen Eigenschaften auf die entstehenden Drücke und Temperaturen abgestimmt werden können ^[19]. Bei sorgfältiger Beachtung des Berstdrucks kann eine Reaktion in Glasampullen direkt beobachtet werden. Nachteil von Glas ist jedoch die mangelnde Beständigkeit gegenüber alkalischen Reaktionsmischungen sowie Flußsäure. Das vom Korrosionsverhalten ideale Gefäßmaterial ist Teflon (Polytetrafluorethylen, PTFE). Nachteile sind jedoch einerseits die Porösität, welche zu einem Speichereffekt der Lösungsmittel führen kann, und andererseits ein eingeschränkter nutzbarer Temperaturbereich. Das Kriechverhalten begrenzt den Einsatz von Teflon als Gefäßmaterial auf einen Temperaturbereich bis ca. 200 °C.

1.3 Die Synchrotronstrahlung

Der große Nutzbereich von Röntgenstrahlung in Forschung und Anwendung in Naturwissenschaften und Medizin konnte durch die Entdeckung der Synchrotronstrahlung noch einmal erweitert werden ^[20]. Die Grundlage legte der Physiker Heinrich Hertz schon 1888 mit der Erkenntnis, daß elektrisch geladene Teilchen Energie in Form von elektromagnetischer Strahlung abgeben, wenn sie beschleunigt werden. Dies gilt auch für die Teilchen in einem Speicherring, die nahezu mit Lichtgeschwindigkeit, also mit hoher Energie, auf einer Kreisbahn

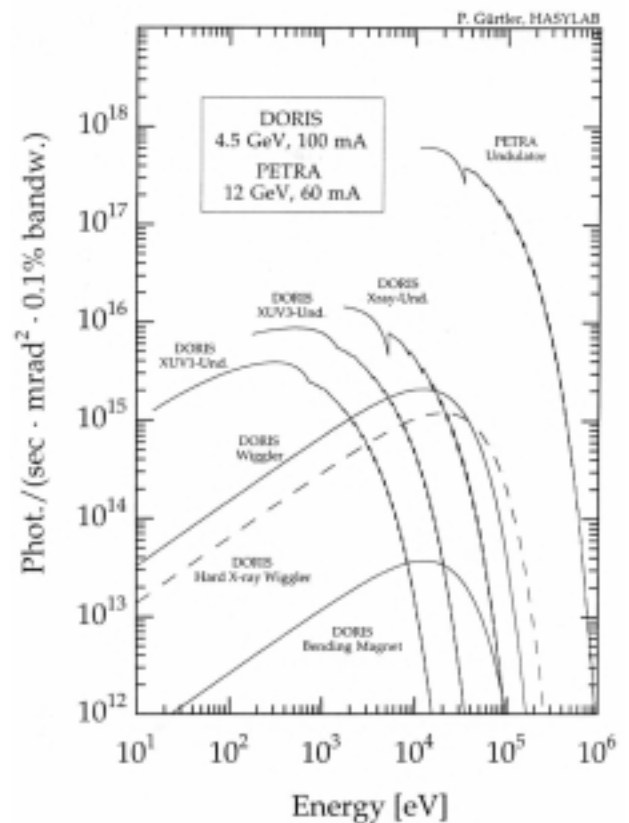
umlaufen. In den Kurven erfahren sie eine radiale Beschleunigung in Richtung des Kreismittelpunktes, dabei senden sie tangential zu ihrer Flugbahn einen gebündelten Lichtstrahl aus. Prinzipbedingt müssen die Magnetfelder der Ablenkmagneten eines Ringbeschleunigers synchron mit der Zunahme der Teilchengeschwindigkeit erhöht werden, da die Teilchen bei wachsendem Teilchenimpuls nur mit wachsender Magnetkraft auf die Kreisbahn gezwungen werden können. Dieses Prinzip der Synchronität war namensgebend für einen der ersten Beschleuniger („Synchrotron“ bei General Electric). Von diesem Beschleunigertyp aus den Anfangstagen der Teilchenphysik in den vierziger Jahren des 20. Jahrhunderts erhielt schließlich auch die Synchrotronstrahlung ihre Bezeichnung. Die Synchrotronstrahlung wurde zunächst 1944 von den sowjetischen Forschern Ivanenko und Pomeranchuk theoretisch postuliert und 1947 vom US-Techniker Floyd Haber am „Synchrotron“ von General Electric als heller, gebündelter Lichtstrahl entdeckt. In den Augen der Teilchenphysiker stellte die Synchrotronstrahlung zunächst einen Störeffekt dar, denn je stärker die Elektronen oder Positronen beschleunigt werden, desto höher fällt der Energieverlust der Teilchen in den Kurven aus. Die gesamte in Form von Synchrotronstrahlung abgegebene Leistung wächst dabei mit der vierten Potenz der Elektronenenergie ^[21]. Die Energie, auf die ein Beschleuniger seine Teilchen bringen kann, ist dadurch auf einen Maximalwert begrenzt. Zusätzlich erfordert die abgestrahlte Leistung eine ständige Kühlung der Beschleunigerröhre.

Für andere Disziplinen der Wissenschaft ist dieser „Störeffekt“ aufgrund einiger besonderer Eigenschaften aber sehr nützlich: Der Synchrotron-Strahl ist laserähnlich stark gebündelt, der Öffnungswinkel senkrecht zur Beschleunigerebene beträgt nur ca. 0.1 bis 1 mrad, und er ist hoch intensiv, aber nicht monochromatisch. Er enthält „weißes“ Röntgenlicht mit einem kontinuierlichen Spektrum vom sichtbaren Bereich bis zur harten Röntgenstrahlung. Dadurch kann er energiedispersiv eingesetzt werden oder es kann die geeignete Wellenlänge durch einen Monochromator herausgefiltert werden. Weiterhin ist das Licht sehr kohärent und linear polarisiert, wodurch die Untersuchung magnetischer Materialien ermöglicht wird. Ein weiterer entscheidender Vorteil ist die extrem hohe Zeitauflösung, die in Untersuchungen realisiert werden kann. Die Teilchen laufen in gebündelten „Paketen“ um, im 5-Bunch-Betrieb haben sie einen Abstand von etwa 200 Nanosekunden. Dabei treffen Lichtblitze mit der Dauer von 10^{-10} s auf die Probe. Auch schnelle, dynamische Prozesse sind so *in-situ* erfassbar. Aufgrund der Energiedispersivität bei gleichzeitig

hohen Intensitäten erhält man aber auch bei Aufnahme gewöhnlicher Pulverdiffraktogramme eine viel bessere Zeitauflösung. Die Aufnahmezeit eines Diffraktogramms mit energiedispersiver Röntgendiffraktometrie (EDXRD) verkürzt sich gegenüber winkeldispersiver Röntgendiffraktometrie (ADXRD) von Stunden auf Minuten bei vergleichbarer Intensität, zudem ist eine *In-situ*-Verfolgung von Reaktionen möglich.

Durch den Einsatz sogenannter „Wiggler“ und „Undulatoren“ kann die Intensität des Synchrotronstrahls noch weiter erhöht werden. In Wigglern zwingen hintereinanderliegende Magnete mit abwechselnder Polarität die Teilchen auf eine sinusförmige Bahn. Durch den Slalomkurs erhält man bis zu 100 mal intensivere Strahlung als beim normalen Krümmungsmagneten. In Undulatoren sind die Magnete so angeordnet, daß einzelne Wellenlängen durch Interferenz eine nochmals verzehnfachte Intensität besitzen. Die alternierenden Magnetfelder werden oft durch starke Permanentmagnete (Sm-Co oder Nd-Fe) erzeugt. Im Vergleich zu Elektromagneten wird zur Aufrechterhaltung des Magnetfeldes kein elektrischer Strom benötigt und es lassen sich kurze Abstände zwischen den Polen realisieren. In Abb. 1.1 ist ein Vergleich der Leuchtdichten für die verschiedenen Magnetanordnungen dargestellt, welche im Hamburger Synchrotronlabor (siehe Kapitel 2.1) zur Verfügung stehen.

Abb. 1.1: Leuchtdichte (kollimierter Photonenfluß) im jeweiligen Energiefenster für verschiedene Magnetanordnungen im HASYLAB (entnommen dem DESY-Jahrbuch 2001).



Eine interessante Anwendungsmöglichkeit der Synchrotron-Strahlung stellt die Untersuchung von Solvothermalreaktionen dar. Die Synthesen finden in einem Multiparameterfeld mit einer großen Zahl von Einflußfaktoren statt, die sich zudem gegenseitig beeinflussen. Bereits die Form der eingesetzten Edukte (Oxidationszahlen, Gegenionen etc.) entscheidet über Reaktionswege. Zusätzlich haben die Einsatzmenge und die Konzentrationen der einzelnen Spezies großen Einfluß auf das Produkt ^[6,22]. Eine wesentliche Rolle spielen auch die Eigenschaften des eingesetzten organischen „Templats“ wie Ladung, Größe, Siedepunkt, Viskosität und Polarität. Einen entscheidenden Einfluß übt der pH-Wert der Reaktionsmischung aus, der primär durch das Lösungsmittel, aber auch von den gelösten Zwischenstufen abhängt. Ablauf und Ergebnisse der Reaktion sind direkt beeinflussbar durch Druck, Reaktionstemperatur und auch durch die Reaktionszeit. Durch die Fülle der voneinander abhängigen Reaktionsparameter ist es nahezu ausgeschlossen, eine gezielte Synthese durchzuführen. Die Reaktion findet als „Black Box-Synthese“ statt, die Ergebnisse können nur phänomenologisch erfaßt werden. Die im Labor zur Verfügung stehenden Analysemethoden bieten keine Möglichkeit, während des Reaktionsablaufes Daten zu erfassen, um den Einfluß einzelner Reaktionsparameter zu verfolgen. Ein Blick in das Reaktionsgefäß ist nicht möglich, dazu muß die Reaktion unterbrochen und die Reaktionsmischung aufgearbeitet werden. Durch die Aufarbeitung besteht aber einerseits das große Risiko, die Reaktionsmischung irreversibel zu verändern, andererseits ist dann eine Weiterreaktion nicht mehr möglich. Durch den Einsatz von Synchrotron-Strahlung kann aber etwas mehr Transparenz in die „Black-Box“ gebracht werden. Die hohen Intensitäten erlauben ein Durchstrahlen des Reaktionsgefäßes sowie die Aufnahme zeitaufgelöster Diffraktogramme. Eine hohe Zeitauflösung wird auch durch die Eigenschaft der Energiedispersivität erreicht, die gleichzeitige Aufnahme eines Spektrums in einem weiten Energiebereich ist möglich. Auf diese Weise können nicht nur Informationen über den Reaktionsablauf gewonnen werden, sondern es kann durch Variation eines einzelnen Reaktionsparameters auch gezielt der Einfluß dieses Parameters auf den Reaktionsablauf untersucht werden. Auf dem Weg zum erklärten Ziel, die kaum verstandenen Vorgänge einer Solvothermalsynthese näher zu beleuchten, ist die Synchrotron-Strahlung daher unverzichtbar. Erst durch ihren Einsatz in Kombination mit weiteren Methoden kann gezieltes Design anorganischer

Netzwerkverbindungen ermöglicht oder zumindest in seiner Zufälligkeit etwas gemindert werden.

Die *In-situ*-Diffraktometrie mit Synchrotronstrahlung wurde 1992 von P. Barnes als Untersuchungsmethode für Kristallisationsvorgänge in zeolithischen und oxidischen Systemen eingeführt [23-26]. In den vergangenen Jahren fand die Methode durch die Arbeitsgruppen O'Hare, Norby und Sanker eine umfangreiche Anwendung zur Untersuchung der Bildung von Zeolithphasen wie ULM-3 und ULM-4 [27], ULM-5 [28,29], QUI-MnGS-1 [30], von Silicaten FSM-16 und MCM-41 [31] und von Aluminophosphaten [32-36]. Auch Intercalationsreaktionen von Cobaltocen in TiS_2 [37] und Li^+ in Gibbsite [38] wurden untersucht. Bislang wurde jedoch nur ein unter solvothermalen Bedingungen synthetisiertes Chalkogenidmetallat untersucht, das Thiostannat $(\text{Me}_4\text{N})_2\text{Sn}_3\text{S}_7 \cdot \text{H}_2\text{O}$ [39]. Für die Kristallisation dieser Gerüstverbindung konnte ein Mechanismus postuliert werden (Abb. 1.2). Die Kristallisation von Thioantimonaten wurde bislang noch nicht mit *In-situ*-Methoden untersucht.

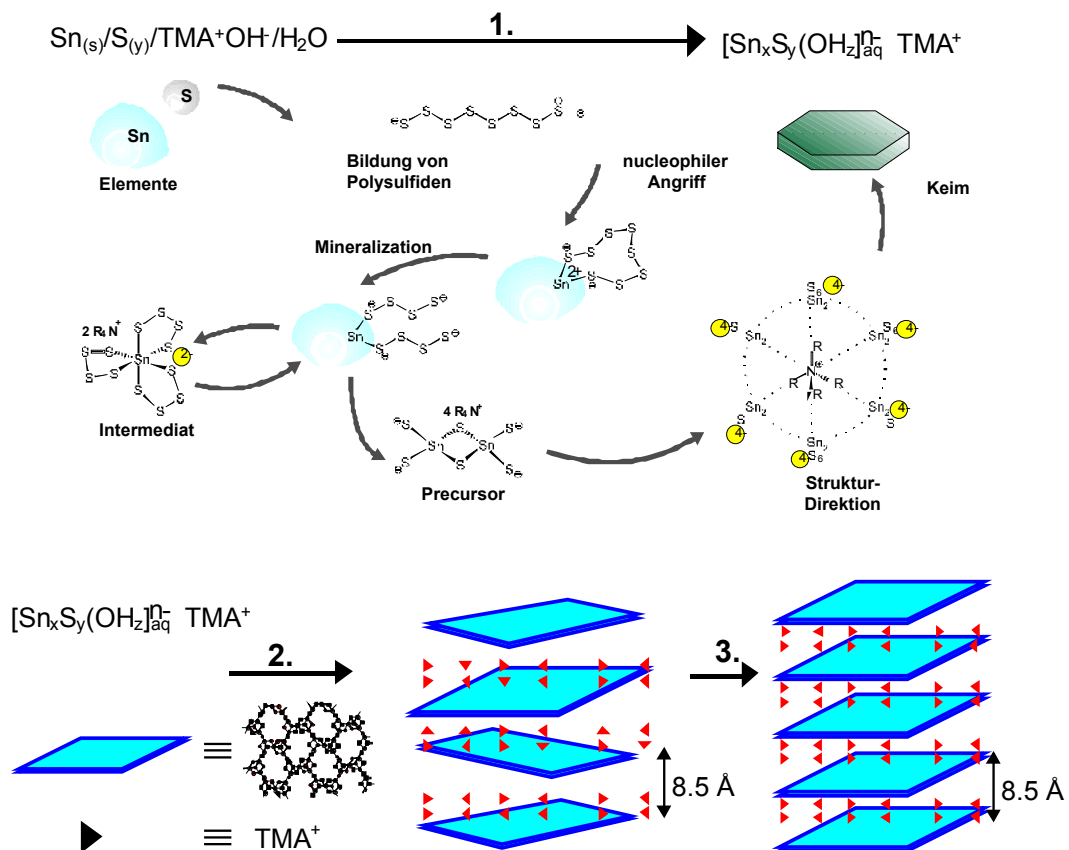


Abb. 1.2: Ein vorgeschlagener Mechanismus für die Bildung von $(\text{Me}_4\text{N})_2\text{Sn}_3\text{S}_7$:

1. Komplexbildung der Reaktanden, 2. Präorganisation eines Schichtverbundes, 3. Organisation der Schichten.

1.4. Die Strukturvielfalt der Thioantimonate

Die Kombination der Elemente Antimon und Schwefel ist ein vielversprechender Ansatz bei der Suche nach neuen Festkörperstrukturen. Die Strukturvielfalt der Thioantimonat-Anionen ist lange bekannt und bietet die Chance, neue Gerüststrukturen mit zeolith-ähnlichem Charakter zu erhalten. Die grundlegenden Arbeiten zur solvothermalen Darstellung von Thioantimonaten wurden von der Arbeitsgruppe Schäfer bereits in den 70er Jahren durchgeführt [40-49]. Die Verwendung von Alkylammoniumionen mit dem Ziel, „offene“ Gerüststrukturen zu erhalten, wurde zunächst 1989 von Bedard verfolgt [50] und in der Folgezeit von Parise [51], Liebau [52] und Ozin [53] weiterentwickelt.

Während die Strukturvielfalt der Netzwerke in Zeolithen durch die stets tetraedrisch aufgebauten Bausteine eingeschränkt ist, bietet das dreiwertige Antimon mit seinen verschiedenen Koordinationspolyedern zusätzliche Verknüpfungsmöglichkeiten und die Hoffnung auf neue Eigenschaften der synthetisierten Materialien. Unterstützt wird die strukturelle Vielfalt durch die Möglichkeit des Schwefelatoms, mehr als zwei Bindungen auszubilden.

Die Grundlage der Möglichkeiten des Sb(III)-Kations zur Ausbildung verschiedener SbQ_x-Polyeder bildet das stereochemisch aktive einsame Elektronenpaar. Das formal im 5s²-Niveau lokalisierte nicht-bindende Elektronenpaar ist nicht radialsymmetrisch verteilt und kann den Platz eines zusätzlichen Liganden einnehmen. Während Sb(V) mit Chalcogeniden nur isolierte Tetraeder in Form von SnQ₄³⁻ ausbildet, tritt Sb(III) in Koordinationszahlen zwischen 3 und 6 auf [13,54-56]. Dabei werden nach dem VSEPR-Modell verschiedene Koordinationspolyeder ausgebildet. Die Geometrie bezieht das einsame Elektronenpaar mit ein, welches die Rolle eines Liganden übernimmt und bei strukturellen Beschreibungen mit Ψ bezeichnet wird. Grundbaustein ist das SbS₃³⁻-Anion, welches durch drei kovalent gebundene S-Atome einen Ψ -SbS₃-Tetraeder bildet. Charakteristisch für Sb(III) ist die Erweiterung der Koordination durch sekundäre Sb-S-Bindungen mit verlängertem Abstand. Dadurch werden trigonale Bipyramiden Ψ -SbS₄, Oktaeder Ψ -SbS₅ und pentagonale Bipyramiden Ψ -SbS₆ ausgebildet (Abb. 1.3). Die primären kovalenten Sb(III)-S-Bindungen liegen im Bereich zwischen 2.35 und 2.55 Å, die langen Bindungen weisen oft Werte bis hin zum van-der-Waals-Radius von 3.85 Å auf. In

Abb. 1.3 ist eine statistische Auswertung der Sb-S-Bindungslängen in den bislang bekannten Thioantimonaten(III) dargestellt.

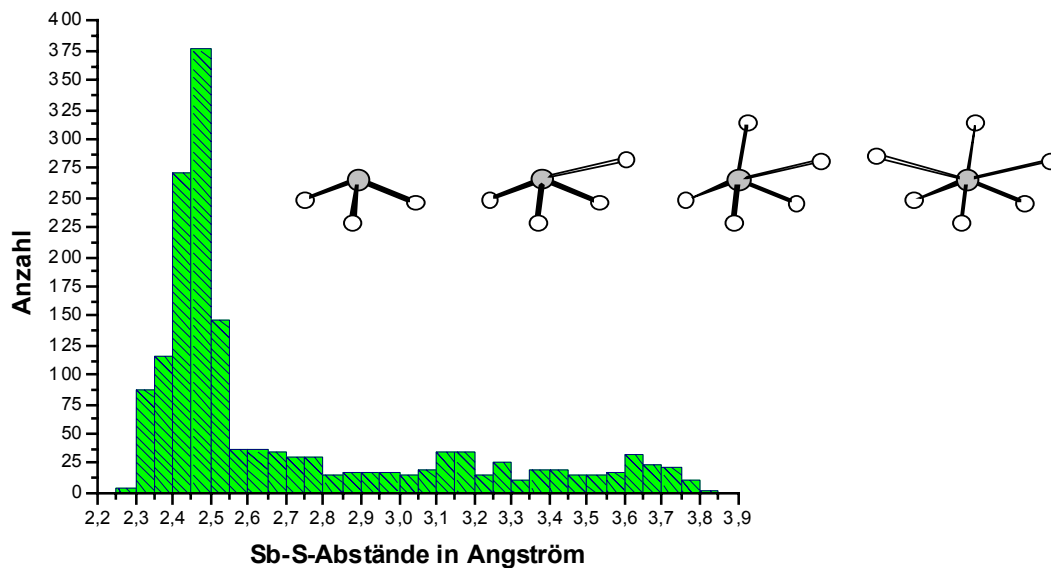


Abb. 1.3: Sb-S-Abstandsverteilung in Thioantimonaten(III) und Darstellung verschiedener Thioantimonat(III)-Polyeder durch Koordinationserweiterung.

Die Möglichkeiten, oligomere oder polymere Gerüststrukturen aufzubauen, gestalten sich bei Antimonaten(III) im Vergleich zu Silicaten, Phosphaten oder Boraten noch deutlich flexibler. Während in Silicaten nur tetraedrische SiO_4 -Baugruppen auftreten und diese Baugruppen nur über Ecken miteinander verknüpft sind, erlaubt das flachere Potential der Sb-O-Sb-Bindungswinkel Werte zwischen 90 und 180° ^[57]. In Thiosilicaten wird nur ein auf den Tetraederwinkel beschränkter Si-S-Si-Winkelbereich beobachtet, während in Thioantimonaten Sb-S-Sb-Winkel zwischen 90 und 105° gefunden werden. Neben der Eckenverknüpfung ist eine Kondensation über gemeinsame Kanten möglich, und durch unterschiedliche Kombination der Koordinationspolyeder kann eine große Varianz der Strukturen realisiert werden. Zusätzliche Verknüpfungsmöglichkeiten können durch den Einsatz von Übergangsmetallen wie Mangan, Cobalt oder Nickel erreicht werden. Die Synthese unter solvothermalen Bedingungen bietet zudem die Möglichkeit, strukturdirigierende Eigenschaften großer organischer Moleküle auszunutzen. Die bisher synthetisierten Verbindungen belegen aber, daß der Zusammenhang zwischen Struktur und „Templat“ kompliziert ist und nur mäßige Vorhersagen möglich sind. Weil das eingesetzte „Templat“ nur einer von vielen Einflußfaktoren in einem

Multiparameterfeld ist, wurden sowohl unterschiedliche Strukturen mit demselben Kation als auch vergleichbare Thioantimonat-Strukturen mit unterschiedlichen Kationen erhalten.

Eine Einteilung der bislang synthetisierten Thioantimonat-Strukturen kann nach der Dimensionalität der Anionenteilstrukturen vorgenommen werden. Die Einteilung nach dem Kondensationsgrad wie bei den Silicaten ist für die Thioantimonate weniger sinnvoll, da die Vielfalt der polymeren Verknüpfungen eine solche Einordnung erschwert. Unterschiedliche Verknüpfungsmuster führen oft zu derselben Summenformel. Ein strukturelles Grundmuster vieler synthetischer Thioantimonate kann in der Verbindung Sb_2S_3 (Mineral Antimonit), wiedergefunden werden. Sb_2S_3 stellt die einzige strukturell aufgeklärte binäre Phase im Sb-S-System dar. Die Struktur ^[58] besteht aus Sb_4S_6 -Bändern, die in der Mitte Ψ - SbS_5 -Oktaeder und an den Rändern trigonal-pyramidal koordinierte Sb-Atome aufweisen (Abb. 1.4).

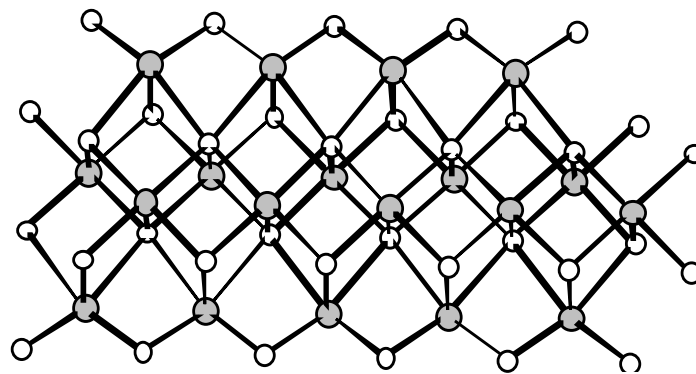


Abb. 1.4: Die Struktur von Sb_2S_3 (Antimonit).

Die Verknüpfung der primären SbS_3 -Einheiten kann zu isolierten Baueinheiten, zu eindimensionalen Ketten, zu zweidimensionalen Schichten oder zu dreidimensionalen Netzwerken führen.

Isolierte Baueinheiten. Der Grundbaustein der Thioantimonat(III)-Verbindungen ist das SbS_3^{3-} -Anion. Eine Verknüpfung zu isolierten Baueinheiten wird aufgrund der Polymerisierungstendenz des Sb(III) nur in wenigen Verbindungen beobachtet. In den Salzen M_3SbS_3 mit $\text{M} = \text{Na}, \text{K}, \text{Tl}$ liegt das SbS_3^{3-} -Anion isoliert vor. Auch in den Verbindungen $\text{Ca}_2\text{Sb}_2\text{S}_5$ ^[48] und $\text{Ba}_8\text{Sb}_6\text{S}_{17}$ ^[59] sowie den gemischten Cetineit-Phasen $\text{M}_3\text{SbQ}_3 \cdot \text{Sb}_2\text{O}_3 \cdot 0.5(\text{Sb}(\text{OH})_3)$ mit $\text{M} = \text{Na}, \text{K}$ und $\text{Q} = \text{S}, \text{Se}$ ^[60] kommt es vor. Die meisten oligomeren Baueinheiten, wie das durch Kantenverknüpfung gebildete

dimere $\text{Sb}_2\text{S}_4^{4-}$ in $\text{Ca}_2\text{Sb}_2\text{S}_5$ oder das trimere $\text{Sb}_3\text{S}_8^{7-}$ in $\text{Ba}_8\text{Sb}_6\text{S}_{17}$, sind durch sekundäre Sb-S-Bindungen zu Netzwerken verknüpft und daher nicht als isoliert anzusehen. Auch die „Halbwürfel“-Baueinheit des zu $\text{As}_3\text{S}_6^{3-}$ analogen cyclischen $\text{Sb}_3\text{S}_6^{3-}$ konnte noch nicht isoliert beobachtet werden, obwohl sie Teil vieler Thioantimonat-Netzwerke ist.

Das einzige länger bekannte isolierte Oligomer ist das durch Eckenverknüpfung entstandene Dimer $\text{Sb}_2\text{S}_5^{4-}$ (Abb. 1.5 links) in $\text{Sr}_2\text{Sb}_2\text{S}_5 \cdot 15\text{H}_2\text{O}$ [49]. Das isolierte Anion wird durch ein umfangreiches H-Brücken-Muster stabilisiert. In jüngster Zeit konnten im Arbeitskreis bei Einsatz organischer Kationen zwei Verbindungen mit einem isolierten cyclischen Tetramer $\text{Sb}_4\text{S}_8^{4-}$ (Abb. 1.5 rechts) in $[\text{Ni}(\text{C}_4\text{H}_{13}\text{N}_3)_2]_2\text{Sb}_4\text{S}_8$ [61] und $[\text{Mn}(\text{C}_3\text{H}_{10}\text{N}_2)_3]_2\text{Sb}_4\text{S}_8 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (ausführliche Vorstellung in Kapitel 4.3) synthetisiert werden. Die Stabilisierung des isolierten Anions erfolgt durch die Ausbildung eines ausgeprägten Systems von Wasserstoffbrückenbindungen zu den Kationen.

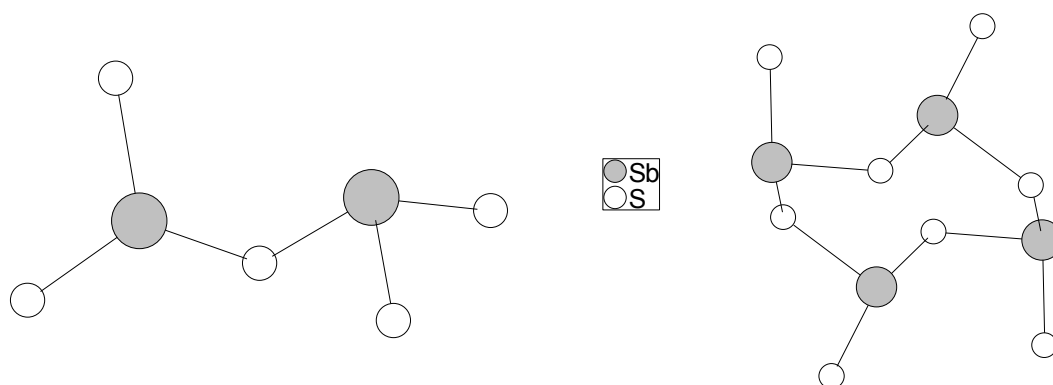


Abb. 1.5: Isolierte Thioantimonat(III)-Anionen ($\text{Sb}_2\text{S}_5^{4-}$ (links) und ($\text{Sb}_4\text{S}_8^{4-}$ (rechts)

Ketten. Die Ausbildung von Ketten durch Ecken- oder Kantenverknüpfung der primären Sb-S-Baueinheiten ist ein häufig beobachteter Strukturtyp. In den Verbindungen $[\text{M}(\text{en})_3]\text{Sb}_2\text{S}_4$ mit $\text{M} = \text{Fe}, \text{Co}, \text{Ni}$ [62] werden Ketten aus über Ecken verknüpften SbS_3^{3-} -Baueinheiten gefunden. Eine Kantenverknüpfung über sekundäre Sb-S-Bindungen wird in der Verbindung $(\text{CH}_5\text{N})_2\text{Sb}_2\text{S}_4$ [63] beobachtet (Abb. 1.6 a). Eine Verknüpfung trigonaler Bipyramiden $\Psi\text{-SbS}_4$ über Kanten führt zum häufigsten Kettentyp $^1[\text{SbS}_2]^{2-}$ und ist in den Verbindungen $\text{K}_2\text{Sb}_2\text{S}_4$ [64], $\text{Rb}_2\text{Sb}_2\text{S}_4$ [65], $\text{Tl}_2\text{Sb}_2\text{S}_4$ [66] und $(\text{NH}_4)_2\text{Sb}_2\text{S}_4$ [47] vorhanden (Abb. 1.6 b). Die $^1[\text{SbS}_2]^{2-}$ -Ketten können auch untereinander zu Doppelketten verbunden sein wie in $\text{Ba}_2\text{Sb}_4\text{S}_8$ [67] (Abb. 1.6 c). Eine andere Kondensation von zwei $^1[\text{SbS}_2]^{2-}$ -Ketten führt zum $^2[\text{Sb}_3\text{S}_5]^-$ -Anion in $((\text{C}_3\text{H}_7)_4\text{N})\text{Sb}_3\text{S}_5$ [68]. Diese Struktur kann auch durch kondensierte

Sb_5S_5 -Ringe beschrieben werden und ist ebenfalls in der Verbindung $(Ph_4P)_2Sb_6S_{10}$ [69] enthalten (Abb. 1.6 d).

Eine häufig vorkommende Variante der Kettenbildung ist die Eckenverknüpfung von Sb_3S_6 - „Halbwürfel“-Einheiten über SbS_3 -Pyramiden. Dabei wird der Formeltyp $[Sb_4S_7]^{2-}$ erhalten, zum Beispiel in Verbindung mit NH_4^+ [41] und Piperazinium [68] (Abb. 1.6 e). Eine Kondensation von zwei $[Sb_4S_7]$ -Ketten zu Doppelketten wird in $SrSb_4S_7 \cdot 6H_2O$ [46] und in $(enH_2)Sb_8S_{13}$ [70] beobachtet.

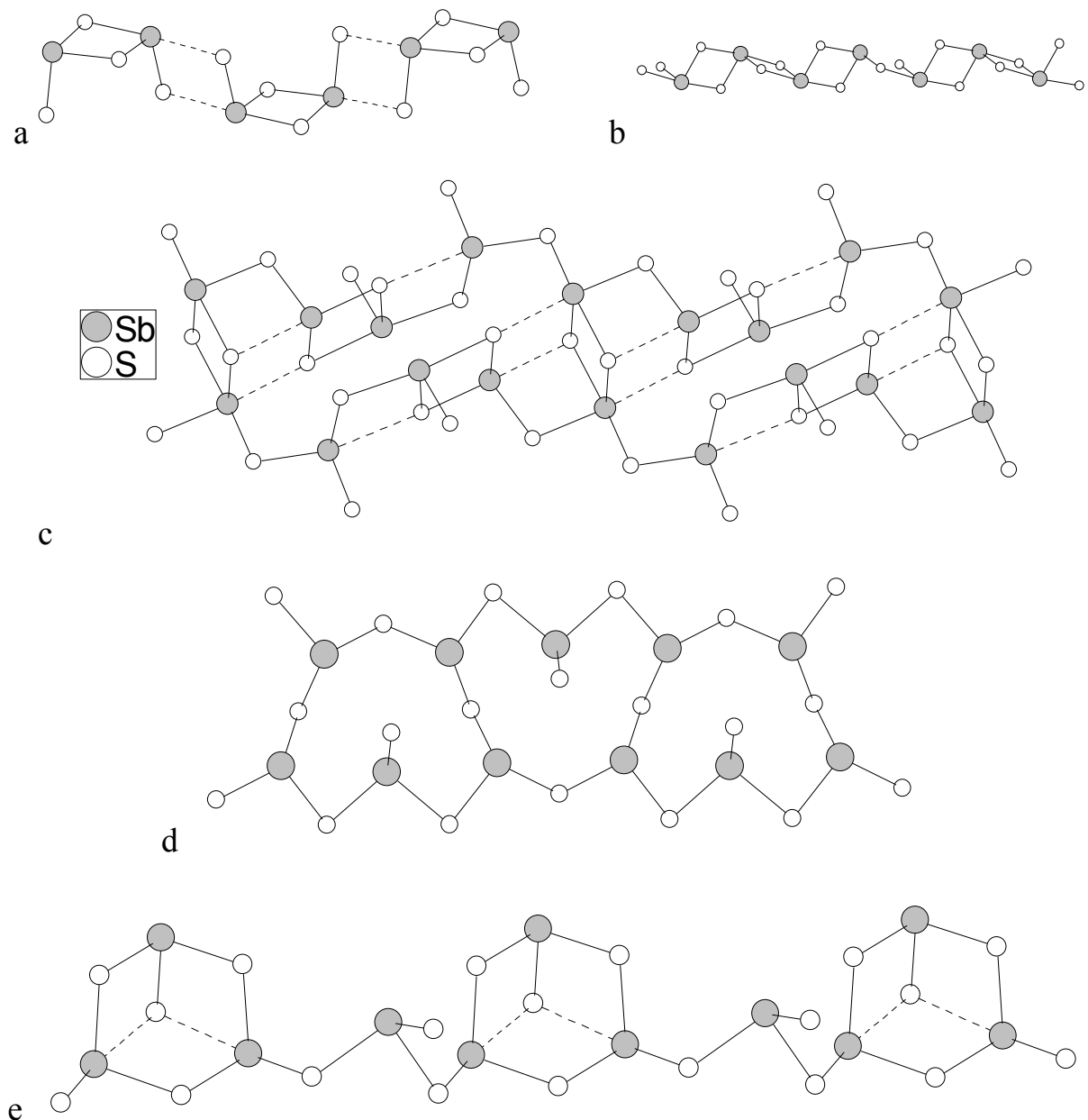


Abb. 1.6: Kettenstrukturen der Thioantimonate $(CH_5N)_2Sb_2S_4$ (a), $K_2Sb_2S_4$ (b), $Ba_2Sb_4S_8$ (c), $(Ph_4P)_2Sb_6S_{10}$ (d) und $(NH_4)_2Sb_4S_7$ (e). Nur die Anionenteilstrukturen sind dargestellt.

Schichten. Es ist leicht vorstellbar, daß die kettenartigen Anionen auch zu zweidimensionalen Netzwerken verknüpft werden können. Im $\text{Rb}_2\text{Sb}_4\text{S}_7$ ^[71] sind $^1[\text{SbS}_2]$ -Ketten durch verbrückende S-Atome zu einem lamellaren Anion mit Sb_8S_8 -Ringen verknüpft (Abb. 1.7a). Werden $^1[\text{SbS}_2]$ -Ketten durch *trans*- Sb_2S_4 -Einheiten verbunden, wird das $^2[\text{Sb}_3\text{S}_5]$ -Netzwerk wie in $\text{RbSb}_3\text{S}_5 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ^[72] gebildet (Abb. 1.7 b). Die aus Sb_3S_6 - „Halbwürfel“-Einheiten und SbS_3 -Pyramiden gebildeten Sb_4S_7 -Ketten können durch sekundäre Sb-S-Bindungen zu Schichten erweitert werden wie in $\text{Mn}(\text{en})\text{Sb}_4\text{S}_7$ ^[73] (Abb. 1.7 c). Auch eine Verknüpfung über S_2 -Brücken ist möglich wie in $(\text{DMAH})_2\text{Sb}_8\text{S}_{14}$ ^[74]. Eine Kombination von 5 SbS_3 - und einer SbS_4 -Baugruppe führt in der Verbindung $[\text{Fe}(\text{C}_4\text{H}_{13}\text{N}_3)_2]\text{Sb}_6\text{S}_{10} \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$ ^[75] zur Ausbildung eines Schichtanions aus kondensierten Sb_2S_2 -, Sb_4S_4 - und Sb_5S_5 -Ringen (Abb. 1.7 d). In $\text{Co}(\text{C}_6\text{H}_{18}\text{N}_4)\text{Sb}_2\text{S}_4$ ^[76] wird ein Netzwerk aus Sb_2S_2 - und $\text{Sb}_{10}\text{S}_{10}$ -Ringen beobachtet (Abb. 1.7 e). Eine ganz neue Verknüpfung aus Sb_2S_2 -, Sb_4S_4 - und $\text{Sb}_{10}\text{S}_{10}$ -Ringen zu einem Sb_3S_5 -Netzwerk ^[77] wird in Kapitel 4.1 ausführlich vorgestellt.

Noch viele weitere komplexe Schichtstrukturen sind denkbar durch Kombination einfacherer Baugruppen wie in $\text{K}_2\text{Sb}_4\text{S}_7 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ^[45], in welchem aus zwei Gruppierungen cyclischer Sb_3S_6 -Einheiten in Kombination mit SbS_3 -Einheiten Sb_6S_6 -Ringe gebildet werden und über Sb_2S_2 -Ringe zu Schichten verknüpft sind. In der Verbindung $[(\text{MDAPH})_2]_{0.5}\text{Sb}_7\text{S}_{11}$ ^[78] sind die „Halbwürfel“ über eine Sb_8S_{10} -Einheit verbunden (Abb. 1.7 f). Ein besonders großer $\text{Sb}_{30}\text{S}_{30}$ -Ring ist in der Verbindung $[\text{Ni}(\text{C}_4\text{H}_{13}\text{N}_2)]_9\text{Sb}_{22}\text{S}_{42} \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$ ^[79] durch eine Verknüpfung von SbS_3 -, SbS_4 - und SbS_5 -Baugruppen gefunden worden (Abb. 1.7 g).

Ein weiterer Ansatzpunkt zur Darstellung neuartiger Schichtstrukturen ist der Einbau von Übergangsmetallen als Bestandteil der Thioantimonatschichten. Die Integration ist erst in wenigen Fällen gelungen, wesentliche Beispiele sind die Verbindungen MnSb_2S_4 ^[80] (Abb. 1.7 h), $\text{Mn}_2\text{Sb}_2\text{S}_5(\text{L})$ mit $\text{L} = \text{Methylamin}$ ^[81], $1,3\text{-Diaminopropan}$ ^[81], $N\text{-Methyl-}1,3\text{-Diaminopropan}$ ^[82] und Diethylentriamin ^[82], welche neutrale Netzwerke ausbilden (siehe Kapitel 3) sowie die formel- aber nicht strukturgleiche Verbindung $\text{Mn}_2(\text{en})\text{Sb}_2\text{S}_5$ ^[83].

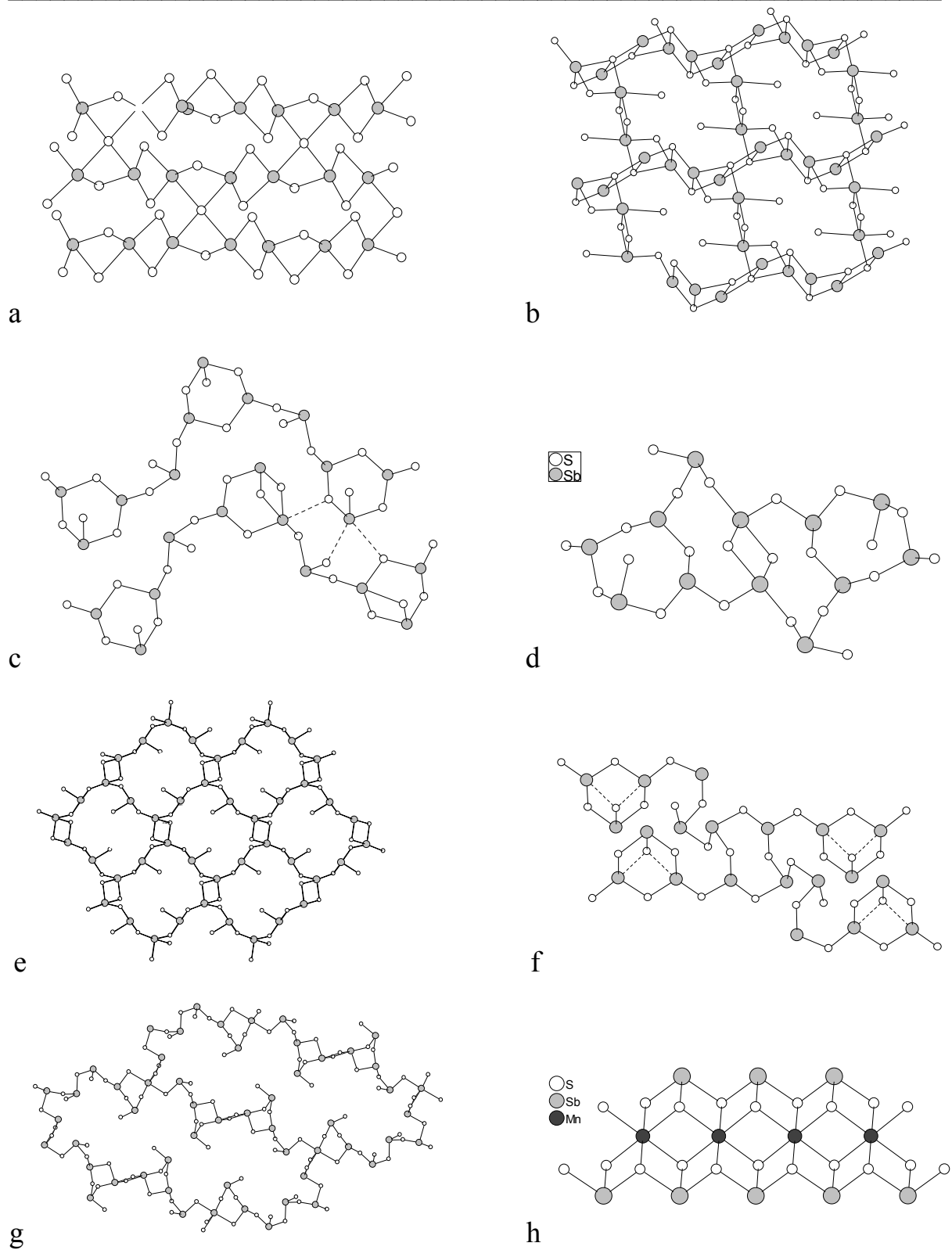


Abb. 1.7: Schichtstrukturen der Thioantimonate $\text{Rb}_2\text{Sb}_4\text{S}_7$ (a), $\text{RbSb}_3\text{S}_5 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (b), $\text{Mn(en)Sb}_4\text{S}_7$ (c), $[\text{Fe}(\text{C}_4\text{H}_{13}\text{N}_3)_2]\text{Sb}_6\text{S}_{10} \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$ (d), $\text{Co}(\text{C}_6\text{H}_{18}\text{N}_4)\text{Sb}_2\text{S}_4$ (e), $[(\text{MDAPH})_2]_{0.5}\text{Sb}_7\text{S}_{11}$ (f), $[\text{Ni}(\text{C}_4\text{H}_{13}\text{N}_2)]_9\text{Sb}_{22}\text{S}_{42} \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$ (g) und MnSb_2S_4 (h).
 Mit Ausnahme von (g) sind nur die Anionenteilstrukturen dargestellt.

Raumnetze. Eine dreidimensionale Verknüpfung zu polymeren Thioantimonat-Anionen wird nur selten beobachtet. Sie sind in komplexer Weise aus denselben Grundbausteinen aufgebaut wie die Schichtanionen. In $\text{K}_2\text{Sb}_4\text{S}_7$ ^[40] finden sich ${}^1[\text{SbS}_2]$ -Ketten aus alternierenden $\Psi\text{-SbS}_3$ -Tetraedern und $\Psi\text{-SbS}_4$ -Bipyramiden. Durch Kantenverknüpfung der SbS_4 -Gruppen mit einer analogen Gruppe der Nachbarkette werden Sb_4S_8 -Doppelketten gebildet. Durch die verbleibenden S-Atome kondensieren senkrecht zueinander verlaufende Doppelketten zur dreidimensionalen Struktur (Abb. 1.8 a). Eine Ecken- und Kantenverknüpfung von $\Psi\text{-SbS}_3$ -, $\Psi\text{-SbS}_4$ - und $\Psi\text{-SbS}_5$ -Baueinheiten führt in der Verbindung $(\text{DAPH}_2)\text{Sb}_{10}\text{S}_{16}$ ^[84] zu einem dreidimensionalen Netzwerk (Abb. 1.8 b). Noch komplexer sind die dreidimensionalen ${}^3[\text{Sb}_8\text{S}_{13}]^{2-}$ -Anionen in $\text{Cs}_2\text{Sb}_8\text{S}_{13}$ ^[85] und $(\text{MAH})_2\text{Sb}_8\text{S}_{13}$ ^[86] aufgebaut.

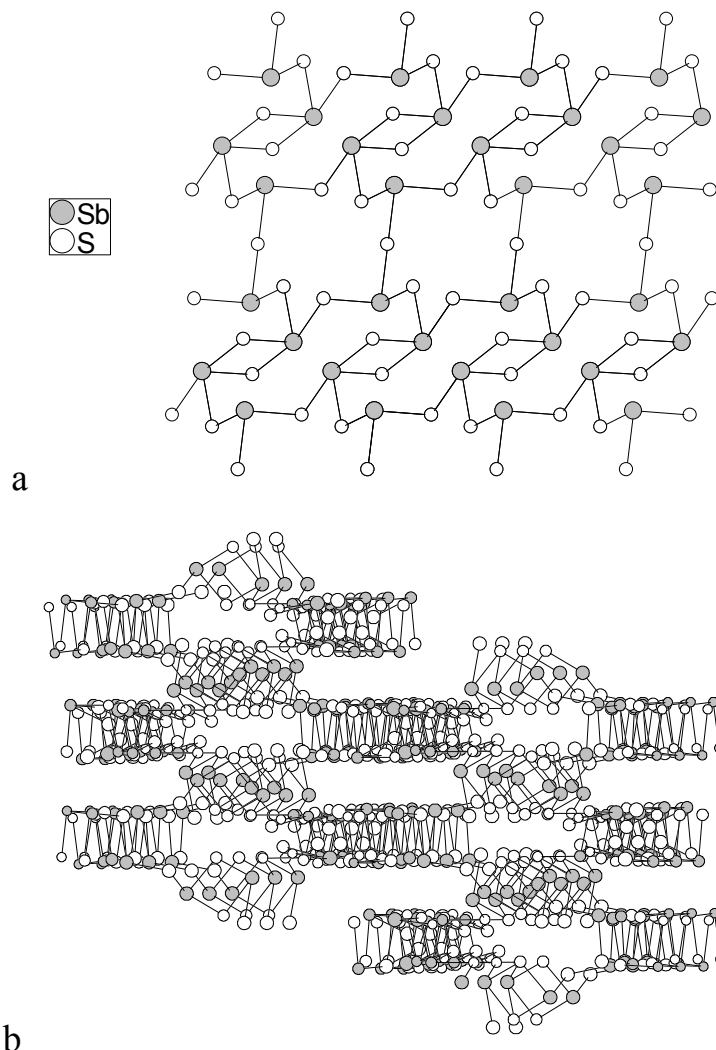


Abb. 1.8: Anionenteilstrukturen der Thioantimonate $\text{K}_2\text{Sb}_4\text{S}_7$ (a) und $(\text{DAPH}_2)\text{Sb}_{10}\text{S}_{16}$ (b).

2. Experimentelles

2.1 Das Deutsche Elektronen Synchrotron

Das *Deutsche Elektronen Synchrotron* (DESY) bietet seit 1964 die Möglichkeit für Synchrotronstrahlungs-Experimente, Abb. 2.1 zeigt ein Luftbild der Anlage. Mit drei Speicherringen unterschiedlicher Länge wird ein Elektronen- oder Positronen-Teilchenstrahl erzeugt, dessen maximale Strahlenergie von der Länge des Beschleunigerrings abhängt. Der längste Teilchenbeschleuniger HERA (Hadron-Elektronen-Ring-Anlage) dient als Speicherringanlage für Teilchenphysik, die kürzeren PETRA (*Positron-Elektron-Tandem-Ring-Anlage*) und DORIS (*Doppel-Ring-Speicher*) werden als Quellen für Synchrotronstrahlung genutzt. Die in den DORIS-Speicherring gelangenden Teilchen werden zuvor im Linearbeschleuniger (LINAC) und dem Synchrotron (DESY II) auf nahezu Lichtgeschwindigkeit beschleunigt. In Abb. 2.2 ist schematisch die Anlage der drei Ringe dargestellt, in Tabelle 2.1 sind die maximalen Strahlenergien und die nutzbaren Energiebereiche der resultierenden Synchrotronstrahlung aufgelistet.



Abb. 2.1: Luftbild von DESY mit eingezeichneten Speicherringen HERA und PETRA

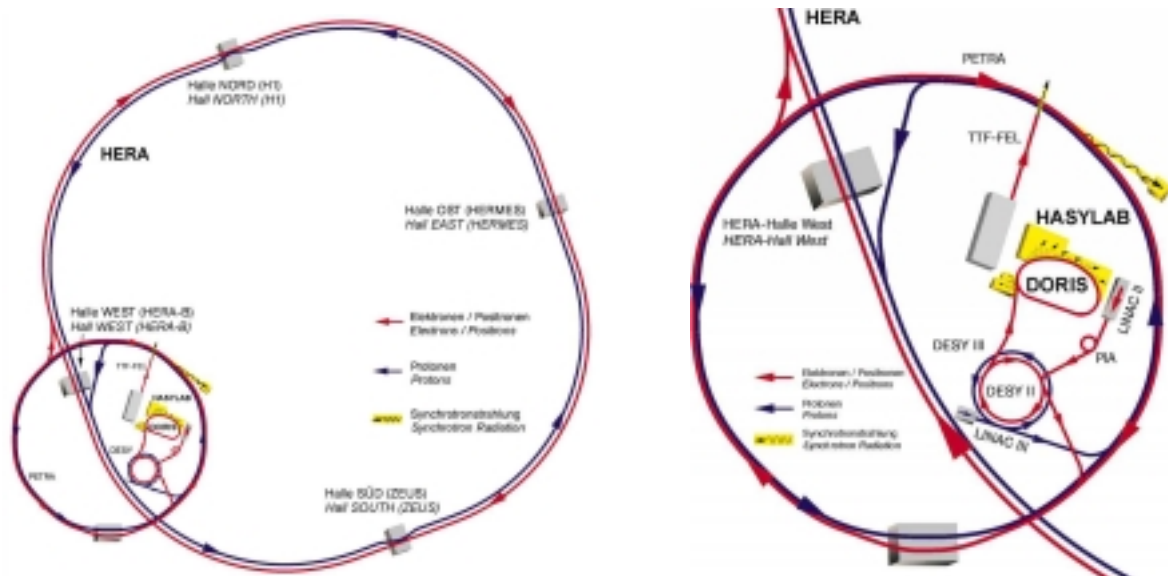


Abb. 2.2: Das System von Vorbeschleunigern und Speicherringen bei DESY. Das Schema ist dem DESY-Informationsblatt "Aufgaben, Menschen, Anlagen" (1999) entnommen.

Tab. 2.1: Technische Daten der DESY-Beschleuniger

	Teilchenart	E_{\max}	Photonenenergie	Länge
HERA	e^-, e^+	30 GeV	- (Speicherring für Teilchenphysik)	6336 m
LINAC II	e^-, e^+	900 MeV	- (Linearbeschleuniger)	70 m
DESY II	e^-, e^+	7 GeV	- (Vorbeschleuniger)	293 m
PETRA II	e^-, e^+	12 GeV	15 keV bis 500 keV	2304 m
DORIS III	e^+	4,5 GeV	20 eV bis 200 keV	289 m

Zur *In-situ*-Beobachtung von Reaktionen, welche unter Bildung von kristallinen Festkörpern ablaufen, eignet sich besonders der Energiebereich des DORIS III-Speicherrings. Dem Ring angegliedert ist die 1981 fertiggestellte Meßhalle HASYLAB (*Hamburger Synchrotron Labor*) mit Meßplätzen zur Nutzung der Synchrotron-Strahlung. In Abb. 2.3 ist die Anordnung der Strahlführungen in die Meßhalle dargestellt, es gibt 11 Strahlführungen durch Ablenkmagnete und 10 Strahlführungen durch Wiggler oder Undulatoren mit insgesamt 42 Meßplätzen ^[87]. Durch Hochvakuumrohre gelangt die Strahlung zu den einzelnen HASYLAB-Meßplätzen.

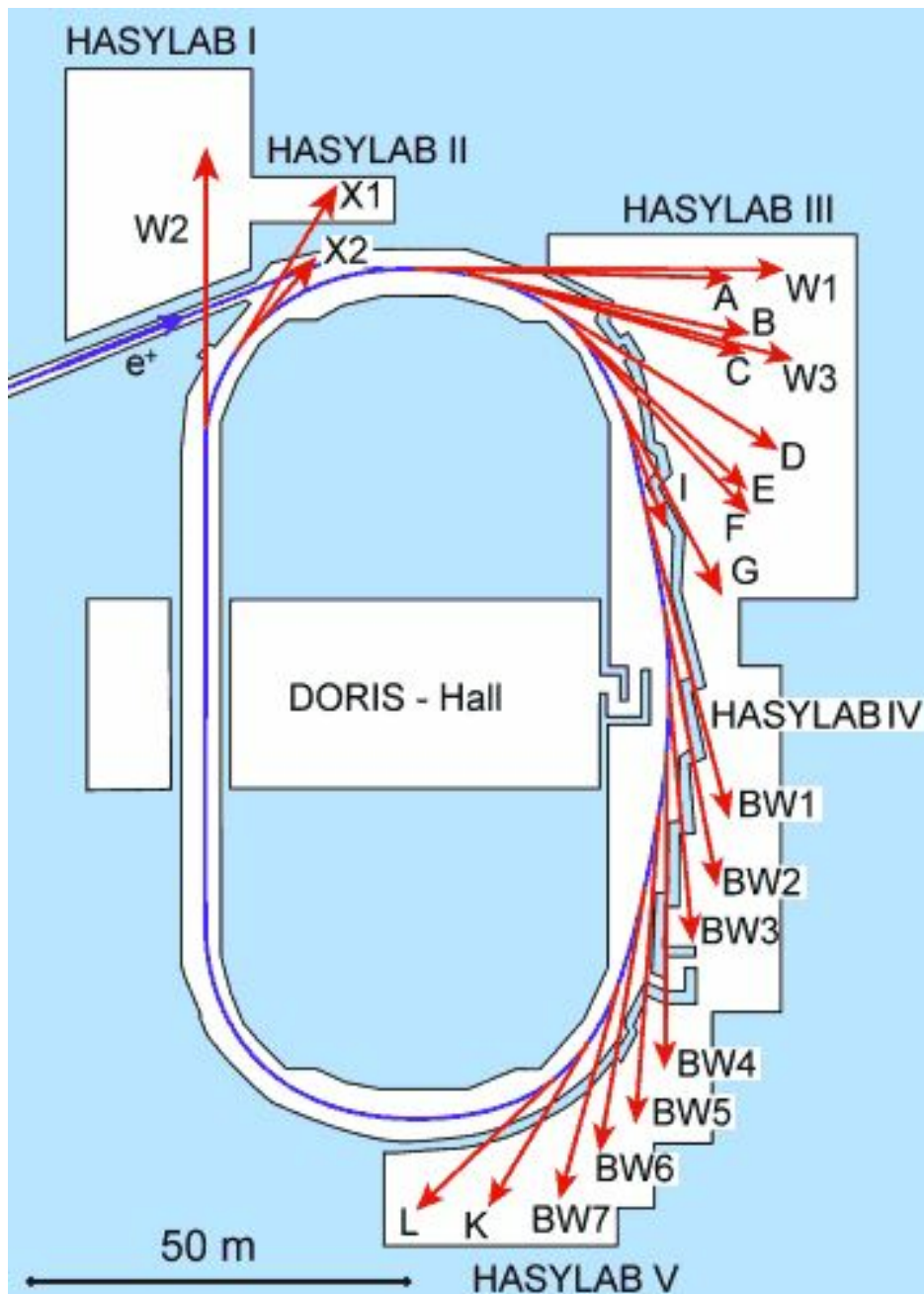


Abb. 2.3: Schema des DORISIII-Rings mit Strahlführungen und angegliederten Meßhallen.
Das Schema ist entnommen aus “DESY 2000 –Jahrbuch des Forschungszentrums DESY”

Die Strahlführung F im HASYLAB verfügt über Ablenkmagneten mit einem Ablenkradius von 12.2 m, daraus errechnet sich eine kritischen Energie des Ablenkmagneten von $E_c = 16 \text{ keV}$ ^[88].

In Abb. 2.4 ist schematisch der Aufbau des Meßplatzes F3 ^[89-91] dargestellt, der für die *In-situ*-Untersuchungen dieser Arbeit genutzt wurde. Der ankommende

Synchrotronstrahl kann durch Wolfram-Kollimatoren vor und hinter der Probe horizontal und vertikal bis auf 20 μm begrenzt werden. Für die durchgeführten Messungen haben sich Werte zwischen 100 und 300 μm als praktikabel erwiesen. Bei einer Kollimatoreinstellung von 200 μm weist der Strahl eine vertikale Divergenz von nur 0.11 mrad auf. Die Probe bzw. Reaktionsapparatur wird auf einem beweglichen Tisch befestigt, der für eine optimale Ausrichtung zum Strahlweg in alle drei Raumrichtungen justiert werden kann. Der von der Probe abgelenkte Strahl wird durch einen stickstoffgekühlten Germanium-Detektor detektiert, ein horizontaler Detektorwinkel von $0 < 2\theta < 30^\circ$ ist einstellbar. In Abhängigkeit vom eingestellten Detektorwinkel liefert der „weiße“ Synchrotronstrahl ein energiedispersives Spektrum. Die erhaltenen Energielagen der einzelnen Beugungslinien lassen sich gemäß der Formel $E = 6.199/(d \cdot \sin\theta)$ ^[92] den entsprechenden d-Werten der Reflexe zuordnen. Die Energieauflösung erreicht bei 26 keV einen Wert von $\Delta d/d = 10^{-2}$. Der Detektor liefert Ergebnisse auf 2000 Kanälen, für die ein Energiebereich von 13 bis 65 keV mit einem Intensitätsmaximum bei $E \approx 20$ keV zugeordnet wurde. Die intensivsten Reflexe der zu untersuchenden Verbindungen liegen zwischen $d = 8.88$ und 9.62 Å. Damit sie in den günstigsten Bereich der Spektren fallen, muß ein Detektorwinkel θ im Bereich zwischen 1.8 und 2° eingestellt werden. Bei einer Einstellung des Detektorwinkels von $\theta = 1.96^\circ$ erhält man ein Spektrum im d-Wert-Bereich zwischen 13.9 und 2.8 Å. Zusätzlich zu den Beugungslinien erhält man naturgemäß unabhängig vom Detektorwinkel alle Röntgen-Fluoreszenzlinien der in der Probe enthaltenen Atomsorten, sofern sie in den Energiebereich zwischen 13 und 65 keV fallen.

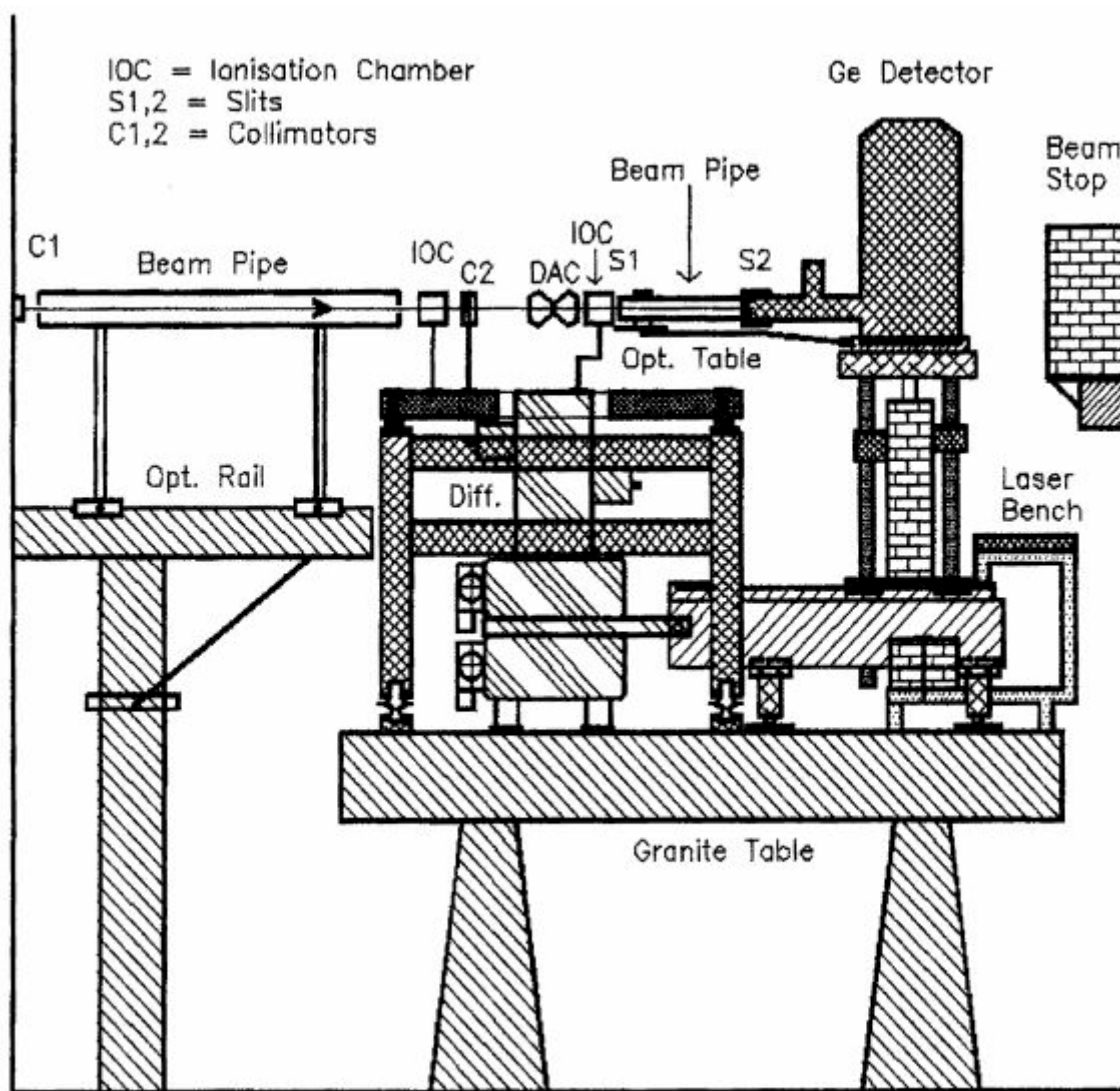


Abb. 2.4: Schematischer Aufbau des Meßplatzes F3 im HASYLAB. Das Schema ist dem Skript „Experimental Stations at HASYLAB“, Januar 1997, entnommen.

2.2 Eingesetzte Geräte und Meßmethoden

2.2.1. Syntheseapparatur für *Ex-situ*-Untersuchungen

Solvothermale Synthesen sulfidischer Systeme laufen trotz niedriger Reaktionstemperaturen unter sehr aggressiven Bedingungen ab. Amine als Lösungsmittel oder „Templat“ sorgen für sehr hohe pH-Werte und erzeugen im ersten Schritt Polysulfid-Anionen. Als unter diesen Voraussetzungen inertes Behältermaterial hat sich Teflon bewährt. Die obere Temperaturgrenze für die Verwendung von Teflon von etwa 200°C stellt keinen Nachteil dar, weil die Reaktionstemperaturen bei Verwendung von Aminen ohnehin unterhalb von 200°C liegen. Bei höheren Reaktionstemperaturen würden sich Quarzglasampullen als Reaktionsgefäß eignen, die bereits bei einer Wandstärke von 1 mm ebenfalls höhere Reaktionsdrücke von bis zu 30 bar ermöglichen. In der Praxis hat sich gezeigt, daß das Behältermaterial als eigener Reaktionsparameter angesehen werden muß. Beispielsweise laufen die in Kapitel 3 vorgestellten Reaktionen nicht in Glasampullen ab. Möglicherweise beeinflussen die unter den stark basischen Bedingungen aus der Glaswand gelösten Ionen die Reaktion, und auch die Porösität der Teflon-Wand könnte eine wichtige Rolle spielen.

Für alle in dieser Arbeit vorgestellten Reaktionen wurden Teflonbehälter mit Deckel und einem Innenvolumen von 30 ml verwendet. Gemäß Abb. 2.5 wurden in der Werkstatt des Instituts für Anorganische Chemie der Universität Kiel Stahlautoklaven gefertigt, in die die Teflonbehälter durch eine Handverschraubung über eine Druckplatte eingepresst werden. Für den Fall einer Leckage wurde eine kleine Bohrung im Stahldeckel angebracht, das System wurde bis zu einem Druck von 50 bar auf Dichtheit getestet. Die Autoklaven wurden allerdings mit maximal 10 ml Lösung befüllt, so daß bei den verwendeten Reaktionstemperaturen nur unwesentlich erhöhte Drücke erreicht werden. Die Temperung der befüllten Autoklaven erfolgte in handelsüblichen Wärmeschränken der Firma Memmert. Die geringe Wärmeleitfähigkeit des Teflons läßt die Annahme einer genauen Aufheizrate nicht zu, vermutlich hat die Reaktionsmischung nach etwa 1 Stunde die Ofentemperatur erreicht. Die Aufheizrate hat vermutlich keinen Einfluß auf die Produktbildung und fällt bei den verwendeten Synthesezeiten von 5 bis 7 Tagen nicht ins Gewicht.

Ein wesentliches Merkmal dieser Synthesen sind die statischen Bedingungen. Mangels Durchmischung kann nicht von homogenen Bedingungen in der Reaktionsmischung ausgegangen werden. Diese Einschränkung muß aber in Kauf genommen werden, um Einkristalle von genügender Größe zu erhalten.

Für Ansätze, die nicht der Gewinnung von Einkristallen dienen, wurde eine Modifikation des Aufbaus mit dem Ziel ständiger homogener Durchmischung der Reaktionsmischung vorgenommen. Der Autoklav wird dazu in einen als Heizmantel dienenden Aluminiumblock mit einer passenden zylindrischen Bohrung platziert. In eine Aussparung des Aluminiumblocks kann ein Temperaturfühler gesteckt werden, der mit einer elektronischen Temperaturregelung verbunden wird. Zur Reaktionsmischung wird ein Rührmagnet gegeben, der Aluminiumblock mit Autoklav wird auf einen Heizrührer gestellt und zur Isolation mit Keramikwolle umwickelt. Der Heizrührer wird über die Temperaturregelung angesteuert und kann für eine konstante Reaktionstemperatur sowie durch ständiges Rühren für homogene Reaktionsbedingungen sorgen. Im Ergebnisteil dieser Arbeit werden die Synthesen in Wärmeschränken als Synthesen unter „statischen“ Bedingungen beschrieben, während die Synthesen im modifizierten Aufbau als Synthesen unter „dynamischen“ Bedingungen bezeichnet werden.

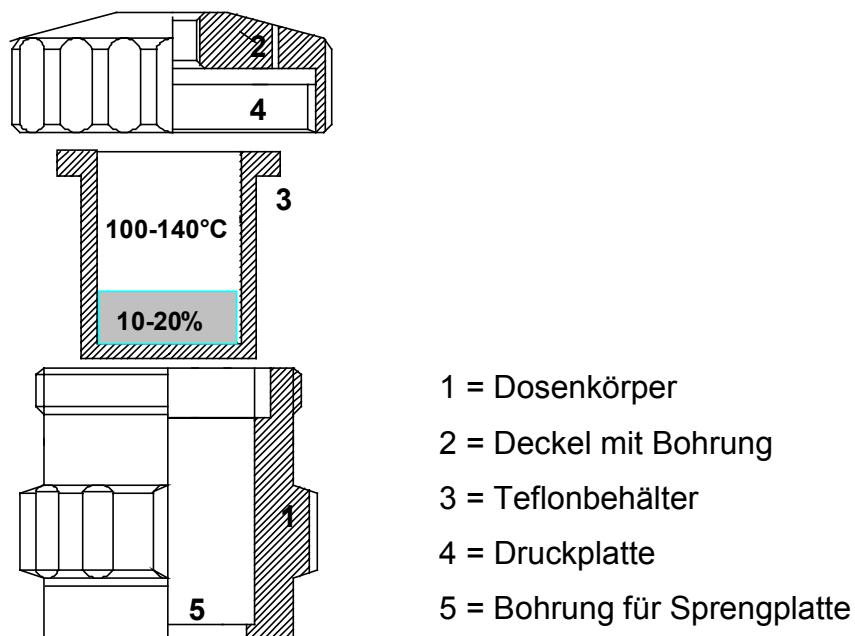


Abb. 2.5: Der Autoklav für solvothermale Synthesen.

2.2.2 Meßzelle für *In-situ*-Untersuchungen am HASYLAB

Für die Gegebenheiten des Meßplatzes F3 wurde in Anlehnung an die *Ex-situ*-Reaktionsgefäße sowie in Anlehnung an Literaturangaben ^[93-95] eine Meßzelle entwickelt, in der solvothermale Reaktionen ablaufen und *in-situ* durch die Synchrotronstrahlung verfolgt werden können. Der schematische Aufbau der Meßzelle ist in Abb. 2.6 dargestellt.

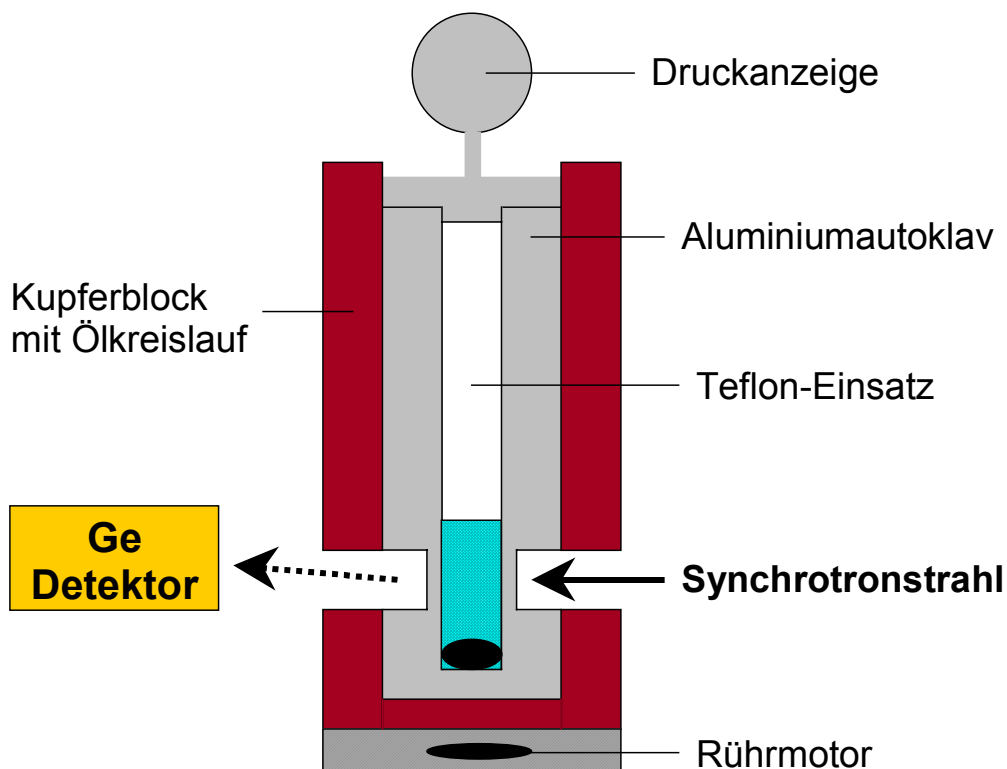


Abb. 2.6: Schematischer Aufbau der *In-situ*-Apparatur.

Als Reaktionsbehälter diente ein Aluminium-Autoklav mit Manometeraufsatz (PARR INSTRUMENTS Nr. 4316 mit Berstscheibe bis 130 bar). Ein zunächst getesteter kommerzieller Autoklav aus Inconel (PARR Nr. 4712, geeignet für Reaktionsdrücke bis 117 bar) erwies sich als nicht durchlässig genug für die Synchrotronstrahlung und mußte durch eine selbst gefertigte Aluminium-Ausführung ersetzt werden. Das Innenvolumen beträgt 7 ml bei einem Innendurchmesser von 10 mm. Der Außendurchmesser beträgt 30 mm bei einer Außenhöhe von 94 mm. In Höhe von Strahleingang und Strahlausgang ist die Wandstärke auf 0.5 mm reduziert. Innen befindet sich ein Teflonbecher mit einer Wandstärke von 1 mm. Zur Heizung des Reaktionsgefäßes dient ein Kupferblock mit Öffnungen an den

Strahldurchgangsstellen. Der Kupferblock ist mit einem Ölkreislauf verbunden, als umlaufendes Öl wurde JULABO Thermal H (geeignet bis 250°C) verwendet. Die Öltemperatur wurde durch einen JULABO HP-4 Thermostat geregelt, zur Temperaturmessung diente ein HAAKE F3 Thermoelement, welches im Kupferblock direkt neben dem Autoklaven angebracht wurde. Um eine homogene Durchmischung der Proben zu gewährleisten, wurde unter dem Kupferblock ein Rührmotor installiert und zu der Probe ein Stabmagnet der Größe 8 x 4 mm gegeben. Der gesamte Aufbau wurde auf dem xyz-Tisch des Meßplatzes befestigt und auf idealen Strahldurchgang justiert. Bei einer Änderung des Detektorwinkels muß auch stets der Detektor nachgefahren werden, damit der Schnittpunkt der beiden Strahlen noch mittig in der Probe liegt. Das Volumenelement des detektierten Probenanteils ergibt sich dabei wie in Abb. 2.7 dargestellt aus der Überlagerung von Primärstrahl und gebeugtem Strahl. Die entscheidende Größe für die Ausmaße des Volumenelements sind die Kollimatoreinstellungen vor Probe und Detektor sowie der Detektorwinkel. Die Experimente erfordern einen sehr kleinen Detektorwinkel, daraus resultiert ein großes Volumenelement. Bei einem Winkel θ von 1.96° und Kollimatoreinstellungen von jeweils 0.2 x 0.2 mm² errechnet sich ein Volumenelement mit 0.234 mm³ Rauminhalt und einer Kantenlänge von 5.85 mm entsprechend mehr als der Hälfte des Dosendurchmessers. Liegt das detektierte Volumenelement nicht in der Mitte des Reaktionsgefäßes, werden Bereiche minderer Homogenität und Wandphänomene erfaßt, die das Ergebnis verfälschen. Auch das Teflonmaterial der Gefäßwand selbst verursacht störende Reflexe, der intensivste Reflex wird bei einem d-Wert von 4.93 Å beobachtet.

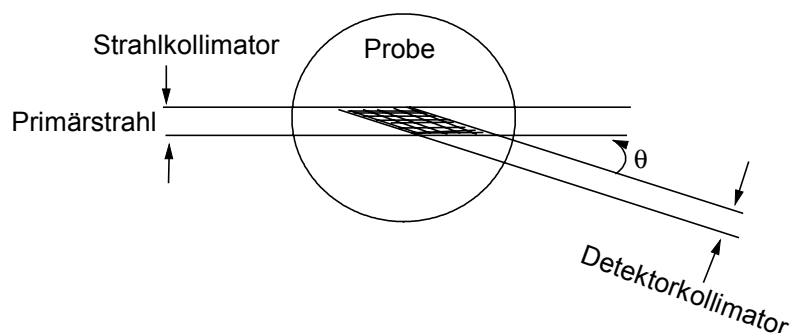


Abb. 2.7: Schematischer Blick auf den Teflonbehälter im Synchrotronstrahl. Die schraffierte Fläche markiert den detektierten Bereich der Probenmischung, welcher durch die Einstellungen der Kollimatoren und des Detektorwinkels bestimmt wird.

In Abb. 2.8 ist der verwendete Aufbau im Foto dargestellt. Im Hintergrund ist die Vakuumröhre zu erkennen, die den Synchrotronstrahl zur Meßapparatur führt. Nach Durchstrahlen der Probe wird der gebeugte Strahl durch das Rohr im Vordergrund zum Detektor geführt. Auf dem beweglichen Probenstisch ist die Meßapparatur in einer Weise befestigt, daß ein- und ausgehender Strahl die Aussparungen im Kupferblock passieren können. Der Kupferblock ist Teil eines Ölkreislaufs, der durch die links im Bild befindliche Regeleinheit auf die gewünschte Temperatur eingestellt wird. Im Kupferblock befindet sich der Autoklav mit aufgesetztem Druckmesser. Neben dem Ölbad steht der Regler für den unter dem Kupferblock angebrachten Rührmotor. Nicht im Bild zu sehen ist der Detektor, welcher ebenfalls beweglich ist, um nach erfolgter Winkeleinstellung auf die Probenmitte ausgerichtet werden zu können.

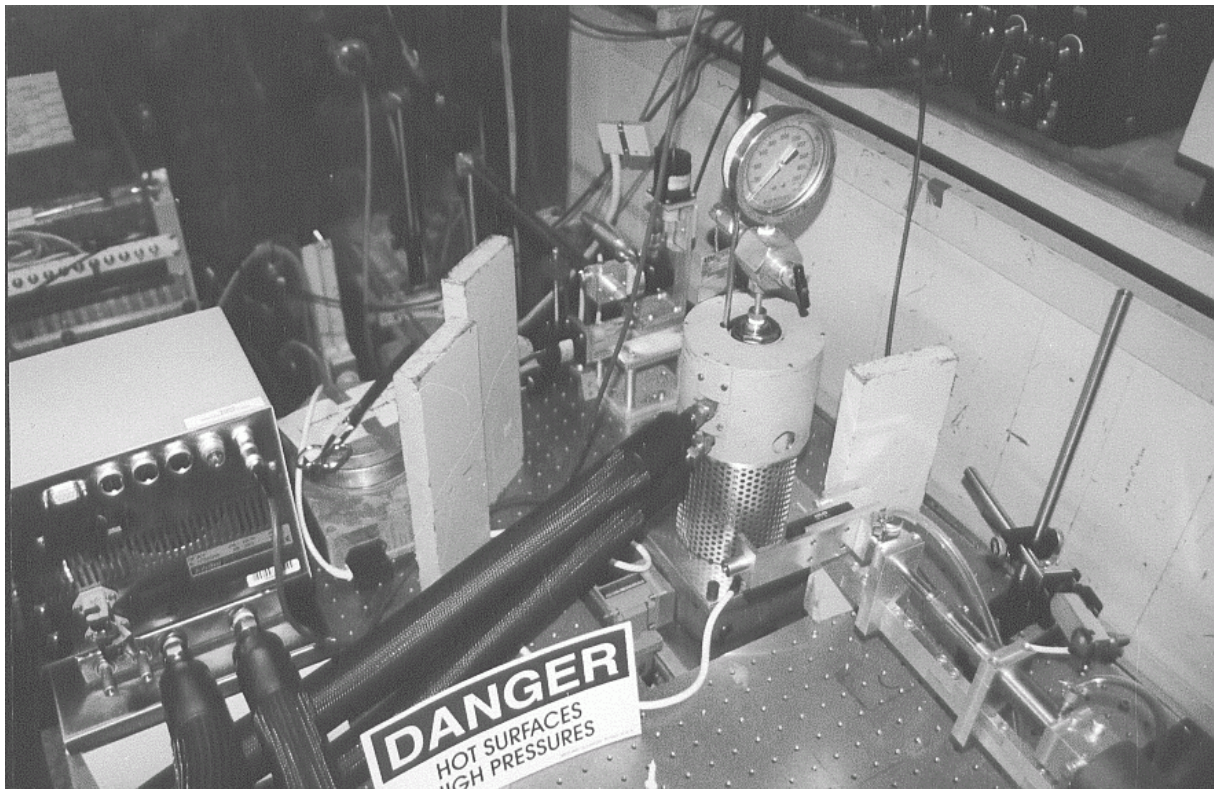


Abb. 2.8: Installation der *In-situ*-Apparatur am Meßplatz F3.

2.2.3 Verwendete Chemikalien und Geräte

Die zur Synthese verwendeten Chemikalien sind in Tabelle 2.2 aufgelistet, sie wurden ohne weitere Reinigung eingesetzt. Zur Reinigung der erhaltenen Reaktionsprodukte wurde ausschließlich deionisiertes Wasser und Aceton verwendet. Zur Trocknung wurden die Proben im Exsikkator über Blaugel gelagert.

Tab. 2.2: Die verwendeten Chemikalien

Chemikalie	Spezifikation und Hersteller (Art.-Nr.)
Mangan	p.a., ~99 %, Fluka (63529) und 99+ %, Merck (1.12237)
Cobalt	99+ %, Heraeus (009093)
Nickel	99,99 %, Heraeus (009285)
Antimon	99,5 %, Aldrich (26,632-9)
Schwefel	sublimiert, Aldrich (21,523-6)
1,3-Diaminopropan	purum, >97 %, Fluka (33260)
<i>N</i> -Methyl-1,3-Diaminopropan	pract., >97 %, Fluka (65690)
Diethylentriamin	purum, >97 %, Fluka (32305)
<i>trans</i> -1,4-Diaminocyclohexan	Aldrich (33,998-9)
<i>trans</i> -1,2-Diaminocyclohexan	purum, >98 %, Fluka (32847)
Methylamin	purum, 41 % in Wasser, Fluka (65580)
1,2-Diaminopropan	purum, >98 %, Fluka (82252)

Zur Charakterisierung der erhaltenen Proben wurden im Rahmen dieser Arbeit röntgenographische, thermische und spektroskopische Methoden eingesetzt. Tabelle 2.3 gibt einen Überblick über die verwendeten Geräte.

Die Intensitätsdaten für die Strukturlösung und -verfeinerung wurden auf einem STOE, SIEMENS oder NONIUS Einkristalldiffraktometer (siehe Tab. 2.3) unter Verwendung von Mo-K $_{\alpha}$ -Strahlung ($\lambda = 0.71073 \text{ \AA}$) gesammelt. Die Strukturlösung erfolgte mit SHELXS-97^[96], die Verfeinerung gegen F^2 mit SHELXL-97^[97]. Alle Atome mit Ausnahme der Wasserstoff-Atome wurden mit anisotropen Auslenkungsparametern verfeinert. Die H-Atome wurden geometrisch ideal positioniert und mit individuellen isotropen Auslenkungsparametern [$U_{\text{iso}} = 1.2 \times U_{\text{eq}}(\text{C}_{\text{C-H}}, \text{C}_{\text{N-H}})$] nach dem Reitermodell verfeinert ($d_{\text{CH}} = 0.97 \text{ \AA}$, $d_{\text{NH}} = 0.90 \text{ \AA}$).

Zusätzlich wurde eine flächenindizierte Absorptionskorrektur mit X-SHAPE ^[98] durchgeführt.

Die quantitative Auswertung der EDXRD-Spektren erfolgte mit den Programmpaketen ORIGIN 5.0 ^[99] sowie WinX^{POW} 1.06 ^[100].

Tab. 2.3: Die verwendeten Geräte

Methode	Gerät und Hersteller	Kenngößen
Einkristallstrukturanalyse	STOE IPDS	Mo-K _α (0.71073 Å), Graphit-Monochromator
	PHILIPS PW1100	Mo-K _α (0.71073 Å), Graphit-Monochromator
	NONIUS CAD 4	Mo-K _α (0.71073 Å), Graphit-Monochromator
Pulverdiffraktometrie	STOE STADI-P	Transmissionsgeometrie Cu-K _{α1} (1.54056 Å) Detektor: beweglicher PSD (Öffnungswinkel 5°) und fixer PSD (Öffnungswinkel 45°)
	SIEMENS D5000	Reflexionsgeometrie, Cu-K _{α1} (1.54056 Å)
DTA/TG-Untersuchungen	NETZSCH STA 429	Pt-Pt/Rh10 Thermoelement, Genauigkeit 1.5 K; variabler Gasstrom
EDX-Analyse	PHILIPS ESEM XL 30	Rasterelektronenmikroskop, max. 30 kV, EDX-Aufsatz
MIR-Spektroskopie	ATI Mattson Genesis	in KBr-Matrix, 400-4000 cm ⁻¹ , Auflösung 2 cm ⁻¹
FIR-Spektroskopie	BRUKER IFS 66	in PE-Matrix, 80-500 cm ⁻¹ , Auflösung 2 cm ⁻¹
Raman-Spektroskopie	BRUKER IFS 66	Nd/YAG-Laser (1064 nm), 100-3500 cm ⁻¹ , Auflösung 2 cm ⁻¹
UV/VIS-Spektroskopie	Varian Cary 5	250-2000 nm (in Reflexion), Auflösung 0.05 nm
C,H,N-Elementaranalyse	Heraeus CHN-Rapid	
C,H,N,S-Elementaranalyse	EuroVector EURO EA Elemental Analyser	

3. In-situ-Untersuchungen des Systems $Mn_2Sb_2S_5(L)$

3.1. Das $Mn_2Sb_2S_5(L)$ -Netzwerk

Vor einigen Jahren gelang erstmals die Synthese einer zweidimensionalen Schichtstruktur, in der das Übergangsmetall Mangan in dem Thioantimonat-Netzwerk integriert ist^[81,101]. Die Besonderheit des Netzwerkes liegt in seiner Elektroneutralität, während die meisten bekannten zeotypen Thioantimonat-Verbindungen anionische Netzwerke aufweisen.

Die Darstellung gelang unter solvothermalen Bedingungen durch Reaktion der Elemente Mn, Sb und S in stöchiometrischen Verhältnissen unter Zugabe von wäßrigen Lösungen der Amine. Die Bildung der Verbindungen $Mn_2Sb_2S_5(L)$ konnte für die Amine L = Methylamin (MA), 1,3-Diaminopropan (DAP), N-Methyldiaminopropan (MDAP) und Diethylentriamin (DIEN) bestätigt werden. Alle Verbindungen kristallisieren als gelbe Täfelchen in der monoklinen Raumgruppe $P2_1/c$ mit 4 Formeleinheiten pro Elementarzelle und sind nach gründlichem Waschen in Wasser und Aceton über Monate hinweg luftstabil. Eine Synthesetemperatur zwischen 100 und 130°C erwies sich als besonders praktikabel, obwohl die Verbindungen auch bei niedrigeren Temperaturen gebildet werden. Die Reaktionszeit ist allerdings sehr stark temperaturabhängig, so daß unterhalb von 85°C keine Untersuchungen mehr durchgeführt werden konnten. Ab 130°C bilden sich außer bei Verwendung von DIEN als "Templat" verstärkt Nebenphasen, die eine sinnvolle Untersuchung verhindern.

Die Struktur wird aus zwei kristallographisch unabhängigen SbS_3 -Einheiten und zwei unterschiedlichen MnL_6 -Oktaedern aufgebaut (Abb. 3.1). Das Mn(1)-Atom ist von vier Schwefel- und zwei Aminstickstoffatomen umgeben, das zweite ist von sechs Schwefelatomen koordiniert. Bei zweizähligen Aminliganden wird ein sechsgliedriger $Mn(1)N_2C_3$ -Ring mit DAP und MDAP bzw. ein fünfgliedriger $Mn(1)N_2C_2$ -Ring mit DIEN gebildet. Die SbS_3 -Baugruppen ergänzen ihre Koordinationssphäre durch sekundäre SbS-Bindungen zu einem Ψ - SbS_5 -Oktaeder und zu einer Ψ - SbS_4 -trigonalen Bipyramide mit dem einsamen Elektronenpaar am Sb(III) als komplettierender Koordinationsstelle.

Durch S-S-Kantenverknüpfung bilden die vier primären Baueinheiten eine Heterocubaneinheit als sekundäre Baugruppe (Abb. 3.1). Über die Schwefelatome S(2), S(4) und S(5) ist die Heterocubaneinheit mit weiteren sekundären Baugruppen koordiniert, durch Kantenverknüpfung der Heterocubaneinheiten wird ein schichtartiges Netzwerk aufgebaut. Dabei werden 16gliedrige Ringe gebildet, die Maschen von ellipsoider Form umspannen (Abb. 3.2). Die Maschengröße hängt vom verwendeten Amin ab und liegt in der Größenordnung von $7.5 \times 9 \text{ \AA}^{[101]}$. Das "Templatamin" füllt einerseits die Maschen und separiert andererseits die Schichten voneinander (Abb. 3.3). Die Schichten werden nur durch van-der-Waals-Kontakte zusammengehalten.

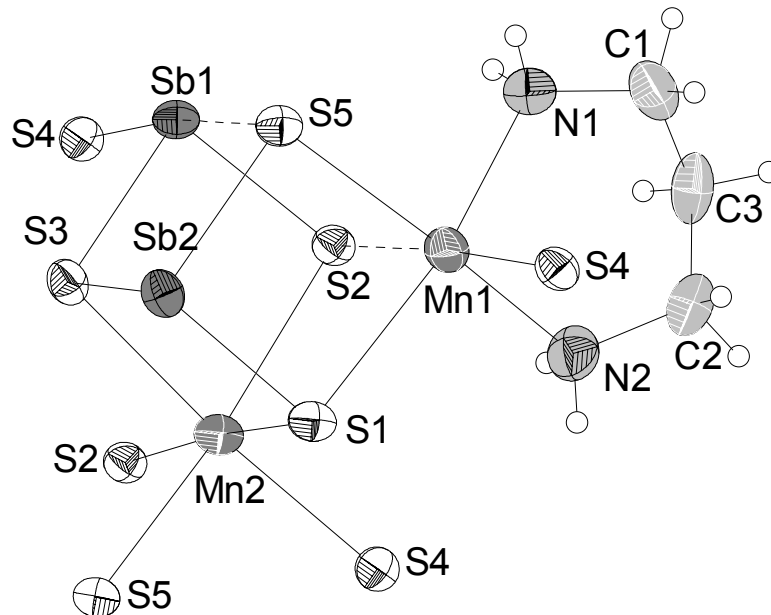


Abb. 3.1: Verknüpfung der primäre Baueinheiten zur Heterocubaneinheit in $Mn_2Sb_2S_5(DAP)$.

Darstellung der Auslenkungsellipsoide mit Aufenthaltswahrscheinlichkeiten von 50%.

Die H-Atome sind mit willkürlichen Radien als leere Kreise dargestellt.

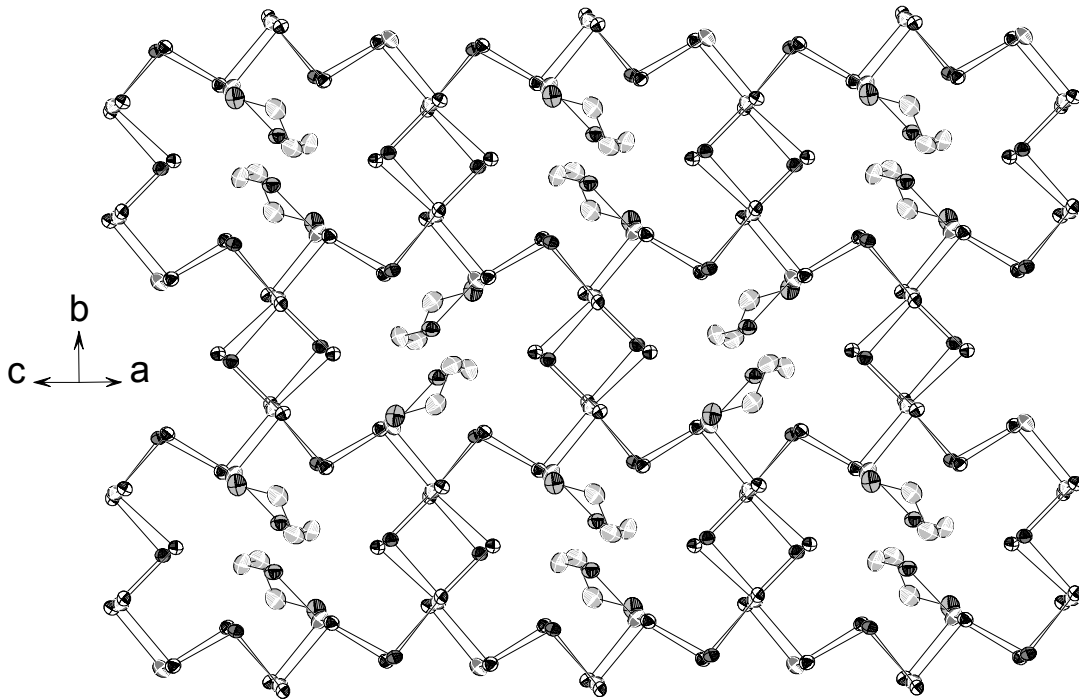


Abb. 3.2: Netzwerk von $Mn_2Sb_2S_5$ (DAP) in Blickrichtung längs $[101]$, in den Maschen sind die Aminmoleküle ohne H-Atome eingezeichnet. Darstellung der Ellipsoide mit Aufenthaltswahrscheinlichkeiten von 50%.

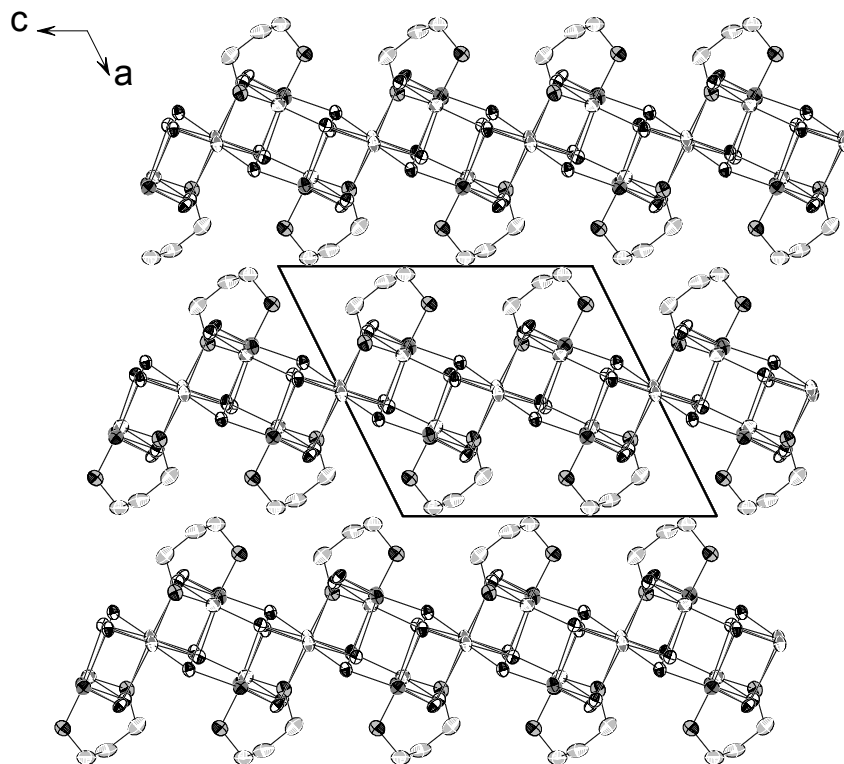


Abb. 3.3: Die Schichtstruktur von $Mn_2Sb_2S_5$ (DAP) in Blickrichtung der b-Achse. Darstellung der Ellipsoide mit Aufenthaltswahrscheinlichkeiten von 50%.

Die wichtigsten kristallographischen Daten der vier Verbindungen sind in Tabelle 3.1, einige geometrische Parameter in Tabelle 3.2 zusammengefasst. In allen vier Verbindungen entsprechen die Sb-S-Abstände der primären Baueinheiten den erwarteten Bindungslängen ^[102], sie betragen im Mittel zwischen 2.446 und 2.454 Å. Die Bindungslängen im Mn(2)S₆-Tetraeder weisen mit mittleren Mn-S-Abständen zwischen 2.634 und 2.639 Å ebenfalls keine Auffälligkeiten auf. Charakteristisch für die Struktur der vier Verbindungen ist der außergewöhnlich lange Mn(1)-S(2)-Abstand im Mn(1)S₄N₂-Oktaeder mit Werten zwischen 2.866(2) und 3.185(2) Å. Details wie die Atomkoordinaten, die Auslenkungsparameter sowie komplette Übersichten über die Geometrieparameter können der Literatur entnommen werden [81,82,101].

Tab. 3.1: Kristallographische Daten zu den Verbindungen $Mn_2Sb_2S_5(L)$

Amin L	2MA	DIEN	DAP	MDAP
a [Å]	9.326(2)	10.1859 (7)	10.664(2)	10.669(7)
b [Å]	12.443(2)	12.7806 (6)	12.732(3)	12.805(2)
c [Å]	12.167(2)	12.1256 (8)	12.008(2)	12.072(1)
β [°]	107.82(2)	110.173 (8)	116.57(3)	115.786(7)
Zellvolumen /Å ³	1344.2(2)	1481.7(2)	1455.5(2)	1485.1(4)
Berechnete Dichte g/cm ³	2.845	2.765	2.682	2.692

Tab. 3.2: Ausgewählte geometrische Parameter zu den Verbindungen $Mn_2Sb_2S_5(L)$

Amin L	2MA	DIEN	DAP	MDAP
mittlerer Sb-S-Abstand	2.454 Å	2.446 Å	2.448 Å	2.450 Å
mittlerer Mn(2)-S-Abstand	2.637 Å	2.637 Å	2.634 Å	2.639 Å
mittlerer Mn(1)-S-Abstand	2.643 Å	2.604 Å	2.595 Å	2.593 Å
Mn(1)-S(2)-Abstand	2.866(2) Å	3.038(1) Å	3.074(2) Å	3.185(2) Å
mittlerer Mn-N-Abstand	2.238 Å	2.254 Å	2.214 Å	2.234 Å
N-Mn(1)-N-Winkel	98.7(2)°	77.6(2)°	89.9(2)°	89.4(5)°

Die Mn₂Sb₂S₅(L)-Struktur ist in vielerlei Hinsicht ungewöhnlich. Das Netzwerk ist neutral, organische Moleküle wirken als "Templat", während die meisten bekannten Thioantimonate ionisch aufgebaut sind. Weiterhin ist sie das erste Beispiel für ein Thioantimonat, in dem Manganatome nicht Bestandteil der Gegenionen sind, sondern in einem zweidimensionalen Verband über kovalent-ionische Bindungen integriert sind. Die überraschendste Beobachtung ist die Umgebung der beiden Manganatome: Obwohl das Amin in etwa 60fachem Überschuß vorhanden ist, findet man nicht die erwarteten MnN₆-Oktaeder, sondern MnS₆- und MnS₄N₂-Koordinationen. Es zeigt sich deutlich das auch in anderen Verbindungen (zum Beispiel in [Mn(chxn)₃]₂[Mn(chxn)₂(SbS₄)₂]·6H₂O, siehe Kapitel 4.2.2) beobachtete "anomale" Verhalten des Mangans. Verbindungen mit der Mn₂Sb₂S₅(L)-Struktur konnten bisher nicht mit anderen Übergangsmetallen dargestellt werden.

3.2 Empirische Reaktionskinetik

Die meisten der einer kinetischen Analyse zugrundeliegenden Formeln und Theorien sind nur in sehr geringem Maße auf die vorliegenden Reaktionsabläufe übertragbar, da diese andere Rahmenbedingungen voraussetzen. Viele Gesetzmäßigkeiten sind Näherungen mit starken Einschränkungen im Gültigkeitsbereich, nicht selten werden ideale Gase vorausgesetzt. Reale Bedingungen, zudem nichtgasförmige Reaktionspartner, sorgen für Komplikationen, so daß viele Theorien nicht mehr anwendbar sind. Allein der Ablauf der Reaktion ausgehend von festen Edukten über eine Reaktion in Lösung zu einem wiederum kristallinen Produkt ist kaum mit den zugänglichen Theorien erfaßbar. In komplexen Multiparameterfeldern wie den hier untersuchten Reaktionen müssen die Ergebnisse sehr vorsichtig interpretiert werden und dürfen maximal als grobe Näherungen betrachtet werden.

Mit *In-situ*-Röntgenbeugungsmethoden ist es möglich, Reaktionsfortschritte direkt in der Lösung zu beobachten, ohne die Reaktion für eine Aufarbeitung unterbrechen zu müssen. So wird der von den exakten Reaktionsbedingungen in erheblichem Grad abhängige Reaktionsfortgang nicht beeinflußt und ein nicht reproduzierbarer Eingriff in das Multiparameterfeld vermieden. Mit Hilfe von energiedispersiver Röntgendiffraktometrie (EDXRD, siehe Kapitel 1.4) können zeitaufgelöste Spektren der Reaktionsmischung aufgenommen werden. Das Wachstum der Produktreflexe kann in Abhängigkeit von der Reaktionszeit direkt beobachtet werden, ohne durch die Untersuchung Einfluß auf den Reaktionsablauf zu nehmen.

Im Rahmen der Festkörperkinetik wurden von Sharp, Hancock, Avrami und Eroféev Modellvorstellungen entwickelt^[103-108], die die Grundlage der Auswertungen in dieser Arbeit darstellen. Als Einschränkung ergibt sich, daß nur kristalline Stoffe erfaßt werden, die Betrachtung beschränkt sich ausschließlich auf den Kristallisationsprozeß. Die experimentell erfaßbaren Größen und damit die Grundlage aller Auswertungen sind der Reaktionsfortschritt α und die Reaktionszeit t , bestimmbar sind kinetische Größen wie der Reaktionsexponent m , die Geschwindigkeitskonstante k und die Halbwertszeit der Kristallisation $t_{0.5}$ bei einem Reaktionsfortschritt von $\alpha = 0.5$. Der Reaktionsfortschritt α wird nach Aufnahme der Spektren mit der *In-situ*-EDXRD-Methode aus den integrierten Flächen der Produktreflexe bestimmt, die Profile werden mit dem Pseudo-Voigt-Modell gefittet.

Die gemessenen Intensitäten müssen zunächst normalisiert werden, damit einerseits das Wachstum verschiedener Reflexe einer Meßreihe, andererseits verschiedene Meßreihen untereinander verglichen werden können. Im ersten Schritt muß eine interne Normierung durchgeführt werden, da der Primärstrahl keine konstante Intensität aufweist. Für die untersuchten $Mn_2Sb_2S_5(L)$ -Systeme konnte bislang kein Standard gefunden werden, der der Reaktionslösung beigemischt werden kann, ohne die Reaktion zu beeinflussen und gleichzeitig einen intensiven Reflex im beobachteten Energiebereich zeigt. In dem extrem aggressiven Medium ($pH > 14$) und unter den zugleich extrem störanfälligen Reaktionsbedingungen (z.B. keine Produktbildung in Glasgefäßen) lassen sich kaum inerte Materialien vorstellen. Glücklicherweise enthält die Reaktionsmischung einen internen Standard, da die Röntgenfluoreszenzlinien von Antimon genau im beobachteten Energiebereich (Sb- K_α bei 26.34 keV, Sb- K_β bei 29.55 keV) liegen. Die Fluoreszenzlinien erfassen zudem das gesamte in der Lösung vorhandene Antimon unabhängig von seinem physikalischen Zustand. Die beobachteten Intensitäten der Produktreflexe werden im ersten Schritt in Relation zur Intensität der Sb- K_α -Linie gesetzt:

$$I_n(t) = I_{\text{exp}}/I_{\text{Sb-}K_\alpha} \quad (1)$$

Im zweiten Schritt muß der Reaktionsfortschritt normiert werden. Dazu wird die Größe α verwendet mit $\alpha = 1.0$ nach einer Reaktionszeit $t = \infty$:

$$\alpha(t) = I_n(t)/I_n(t_\infty) \quad (2)$$

Nach erfolgter Normierung werden theoretische Ausdrücke der Festkörperkinetik angewandt, die sich auf die beobachtbaren Größen α und t beziehen. Die Grundlage bildet die bereits lange bekannte Avrami-Eroféev-Gleichung ^[104-106], mit der schon andere Kristallisationsprozesse wie zum Beispiel das Wachstum der Zeolithphasen ULM-5 ^[29], ULM3/4 ^[27] und AIPO-5 ^[36] oder auch Interkalationsvorgänge ^[37-38] ausgewertet wurden:

$$\alpha(t) = 1 - \exp[-(kt_{\text{red}})^m] \quad (3)$$

In Gleichung (3) bezeichnet k die Geschwindigkeitskonstante und m den Reaktionsexponenten der Kristallisation, als Reaktionszeit t wird die reduzierte Zeit $t_{\text{red}} = t - t_0$ eingesetzt, wobei die Induktionszeit t_0 die Zeit ist, bei der die Kristallisation einsetzt. Gleichung (3) wurde von Sharp und Hancock in eine Geradengleichung (4) umgeformt ^[101].

$$\ln[-\ln(1-\alpha)] = m \cdot \ln k + m \cdot \ln(t_{\text{red}}) \quad (4)$$

Mit den Werten für α und t_{red} kann eine Auftragung von $\ln[-\ln(1-\alpha)]$ gegen $\ln(t_{red})$ erfolgen. Aus diesem sogenannten Sharp-Hancock-Plot erhält man eine Gerade, aus der die Werte für den Reaktionsexponenten m (Steigung) und die Werte für die Geschwindigkeitskonstante k (aus dem Achsenabschnitt) ermittelt werden können. Voraussetzung dafür ist allerdings ein linearer Verlauf des Sharp-Hancock-Plots, der aber immer für den Fall eines konsistenten Reaktionsmechanismus gegeben ist. Ein weiterer wichtiger Vorteil des Sharp-Hancock-Plots liegt in der Beantwortung der Frage, ob oder über welche Bereiche der Reaktion ein einheitlicher Reaktionsmechanismus zugrundeliegt. Wird in dem Sharp-Hancock-Plot ein Knick beobachtet, liegt ein Mechanismuswechsel vor. Die Bereiche vor und hinter der "Unstetigkeit" müssen getrennt ausgewertet werden. Nichtlineare Bereiche (Kurven) entstehen aus Überlagerungen verschiedener Mechanismen und können nicht ausgewertet werden. Mit dem Sharp-Hancock-Plot können also einerseits die Bereiche einheitlicher Reaktionsmechanismen und andererseits die kinetischen Größen wie der Reaktionsexponent und die Geschwindigkeitskonstante einer Kristallisation ermittelt werden. Als Gegenprobe zur Ermittlung der k - und m -Werte kann auch ein Verfahren nach Avrami durchgeführt werden. Dazu muß zunächst die Avrami-Gleichung (3) nach der Reaktionszeit aufgelöst werden:

$$\alpha(t) = 1 - \exp[-(kt)^m] \qquad t(\alpha) = 1/k \cdot [-\ln(1-\alpha)]^{1/m} \quad (5)$$

Im zweiten Schritt wird durch Einsetzen ein Wert m ermittelt, für den die Auftragung von $[-\ln(1-\alpha)]^{1/m}$ gegen $t(\alpha)$ eine Gerade ergibt. Nachdem der Reaktionsexponent gefunden wurde, kann die Geschwindigkeitskonstante k als reziproke Steigung der Geraden direkt aus der Gleichung abgelesen werden. Dieses Verfahren erwies sich jedoch als deutlich ungenauer im Vergleich zum Sharp-Hancock-Plot, da die Geradenbedingung immer für einen gewissen Bereich der eingesetzten m -Werte als erfüllt gilt. Der Fehler, der aus dieser m -Varianz folgt, führt durch die logarithmische Auftragung zu einem noch sehr viel größeren Fehler in der Berechnung der k -Werte. Zudem ist das Verfahren nicht wirklich unabhängig vom Sharp-Hancock-Plot, da es auf dieselbe Grundgleichung (Avrami) zurückgreift. In den folgenden Analysen werden die kinetischen Größen daher über Sharp-Hancock-Plots ermittelt.

Die Wachstumskurven $\alpha(t)$ können mit verschiedenen Mechanismusmodellen von Festkörperreaktionen ^[103,108-110] verglichen werden, denn jedes mechanistische Szenario hat einen spezifischen Funktionsverlauf der Form $f(\alpha) = kt$. Einige Modelle

sind in Tabelle 3.3 zusammengefaßt, Abb. 3.4 zeigt den Verlauf der dazugehörigen $\alpha(t)$ -Kurven.

Tabelle 3.3: Einige theoretische Modellmechanismen für Festkörperreaktionen ^[108]

Wachstumsmodell	$f(\alpha) = kt$	m
Diffusionskontrolle		
$D_1(\alpha)$	$\alpha^2 = 0.25 (t/t_{0.5})$	0.62
$D_2(\alpha)$	$(1-\alpha) \ln(1-\alpha) + \alpha = 0.1534 (t/t_{0.5})$	0.57
$D_3(\alpha)$ [Jander]	$[1-(1-\alpha)^{1/3}]^2 = 0.0425 (t/t_{0.5})$	0.54
$D_4(\alpha)$ [Ginstling-Brounshtein]	$1-2\alpha/3-(1-\alpha)^{2/3} = 0.0367 (t/t_{0.5})$	0.57
Phasengrenzkontrolle		
$R_2(\alpha)$	$1-(1-\alpha)^{1/2} = 0.2929 (t/t_{0.5})$	1.11
$R_3(\alpha)$	$1-(1-\alpha)^{1/3} = 0.2063 (t/t_{0.5})$	1.07
Reaktion erster Ordnung		
$F1(\alpha)$	$[-\ln(1-\alpha)] = 0.6931 (t/t_{0.5})$	1.00
Keimbildungskontrolle [Avrami-Erovéef]		
$A2(\alpha)$	$[-\ln(1-\alpha)]^{1/2} = 0.8326 (t/t_{0.5})$	2.00
$A3(\alpha)$	$[-\ln(1-\alpha)]^{1/3} = 0.885 (t/t_{0.5})$	3.00

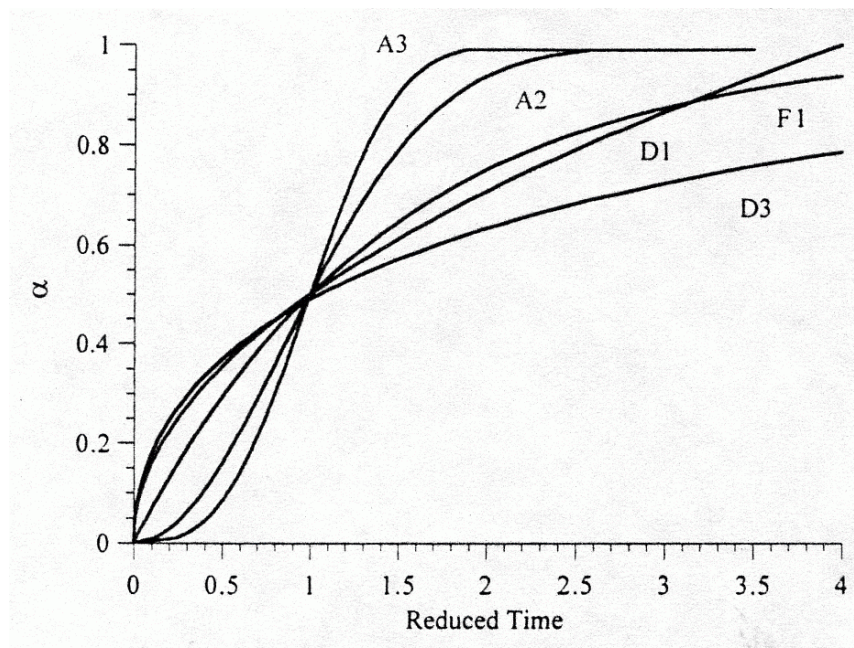


Abb. 3.4: Typische Wachstumskurven für Reaktionen nach den theoretischen Modellen. Das Schema ist R. Francis et al., *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, *121*, 1002 ^[29] entnommen.

Die generelle Form der $\alpha(t)$ -Kurven läßt bereits Rückschlüsse auf ein Modell zu. Beispielsweise zeigen die keimbildungskontrollierten Modelle (A2/A3) einen deutlich sigmoidalen Verlauf, während diffusionskontrollierte Reaktionen (D1/D3) keinen Wendepunkt aufweisen. Eine genaue Unterscheidung ist anhand der reinen Wachstumskurven aber nicht möglich, da der exakte Verlauf für eine Kurve durch die variablen k -Werte differiert. Zur Abhilfe werden die Halbwertszeiten $t_{0.5}$ der Kristallisationskurven herangezogen, die den Zeitpunkt bezeichnen, an denen der Reaktionsfortschritt α genau 0.5 beträgt (gerechnet ab dem Zeitpunkt der Induktion). Durch Einführung der Halbwertszeit ergeben sich für alle Modelle spezifische Funktionen, in denen die Variable k eliminiert ist. Alle Funktionen $f(\alpha) = kt$ lassen sich jetzt durch von k unabhängige Funktionen $g(\alpha) = c \cdot (t/t_{0.5})$ mit modellabhängiger Konstante c ausdrücken. Eine Auftragung von $(t/t_{0.5})$ gegen α ergibt modellspezifische Kurven, mit denen eine experimentell erhaltene Kurve direkt verglichen werden kann. Die einzigen experimentell zu ermittelnden Größen sind die Induktionszeiten t_0 und die Halbwertszeiten $t_{0.5}$, zu denen der Reaktionsfortschritt $\alpha = 0.5$ beträgt. Die Herleitung der einzelnen Konstanten für die Modellfunktionen ist in einer Arbeit von Sharp, Brindley und Achar ausführlich dargestellt ^[108], die Kurvenverläufe der einzelnen Modelle zeigt Abb. 3.5. Naturgemäß starten alle Kurven bei $t/t_{0.5}(\alpha=0) = 0$ und laufen gegen $t/t_{0.5}(\alpha=1) = \infty$.

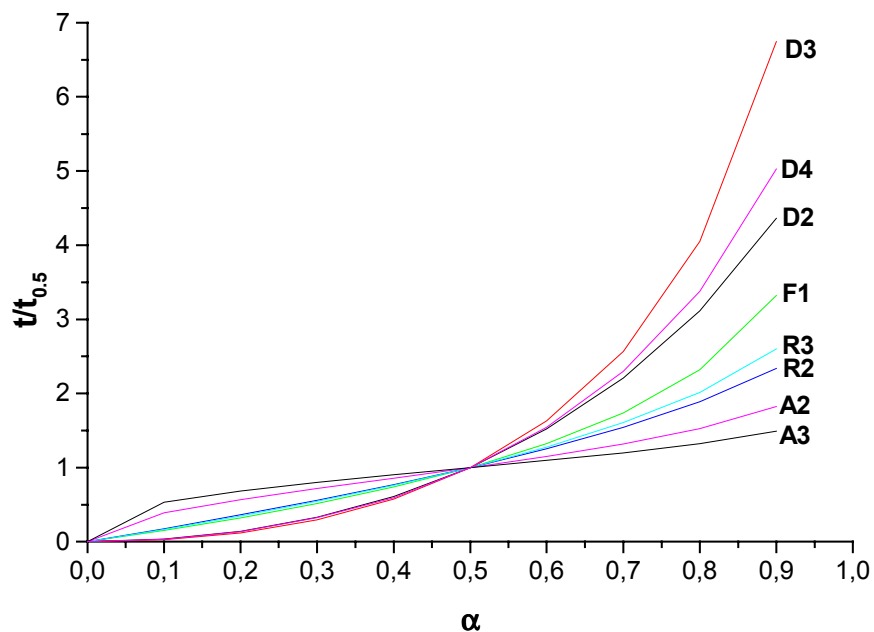


Abb. 3.5: Verlauf der Funktionen $g(\alpha) = c \cdot (t/t_{0.5})$ für einige Modellmechanismen. Die Kürzel bezeichnen die Modelle (siehe Tabelle 3.3).

Als letzte kinetische Größe kann noch die Aktivierungsenergie E_a für den Kristallisationsprozeß ermittelt werden, indem die Geschwindigkeitskonstanten k der Kristallisation in Abhängigkeit von der Reaktionstemperatur ermittelt werden. Auf Grundlage der Arrhenius-Gleichung $\ln(k) = \ln(A) - E_a/RT$ werden die aus dem Sharp-Hancock-Plot erhaltenen Geschwindigkeitskonstanten k logarithmisch gegen die reziproke Reaktionstemperatur aufgetragen. Aus diesem Arrhenius-Plot kann die Aktivierungsenergie aus der Steigung ermittelt werden. Voraussetzung ist allerdings, daß bei allen Temperaturen derselbe Mechanismus zugrundeliegt. Sonst sind die k -Werte nicht miteinander vergleichbar. Die Ergebnisse sind auch nur bedingt aussagekräftig, da die Arrhenius-Gleichung im strengen Sinn nur für gasförmige Stoffe gilt. Ergibt der Arrhenius-Plot aber tatsächlich eine Gerade, lassen sich auf diese Weise verschiedene Systeme durchaus zumindest in der Größenordnung untereinander vergleichen.

3.3 Erste Ergebnisse mit dem Prototyp der Meßzelle

Zunächst wurde eine *In-situ*-Meßzelle entwickelt, deren Innenvolumen vergleichbar mit der Anordnung der statischen Ansätze sein sollte. Sie unterscheidet sich von der endgültigen Meßzelle (Kapitel 2.2.2), mit der die quantitativen Daten (Kapitel 3.4-3.7) gesammelt wurden, nur durch die Abmessungen des Teflonbechers. Der Außendurchmesser des Reaktionseinsatzes beträgt 30 mm, das Innenvolumen 25 ml. Der zunächst vorgesehene Stahlautoklav mußte schon zu Beginn der Messungen durch eine Aluminiumausführung ersetzt werden, da die Synchrotron-Strahlung den Stahl nicht durchdringen konnte (siehe Kapitel 2.2.2).

Bereits nach einer Aufnahmezeit von 300 Sekunden erhält man ein Beugungsdiffraktogramm mit hohen Reflexintensitäten. Da die Messung im Gegensatz zur Röntgen-Pulverbeugung energiedispersiv bei festem Detektorwinkel erfolgt, mußte zunächst ein geeigneter Detektorwinkel ermittelt werden.

Aus der Bragg'schen Gleichung ergibt sich der Zusammenhang $E = 6.199/(d \cdot \sin\theta)$. Mit Hilfe der bekannten d -Werte der Zielverbindung (der 100-Reflex von $Mn_2Sb_2S_5(MA)_2$ liegt bei $d = 8.88 \text{ \AA}$) kann berechnet werden, daß unter den

gegebenen Bedingungen (Kapitel 2) bei einem Winkel von 1.96° ein d-Wert-Bereich von 2.8 bis 13.4 Å erfaßt werden kann. Der intensivste Produktreflex liegt dabei in etwa im Energiemaximum bei $E = 20$ keV.

Die ersten Versuche wurden am System Mn/Sb/S/Methylamin durchgeführt. Die Eduktmischung für die Untersuchungen bestand aus 55 mg (1 mmol) Mangan, 122 mg (1 mmol) Antimon, 80 mg (2.5 mmol) Schwefel und 10 ml 40%iger wässriger Methylamin-Lösung. Bereits bei diesen Experimenten konnte der große Einfluß verschiedener Reaktionsparameter wie Temperatur, Konzentration und Körnung der Edukte auf die Induktionszeit t_0 und die darauf folgende Wachstumsgeschwindigkeit erkannt werden. In Tabelle 3.4 sind die Induktionszeiten in Abhängigkeit von der Korngröße des eingesetzten Antimon-Pulvers bei einer Reaktionstemperatur von 120°C sowie von der Reaktionstemperatur T bei einer Sb-Korngröße von 20-80 μm zusammengefaßt.

Tabelle 3.4: Induktionszeiten t_0 für die Kristallisation von $Mn_2Sb_2S_5(MA)$ in Abhängigkeit von der Reaktionstemperatur und der Sb-Eduktkörnung

Reaktionstemperatur /°C	t_0 /min	Sb-Körnung / μm	t_0 /min
100	80	<20	30
110	50	20-80	35
120	35	80-120	40
130	25	120-160	50
		>160	65

Aufgrund des hohen und stark modulierten Untergrundes sowie stark schwankender Intensitäten wurde auf eine genauere Analyse der Ergebnisse verzichtet, da die mäßige Reproduzierbarkeit keine zuverlässigen Aussagen zuläßt. Offensichtlich treten infolge des relativ langen Strahlweges in der Lösung Absorptionsphänomene auf, die eine Verkürzung des Strahlweges erforderlich machten. Je kürzer der Weg des Strahls in der Lösung ist, desto kleiner wird der Fehler durch die Absorption. Auch die Normierung mittels der K_α -Fluoreszenz von Sb wird genauer, da die Abweichung der Intensitäten infolge unterschiedlicher Absorption von Fluoreszenz- und Beugungsstrahlung in der Lösung geringer wird. Aufgrund dieser Überlegung wurde der Innendurchmesser des Tefloneinsatzes auf 9 mm reduziert, das Innenvolumen beträgt nur noch 7 ml. Eine weitere Reduzierung ist nicht möglich, da

eine homogene Durchmischung der Substanzen durch noch kleinere Rührmagnete nicht mehr gewährleistet ist. Zusätzlich müsste die Substanzmenge deutlich reduziert werden, aber im Interesse kleiner Einwaagefehler und damit größerer Reproduzierbarkeit wurde der Kompromiß mit o.g. Daten gewählt. Die äußeren Maße des Aluminium-Autoklaven blieben unverändert, lediglich die Dicke wurde dem schmalen Teflonbecher angepaßt. An den Flächen von Strahleintritt und Strahlaustritt beträgt die Aluminiumstärke nur 0.5 mm, um die Absorption weiter zu vermindern. Dies stellt kein Sicherheitsproblem dar, weil der entwickelte Druck bei den gewählten Bedingungen nur unwesentlich erhöht ist. Eine Ausnahme würden Untersuchungen mit Methylamin bilden, da Drücke um 7-8 bar entstehen. Da Methylamin jedoch bereits bei Raumtemperatur gasförmig ist, bleibt die genaue Konzentration der eingesetzten Lösungen nicht konstant. Um diese Ungenauigkeit zu vermeiden und um möglichst reproduzierbare Ergebnisse zu erhalten, wurden die folgenden Versuche auf die weniger flüchtigen Amine DAP, MDAP und DIEN beschränkt. Aufgrund der recht hohen Siedepunkte werden nur noch unkritische Drücke erreicht. Die eingesetzte Substanzmenge betrug bei Verwendung der verkleinerten Zelle 0.5 mmol bezogen auf Mn und Sb bei einem Lösungsvolumen von 2 ml. Die beobachtete Intensitätskonstanz der Sb-Fluoreszenzlinien bestätigt, daß die apparativen Änderungen erhebliche Vorteile für die Untersuchungen darstellen. Alle quantitativen Ergebnisse der Kapitel 3.4 - 3.7 wurden mit der hier vorgestellten Anordnung aufgenommen.

3.4 Das System Sb-Mn-S-DAP

Mit der modifizierten Zelle wurden insgesamt 12 Meßkampagnen am EDXRD-Meßplatz F3 des Hamburger Synchrotronlabors HASYLAB durchgeführt, es wurden mehrere Tausend Einzelspektren aufgenommen und ausgewertet. Eine zeitaufgelöste Beobachtung des Kristallwachstums in Abhängigkeit verschiedener Reaktionsparameter ist möglich, das Hauptaugenmerk wurde dabei auf den Einfluß der Reaktionstemperatur gelegt.

Um die wichtigsten Reflexe der Zielverbindung $Mn_2Sb_2S_5(DAP)$ zu erfassen, muß aufgrund der recht großen d-Werte ein sehr kleiner Detektorwinkel im Bereich zwischen 1.8 und 2.0° gewählt werden. Der d-Wert des intensivsten Reflexes (100)

beträgt 9.52 Å. Zusätzlich werden die winkelunabhängigen Antimon-Fluoreszenzlinien $Sb-K_\alpha$ (26.34 keV) und $Sb-K_\beta$ (29.8 keV) erfaßt sowie der (102) Reflex des als Edukt eingesetzten Antimons ($d = 3.11$ Å). Breite und Intensität der Reflexe können durch Blenden sowohl auf der Strahlseite als auch auf der Detektorseite beeinflusst werden. Abbildung 3.6 zeigt das Diffraktogramm der Zielverbindung bei einem Detektorwinkel von 1.96° nach einer Reaktionszeit von drei Stunden bei $120^\circ C$. Die Aufnahmezeit betrug 300 Sekunden, beide Strahlblenden wurden auf eine Größe von $200 \times 200 \mu m^2$ eingestellt.

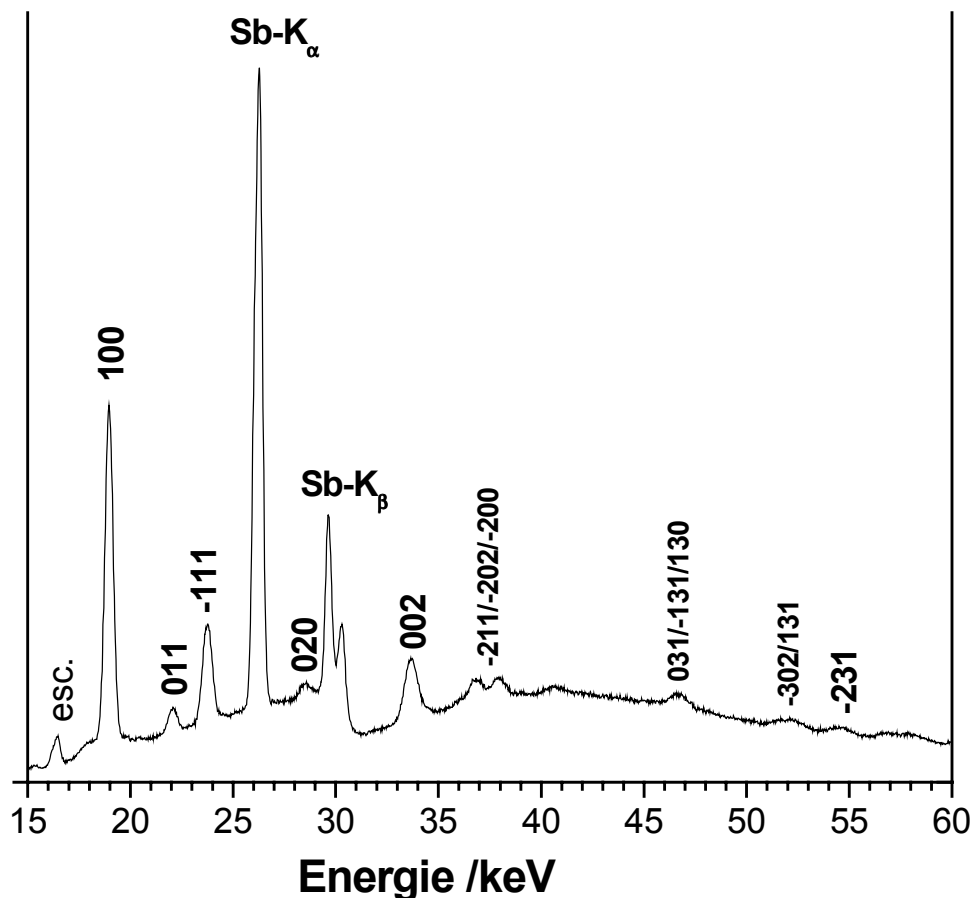


Abb. 3.6: Diffraktogramm von $Mn_2Sb_2S_5(DAP)$ bei einem Detektorwinkel von $\Theta = 1.96^\circ$.

Die Reaktionstemperatur betrug $120^\circ C$, die Reaktionszeit 3 Stunden. Die Reflexe des Produkts sind mit Miller'schen Indizes versehen.

Mit diesen Einstellungen läßt sich das Kristallwachstum sehr gut zeitaufgelöst beobachten. Für die Reaktion von Mn/Sb/S mit 1,3-Diaminopropan hat sich eine Aufnahmezeit von 300 Sekunden für ein Diffraktogramm als guter Kompromiß zwischen Auflösung und Intensität erwiesen. Um verschiedene Meßreihen

miteinander vergleichen zu können, wird wie in Kapitel 3.2 beschrieben eine Normierung auf die $Sb-K_{\alpha}$ -Fluoreszenzlinie durchgeführt. Für jede Meßreihe ergibt sich ein individueller Faktor, so daß sich das Ergebnis als Reaktionsfortschritt $\alpha(t)$ mit $0 < \alpha < 1$ und $\alpha(t_{\infty}) = 1$ darstellen läßt.

Die erste wesentliche Frage ist, ob das Kristallwachstum isotrop in alle Raumrichtungen erfolgt. Dazu werden die α -Werte der Reflexe, die zu verschiedenen Orientierungen gehören, miteinander verglichen. Wie aus Abb. 3.7 deutlich wird, ist die Änderung der α -Werte mit der Reaktionszeit für den (100)- und (-111)-Reflex identisch. Dieser Befund legt den Schluß nahe, daß für die Verfolgung des Kristallwachstums die Auswertung des intensiven (100)-Reflexes ausreichend ist.

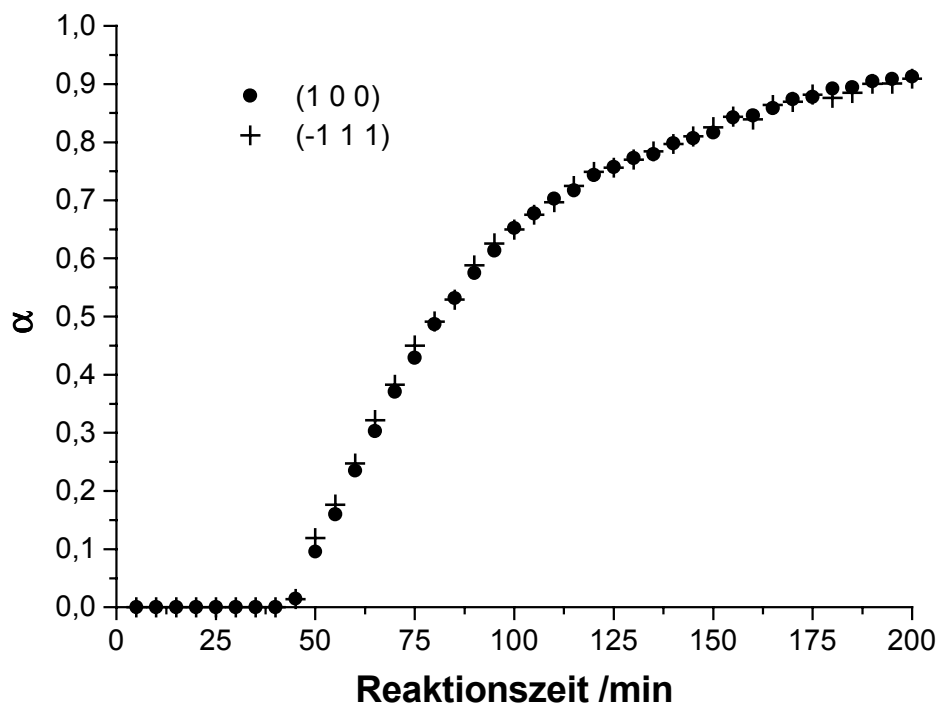


Abb. 3.7: Reaktionsfortschritt α der (100)- und (-111)-Reflexe von $Mn_2Sb_2S_5(DAP)$ in Abhängigkeit von der Reaktionszeit.

Neben der Änderung der Reflexintensitäten lassen sich die Halbwertsbreiten der Reflexe als Funktion der Zeit analysieren. Für die Kristallisation der Verbindung $Mn_2Sb_2S_5(DAP)$ wird nahezu eine Konstanz der Peakbreiten aller Reflexe über den gesamten Reaktionsbereich beobachtet, die Änderung der Halbwertsbreiten mit der Reaktionszeit beträgt weniger als 10% (Abb. 3.8). Die Kristallinität und die Kristallgrößen sind demnach bereits zu Wachstumsbeginn sehr ausgeprägt, die Fehlordnung in den Kristalliten ist klein. Man kann davon ausgehen, daß aus den

Baueinheiten der Vorstufen die Zielphase direkt kristallin gebildet wird. Da der Untergrund der Diffraktogramme keine besonders ausgeprägten Modulationen aufweist, kann die Bildung großer Anteile amorpher Phasen vor dem Kristallisationsbeginn ausgeschlossen werden.

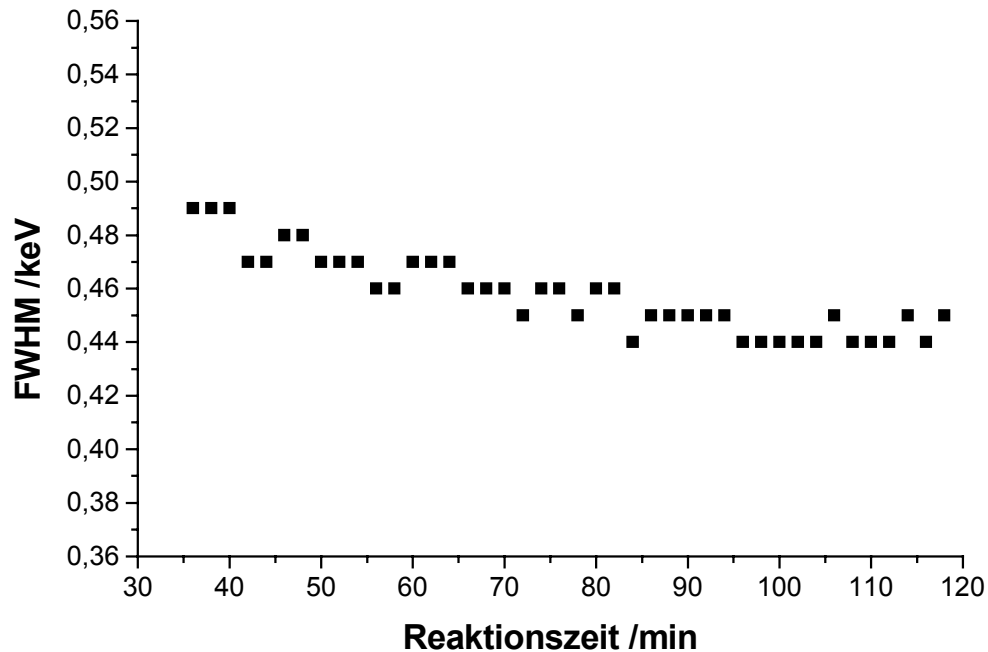


Abb. 3.8: Die Halbwertsbreite des (100)-Reflexes von $Mn_2Sb_2S_5(DAP)$ in Abhängigkeit von der Reaktionszeit bei einer Reaktionstemperatur von $120^\circ C$.

Precursor und Intermediate

Der zweite Punkt, der durch *In-situ*-Messungen geklärt werden kann, ist die Frage nach Precursoren und Intermediaten vor der eigentlichen Produktbildung. Definitionsgemäß enthält ein Intermediat im Gegensatz zu einem Precursor bereits alle Bestandteile der Zielverbindung, weist jedoch eine von der Zielverbindung abweichende Struktur auf. Die Zwischenstufen müssen aber kristallin auftreten und eine gewisse Mindestkonzentration und Mindestkorngröße aufweisen, um detektiert werden zu können. Eine Existenz weiterer Zwischenphasen ist demnach möglich, auch wenn keine Reflexe in den Spektren beobachtet werden. Amorphe Zwischenstufen könnten sich allerdings durch eine Modulation des Untergrundes bemerkbar machen. Diese Möglichkeit kann jedoch bei den hier vorgestellten

Experimenten ausgeschlossen werden. Lassen sich Intermediate erfassen, können wertvolle Hinweise auf den Reaktionsmechanismus gewonnen werden.

Im System Mn/Sb/S/1,3-Diaminopropan konnte ein Precursor und ein Intermediat beobachtet werden. Der Precursor tritt unabhängig von der Reaktionstemperatur unmittelbar nach Meßbeginn auf und zeigt mindestens 10 charakteristische Reflexe. Die beiden intensivsten Reflexe liegen bei $d = 6.9$ und 6.3 \AA , wobei sich der erste bei dem gewählten Detektorwinkel unter der Sb- K_{α} -Fluoreszenzlinie verbirgt. Zunächst wurden Einzelversuche durchgeführt, um Hinweise zu erhalten, ob die vorhandenen Reaktionspartner synchron am ersten Reaktionsschritt teilnehmen oder sukzessiv in die Reaktionsfolge eingreifen und ob die erste Zwischenstufe ein Precursor oder ein Intermediat ist. Es wurden Ansätze den Reaktionsbedingungen ausgesetzt, in denen jeweils auf einen Bestandteil der Eduktmischung verzichtet wurde. Während in manganfreien Ansätzen keine Reflexe beobachtet werden konnten, enthielten die Spektren der antimonfreien Ansätze die Reflexe der ersten Zwischenstufe (Abb. 3.9). Es konnte nachgewiesen werden, daß es sich um einen antimonfreien Precursor handelt, der nur Mangan, Schwefel und DAP enthält.

Der Mn-Precursor konnte auch *Ex-situ* in einer Abbruchreaktion gewonnen werden. In Abb. 3.10 ist das Pulverdiffraktogramm eines gerührten Ansatzes von Mn, S und DAP nach einer Reaktionszeit von 15 Minuten bei 100°C dargestellt. Die Phase ist wasserempfindlich und wurde nur mit Aceton gewaschen.

Die Zielverbindung läßt sich auch darstellen, indem Mn, S und Amin in den der Reaktion entsprechenden Mengen eingesetzt wird. Wird nach Bildung des Precursors das Antimon zu der Reaktionsmischung gegeben, erfolgt der Umsatz zu $Mn_2Sb_2S_5(\text{DAP})$. Dies legt den Schluß nahe, daß es sich um eine echte Vorstufe der Reaktion handelt und nicht um ein Nebenprodukt. Bei Anwesenheit von Antimon ist die Lebensdauer des Precursors sehr begrenzt, nach spätestens 15 Minuten sind die zugehörigen Reflexe aus dem Diffraktogramm verschwunden. Ohne die Möglichkeit mit Sb abzureagieren, ist der Precursor über lange Zeit beständig. Allerdings tritt nach etwa 20 Minuten ein zusätzlicher, stark verbreiteter Reflexe mit einem d -Wert von $\sim 10 \text{ \AA}$ auf. In Abb. 3.9 ist ein Diffraktogramm dargestellt, das neben den Reflexen des Mn-Precursors den später dazukommenden Reflex (Aufnahmezeit jeweils 300 Sekunden, Reaktionstemperatur 90°C) enthält. Das Nebenprodukt setzt sich nicht mehr mit Sb um, so daß bei geringeren Reaktionstemperaturen infolge des verzögerten Sb-Angriffs auf den Mn-Precursor eine Herabsetzung der Ausbeute

angenommen werden kann. Tatsächlich enthalten die Diffraktogramme der Meßreihen, die bei niedrigeren Temperaturen aufgenommen wurden, Hinweise auf das Nebenprodukt.

Eine EDX-Analyse des *Ex-situ* gewonnenen Precursors ergab ein Mn:S-Verhältnis von 32:68%. Unter der Annahme, daß die Probe noch einen geringen Anteil elementares Edukt-Mangan enthält, kommt dieser Wert dem Verhältnis der Zielverbindung (2:5) bereits sehr nahe, möglicherweise ist ein $[Mn_2S_5]^{4-}$ - Fragment der Heterocubaneinheit bereits im Precursor vororganisiert. Eine C,H,N,S-Elementanalyse ergab ein im Vergleich zur Zielverbindung verdoppeltes (C,H,N):S-Verhältnis. Das legt den Schluß nahe, daß die im Vergleich zur Zielverbindung unbesetzten Mangan-Koordinationsstellen des Fragmentes durch Stickstoffatome eines zweiten Diamin-Moleküls besetzt werden. Der Precursor könnte die Zusammensetzung $H_4[Mn_2S_5(DAP)_2]$ besitzen.

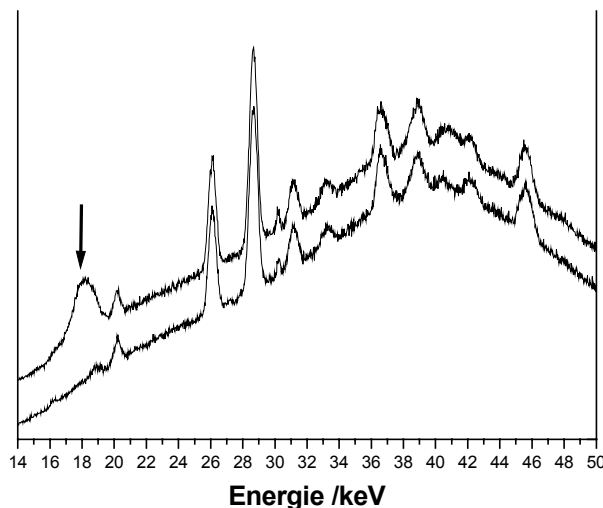


Abb. 3.9: *In-situ*-EDXRD-Spektren des Precursors (Synthese ohne Sb) nach 10 Minuten (untere Kurve) und nach 40 Minuten (obere Kurve) Reaktionszeit. Der Pfeil zeigt den Reflex des entstehenden Nebenprodukts.

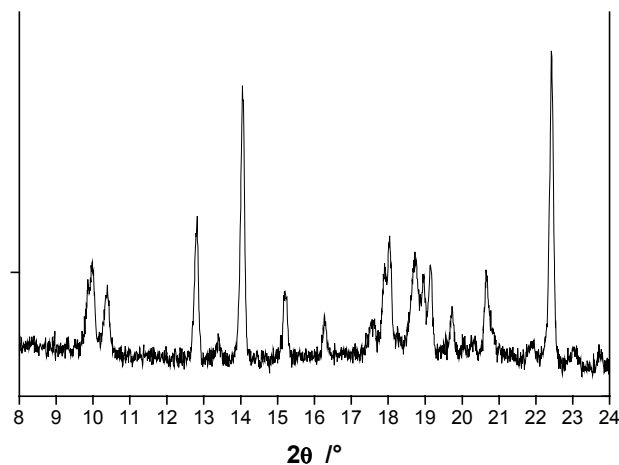


Abb. 3.10: Pulverdiffraktogramm des unter *Ex-situ*-Bedingungen dargestellten Precursors nach 15 Minuten Reaktionszeit bei 100°C.

Im Raman-Spektrum (Abb. 3.11) sind zwei intensive Banden bei 405 und 443 cm^{-1} zu erkennen, welche den Mn-S-Schwingungen zugeordnet werden können, während drei weitere Banden zwischen 221 und 266 cm^{-1} auf die Mn-N-Schwingungen zurückzuführen sind.

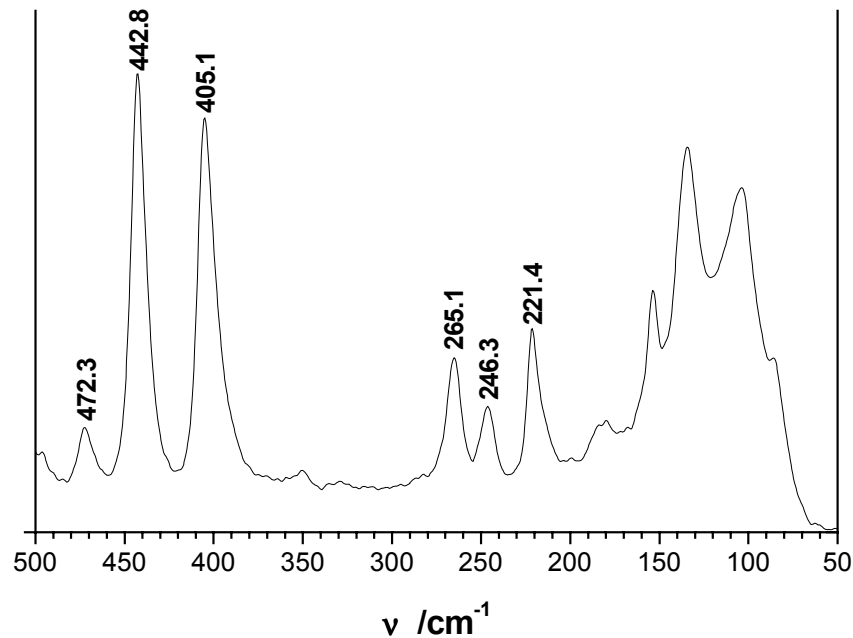


Abb.3.11: Raman-Spektrum des Precursors

Die zweite kristalline Verbindung ist ein Intermediat und konnte nur bei Reaktionstemperaturen bis 105°C beobachtet werden. Allerdings liegt die Vermutung nahe, daß es auch bei höheren Temperaturen eine Rolle spielt. In diesem Fall könnte die Weiterreaktion so schnell erfolgen, daß jeweils nur sehr kleine Mengen oder zu kleine Kristallite in der Reaktionsmischung vorhanden sind. Eine Detektierbarkeit im Diffraktogramm wäre dann trotz Anwesenheit der Phase nicht mehr möglich. Das Intermediat enthält auch Antimon, tritt ohne nennenswerte Induktionszeit auf und zeigt seinen intensivsten Reflex bei einem d-Wert von 9.08 Å. Weitere charakteristische Reflexe finden sich bei d-Werten von 8.46, 7.49 und 4.3 Å. Nach einer temperaturabhängigen Zeit, in der sich die Reflexintensitäten nicht signifikant ändern, nehmen die Intensitäten der Reflexe ab. Parallel dazu erscheinen die Produktreflexe. Abbildung 3.12 zeigt die zeitabhängige Intensitätsänderung des Reflexes mit der höchsten Intensität im Vergleich mit dem (100)-Produktreflex bei einer Reaktionstemperatur von 105°C dargestellt als Reaktionsfortschritt α gegen die Reaktionszeit t .

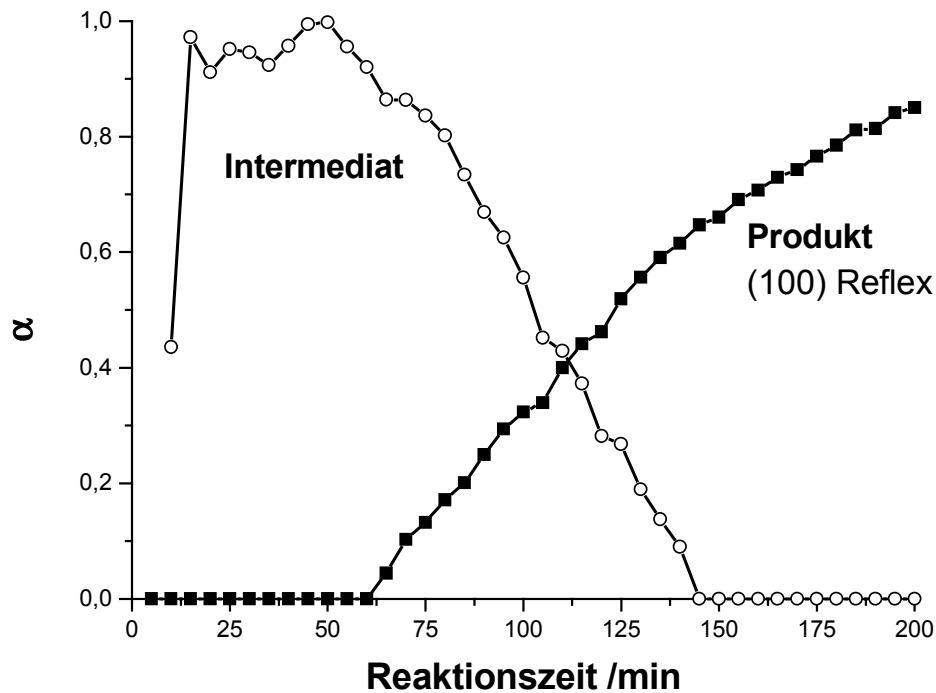


Abb. 3.12: Änderung der Reflexintensitäten, dargestellt als Reaktionsfortschritt α , von Intermediat (Reflex bei $d = 9.08 \text{ \AA}$) und Produkt mit der Reaktionszeit t . Die durchgezogenen Linien sollen den Verlauf verdeutlichen.

Für den Umwandlungsprozeß des Intermediates in die Zielphase lassen sich mehrere Szenarien diskutieren:

- Es findet eine echte Festkörperumwandlung statt, amorphe oder gelöste Zwischenphasen spielen keine Rolle
- Das Intermediat wird zunächst vollständig in eine amorphe Phase umgewandelt, dann erst folgt nach Keimbildung eine Produktkristallisation
- Das Intermediat wird vollständig gelöst, aus der Lösung erfolgen Keimbildung und Produktkristallisation
- Intermediatbildung und Produktkristallisation erfolgen in zwei voneinander völlig unabhängigen Prozessen

Der Reaktionsfortschritt, wie er in Abb. 3.12 dargestellt ist, deutet darauf hin, daß ein klarer Zusammenhang zwischen Intermediat und Zielphase besteht. Die Intensität der Intermediatreflexe nimmt simultan mit dem Wachstum der Produktreflexe ab, der Beginn der Abnahme fällt mit dem Auftritt der Produktkristallisation zusammen. Daher kann Möglichkeit d) ausgeschlossen werden, die Bildung des Intermediates kann nicht nur eine Konkurrenz- oder Nebenreaktion sein. Gegen eine

Festkörperumwandlung (Möglichkeit a)) spricht neben der generell geringen Wahrscheinlichkeit für derartige Prozesse die mit abnehmender Intensität deutlich steigende Halbwertsbreite des Intermediatreflexes. Vermutlich erfolgt die Umwandlung in die Zielphase in der Form, daß eine geringe Menge des Intermediates amorph oder gelöst vorliegt und zeitnah das Produkt kristallisiert. Dafür spricht auch, daß die Summe der α -Werte zu jedem Zeitpunkt in der Größenordnung von 1 auftritt. Vermutlich liegt also ein Mechanismus nach b) oder c) vor, eine genauere Unterscheidung ist mit den angewendeten Methoden nicht möglich.

In Abbildung 3.13 sind die Diffraktogramme für die Reaktion bei 105°C dargestellt. Zunächst treten nur Reflexe des antimonfreien Precursors mit einer kurzen Lebensdauer von wenigen Minuten auf. Dann folgen die Reflexe des Intermediates, das während der folgenden 60 Minuten mit nahezu gleichbleibenden Reflexintensitäten existiert. Dann beginnt die Zielverbindung $Mn_2Sb_2S_5(\text{DAP})$ zu kristallisieren, während die Reflexe des Intermediates abnehmen. Nach weiteren 85 Minuten können keine Intermediatreflexe beobachtet werden. Der Detektorwinkel beträgt bei der Aufnahme der Spektren $\theta = 1.9641^\circ$, so daß der intensivste Reflex des Intermediates bei einer Energie von $E = 19.923 \text{ keV}$ auftritt.

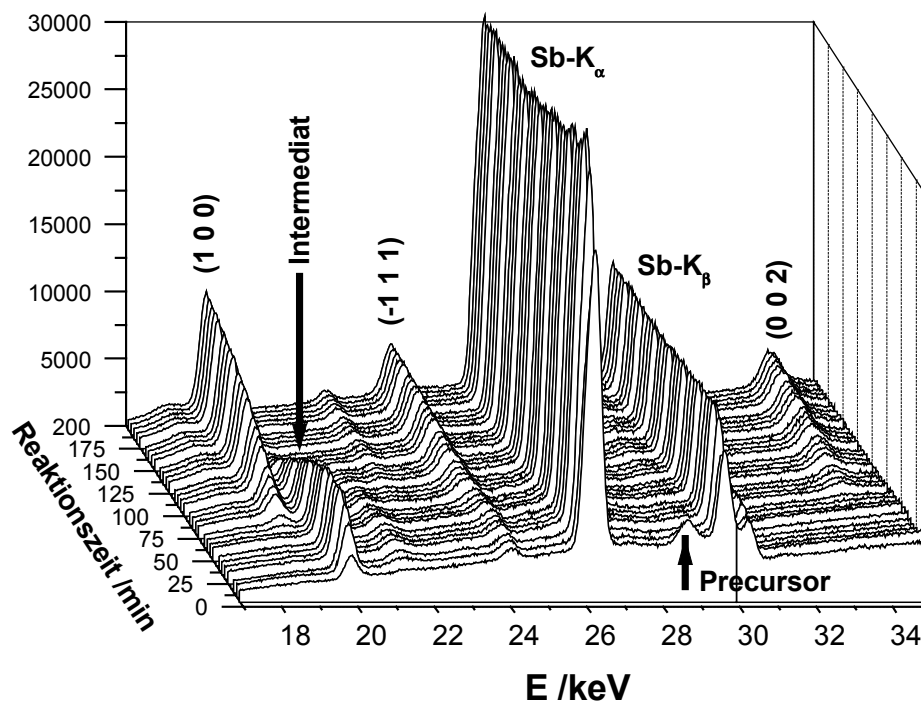


Abb. 3.13: EDXRD-Spektren einer Reaktion bei 105°C in Abhängigkeit von der Reaktionszeit, die Reflexe von Precursor und Intermediat sind markiert. Die Zahlen bezeichnen Miller'sche Indizes der Zielverbindung $Mn_2Sb_2S_5(\text{DAP})$.

Temperaturabhängigkeit

Eine Änderung der Reaktionstemperatur wirkt sich sehr stark auf die Produktbildung aus. Das untersuchte Temperaturfenster reicht für die Verbindung $Mn_2Sb_2S_5(DAP)$ von 95 bis 130°C. Bei 130°C wird die Bildung einer Hochtemperatur-Nebenphase in Form von langen, roten Nadeln beobachtet. Allerdings waren die Kristallite zu dünn für eine Einkristallanalyse. In der Substanz konnte kein Mangan nachgewiesen werden, vermutlich basiert die Struktur auf dem $Sb_{21}S_{34}$ -Netzwerk^[101]. Unterhalb von 95°C verlängert sich die Reaktionszeit so stark, daß eine *In-situ*-Untersuchung zu zeitaufwendig wird.

Neben der Beobachtbarkeit des Intermediates ist auch die Induktionszeit t_0 bis zum Auftauchen der Produktreflexe temperaturabhängig. Bei einer Reaktionstemperatur von 130°C konnten bereits nach 20 Minuten die ersten Produktreflexe beobachtet werden, bei 95°C verlängert sich die Induktionszeit auf 120 Minuten (Tabelle 3.5). Das anschließende Kristallwachstum erfolgt bei höherer Temperatur ebenfalls deutlich schneller, wie sich an den Halbwertszeiten des Produktwachstums ablesen läßt. Die Halbwertszeit $t_{0,5}$ bezeichnet die Zeit zwischen t_0 und dem Zeitpunkt, an dem ein Umsatz von 50 % ($\alpha = 0.5$) erreicht ist und verkürzt sich von 125 Minuten bei 95°C bis auf 16 Minuten bei 130°C (Tabelle 3.5). In Abb. 3.14 ist der Reaktionsfortschritt α in Abhängigkeit von der Reaktionstemperatur für den Reflex (100) dargestellt.

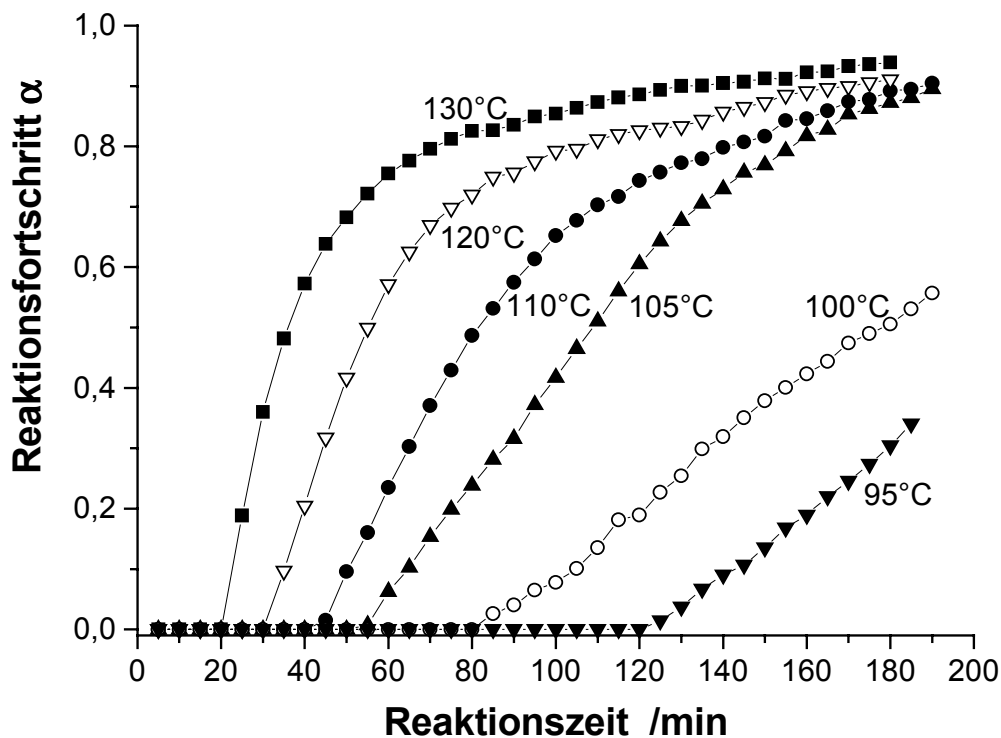


Abb. 3.14: Reaktionsfortschritt α der (100)-Reflexe von $Mn_2Sb_2S_5(DAP)$ in Abhängigkeit von der Reaktionszeit bei unterschiedlichen Reaktionstemperaturen. Die durchgezogenen Linien sollen den Verlauf verdeutlichen.

Für eine quantitative Auswertung müssen zunächst die kinetischen Daten ermittelt werden. Wie in Kapitel 3.2 beschrieben, wurden für jede untersuchte Temperatur die Werte für den Reaktionsexponenten m und die Geschwindigkeitskonstante k bestimmt. Die kinetischen Daten sind in Tabelle 3.5 aufgeführt, eine graphische Auftragung der Induktionszeiten t_0 , Halbwertszeiten $t_{0.5}$ und Geschwindigkeitskonstanten k in Abhängigkeit von der Reaktionstemperatur zeigt Abbildung 3.15. Eine Ermittlung der kinetischen Daten ist nur möglich für die Reaktionsbereiche, die nach gleichbleibendem Mechanismus ablaufen. Um diesen Bereich zu ermitteln wird ein Sharp-Hancock-Plot angefertigt. Abbildung 3.16 zeigt Sharp-Hancock-Plots für verschiedene Reaktionstemperaturen. Es fällt auf, daß die Auftragung für 130°C einen Knick aufweist, der bei einem Wert von $\alpha = 0.8$ auftritt. Hier findet offensichtlich ein Mechanismuswechsel statt, die kinetischen Daten werden für $\alpha < 0.8$ und $\alpha > 0.8$ getrennt ermittelt.

T	t_0	$t_{1/2}$	α	m (SH)	k (SH)	k(AE)
95°C	7200	7500	0-0.5	1,02(1)	8,76E-05	9,17E-05
100°C	4800	6000	0.05-1	1,29(1)	1,29E-04	1,28E-04
105°C	3300	3600	0-0.9	1,14(2)	1,53E-04	2,02E-04
110°C	2400	2400	0-0.9	1,18(1)	2,27E-04	2,16E-04
120°C	1800	1500	0.05-1	1,11(1)	3,48E-04	3,69E-04
125°C	1500	1200	0-1	1,31(3)	4,18E-04	4,80E-04
130°C	1200	950	0.25-0.75	1,05(3)	5,64E-04	
130°C			0.75-1	0,56(2)	7,90E-04	

Tabelle 3.5: Kinetische Daten des Kristallwachstums von $Mn_2Sb_2S_5(DAP)$

$m(SH)$ = Reaktionsexponent, ermittelt nach Sharp-Hancock

$k(SH)$ = Geschwindigkeitskonstante, ermittelt nach Sharp-Hancock

$k(AE)$ = Geschwindigkeitskonstante, ermittelt nach Avrami-Eroféev

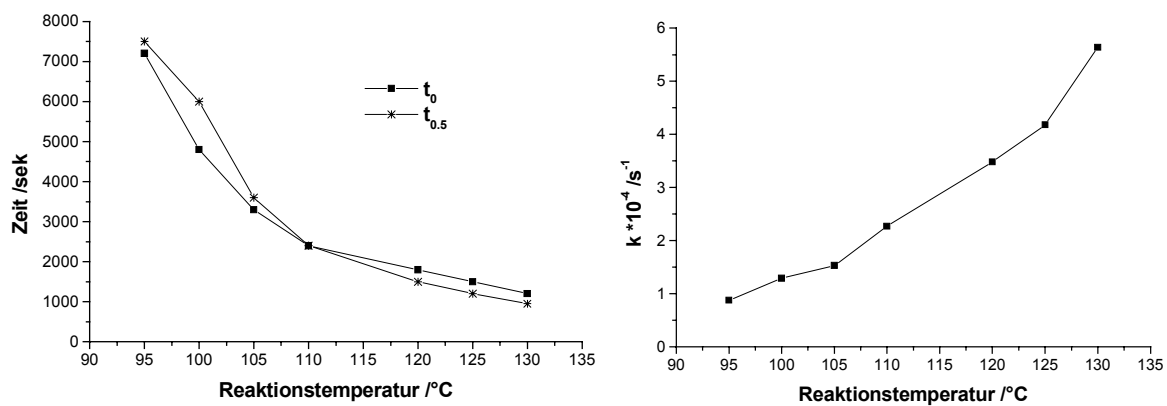


Abb. 3.15: Experimentell ermittelte Induktionszeiten t_0 , Halbwertszeiten $t_{0.5}$ (links) und Geschwindigkeitskonstanten k (rechts) in Abhängigkeit von der Reaktionstemperatur.

Die durchgezogenen Linien sollen den Verlauf verdeutlichen.

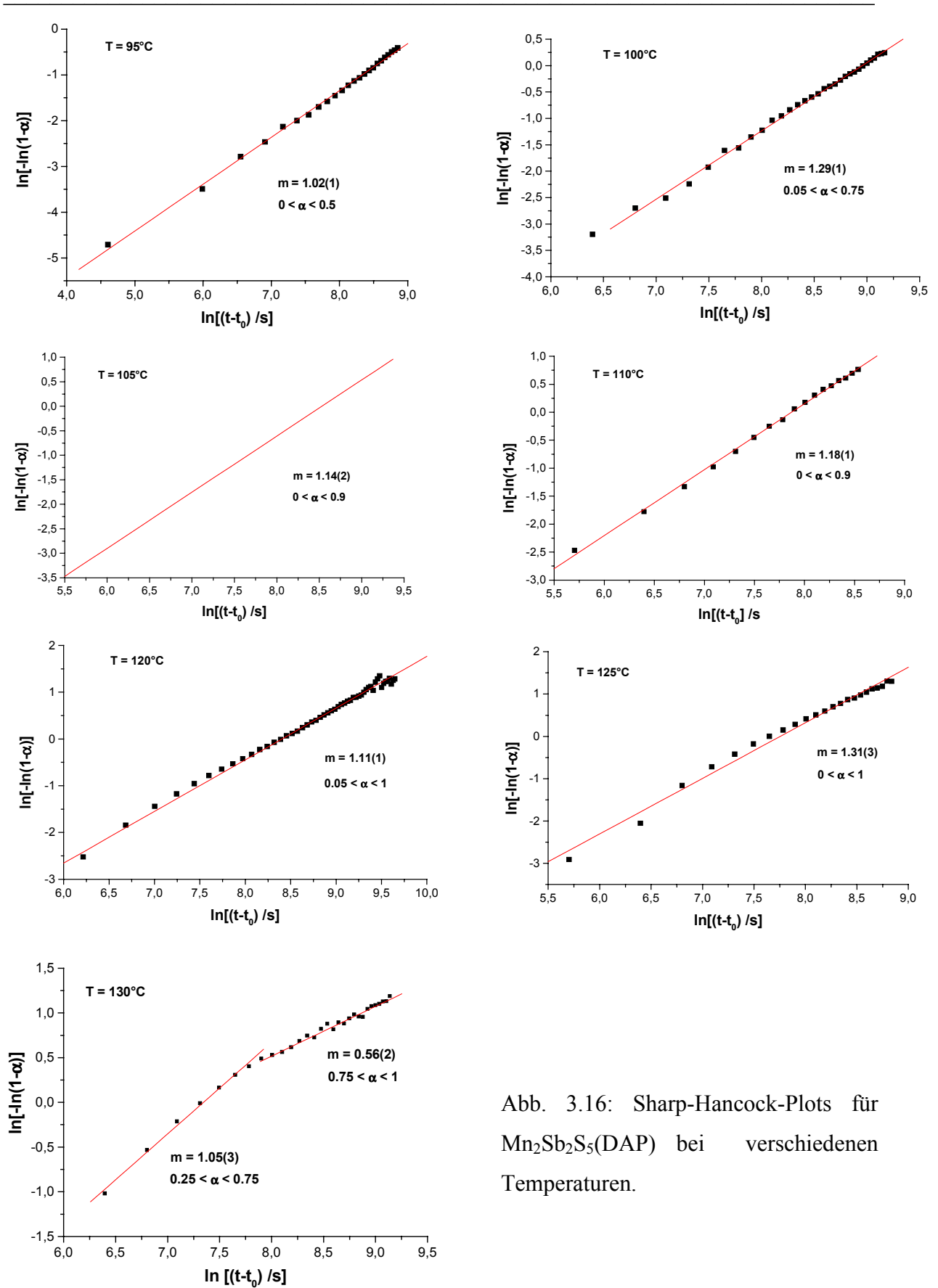


Abb. 3.16: Sharp-Hancock-Plots für $Mn_2Sb_2S_5(DAP)$ bei verschiedenen Temperaturen.

Mit den ermittelten Geschwindigkeitskonstanten k lässt sich auch ein Arrhenius-Plot anfertigen. Aus der Arrhenius-Gleichung $\ln(k) = \ln(A) - E_a/RT$ kann die Aktivierungsenergie des Kristallisationsprozesses bestimmt werden, indem $\ln(k)$ gegen $1/T$ aufgetragen wird (Abbildung 3.17). Trotz der sehr begrenzten Aussagekraft aufgrund nicht erfüllter Rahmenbedingungen erlaubt der Arrhenius-Plot zumindest einen Vergleich ähnlicher Systeme. Für die Kristallisation von $Mn_2Sb_2S_5(DAP)$ wird eine Aktivierungsenergie $E_a = 63(3)$ kJ/mol erhalten. Die Größenordnung erscheint plausibel, der Wert liegt im Rahmen der experimentellen Werte für die Bildung von Zeolithen^[36,111,112].

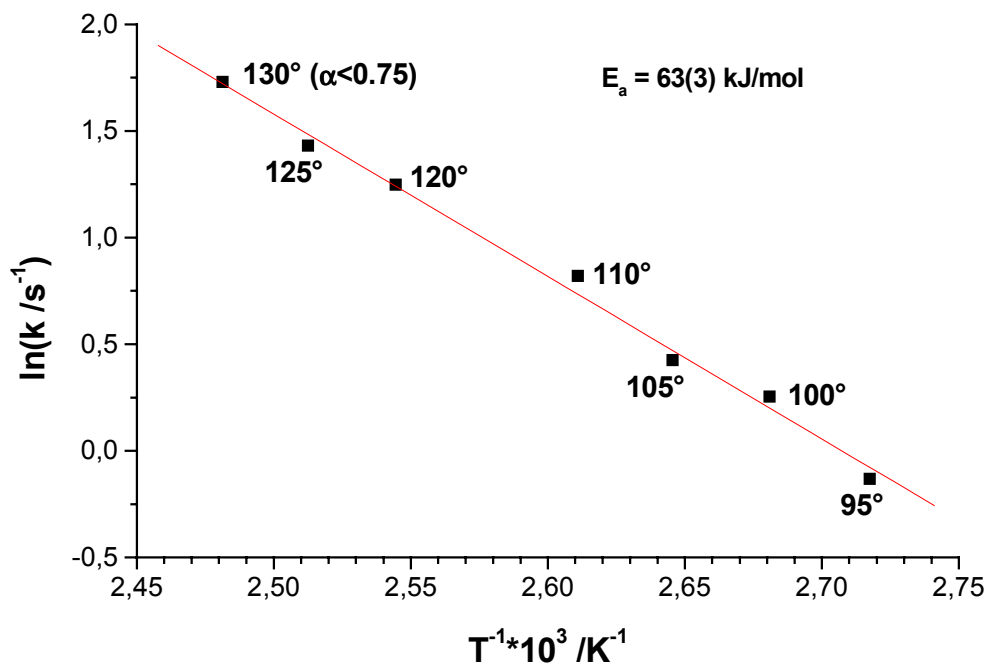


Abb. 3.17: Arrhenius-Plot für das Kristallwachstum von $Mn_2Sb_2S_5(DAP)$

Reaktionsmechanismen

Aus den Werten für den Reaktionsexponenten m und die Geschwindigkeitskonstante k lassen sich Rückschlüsse auf die zugrundeliegenden Reaktionsmechanismen ziehen. Eine Auftragung der Funktionen $\alpha(T)$ gegen $t/t_{0.5}$ ermöglicht den Vergleich mit den theoretischen Kurven verschiedener Wachstumsmodelle (vgl. Kapitel 3.2). Dazu wird zunächst der Reaktionsfortschritt α für die verschiedenen Wachstumsmodelle gegen $t/t_{0.5}$ aufgetragen, dann wird das Diagramm um die

experimentellen Meßwerte ergänzt. So kann für jede Temperatur ein Vergleich mit den theoretischen Modellen gezogen werden. Berücksichtigt wurden die diffusionskontrollierten Modelle D1, D2, D3 (Jander), D4 (Ginstling-Brounshtein), die Modelle mit Phasengrenzkontrolle R2 und R3, die Reaktion erster Ordnung F1 sowie die Nukleationsmodelle von Avrami-Erovéef A2 und A3.

Abbildung 3.18 zeigt den Vergleich der experimentellen Daten mit den verschiedenen theoretischen Wachstumsmodellen. Die Kurven mit den experimentellen Werten deuten für alle Temperaturen bis 120°C auf eine gute Übereinstimmung mit den Modellen R2/R3/F1 hin. Eine weitere Unterscheidung dieser drei Modelle ist nicht möglich, da deren Kurven bis zu einem Reaktionsfortschritt von $\alpha = 0.5$ fast identisch sind. Für $\alpha > 0.5$ divergieren die drei Kurven zwar deutlich, aber die Meßreihen streuen im Bereich von allen drei Modellen, so daß auf eine weitere Zuordnung verzichtet wird. Die Diffusions- und Nukleationsmodelle können aber ausgeschlossen werden. Für eine auf 130°C erhöhte Reaktionstemperatur ändert sich das Bild allerdings: Folgt die experimentelle Kurve bei kleineren α -Werten noch den Modellen F1/R2/R3, gewinnt mit fortschreitender Reaktion offensichtlich die Diffusion an Einfluß: oberhalb von $\alpha = 0.6$ verläßt die experimentelle Kurve den Bereich der Phase-Boundary-Modelle und nähert sich klar dem Modell der dreidimensionalen Diffusionskontrolle D3 an. Dieses Verhalten korreliert mit dem im Sharp-Hancock-Plot beobachteten Mechanismuswechsel ab $\alpha = 0.75$. Mit dem Mechanismuswechsel steigt auch die Geschwindigkeitskonstante signifikant von $5.64 \cdot 10^{-4}$ auf $7.9 \cdot 10^{-4} \text{ s}^{-1}$ an.

Eine weitere experimentell ermittelte Größe ist der Reaktionsexponent m . Die theoretischen Werte für die verschiedenen Modelle sind in Tabelle 3.3 (Kapitel 3.2) zusammengefaßt. Für die Modelle F1/R2/R3 findet man Werte von 1.0 (F1) bis 1.11 (R2), für die diffusionskontrollierten Modelle nehmen die Werte auf 0.62 bis 0.54 ab. Die mit dem Sharp-Hancock-Plot ermittelten Reaktionsexponenten liegen für die Umsetzungen mit einheitlichem Mechanismus bei $m = 1.02$ (95°C) bis 1.31 (125°C). Für die Reaktion bei 130°C erhält man natürlich zwei verschiedene Werte, $m = 1.05$ für $\alpha < 0.75$, $m = 0.56$ für $\alpha > 0.75$. Die Größenordnung der Reaktionsexponenten paßt also sehr gut zu den diskutierten theoretischen Modellen, auch der Mechanismuswechsel bei höherer Reaktionstemperatur wird bestätigt.

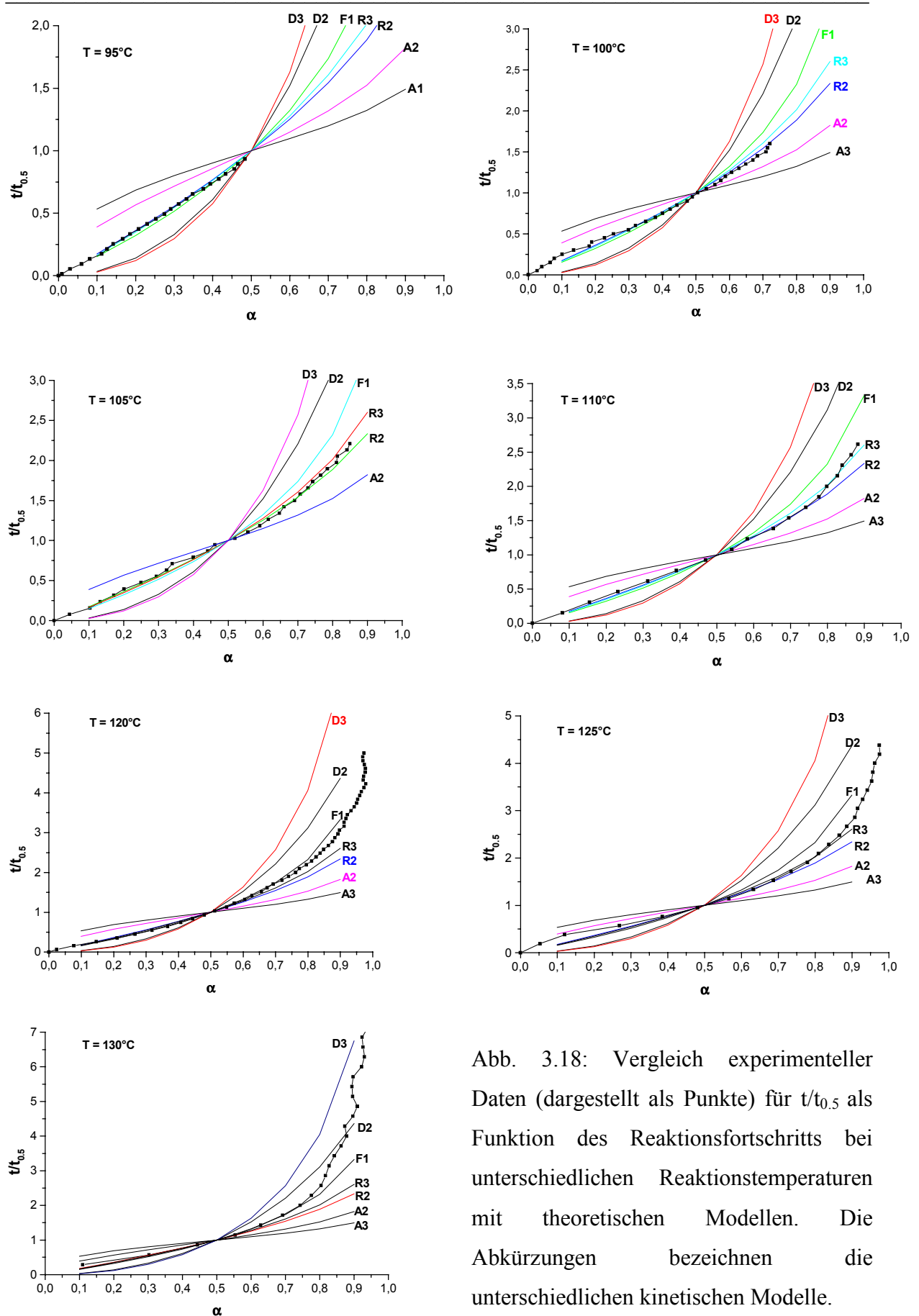


Abb. 3.18: Vergleich experimenteller Daten (dargestellt als Punkte) für $t/t_{0.5}$ als Funktion des Reaktionsfortschritts bei unterschiedlichen Reaktionstemperaturen mit theoretischen Modellen. Die Abkürzungen bezeichnen die unterschiedlichen kinetischen Modelle.

3.5 Das System Mn-Sb-S-MDAP

Bei Verwendung von *N*-Methyl-1,3-Diaminopropan anstelle von DAP wird eine zu $Mn_2Sb_2S_5(DAP)$ isostrukturelle Verbindung gebildet, deren Kristallwachstum ebenso untersucht wurde. Die zusätzliche Methylgruppe führt zu leicht veränderten Gitterparametern, so daß sich beide Verbindungen trotz großer Ähnlichkeit im Diffraktogramm gut unterscheiden lassen. Eine veränderte Basizität des Stickstoffatoms und damit eine veränderte Aktivität des "Templats" läßt Änderungen in der Reaktionskinetik erwarten, die mit *In-situ*-Beugungsmethoden detektiert werden sollte.

Da die Reflexe von $Mn_2Sb_2S_5(MDAP)$ ähnliche Lagen aufweisen wie die Reflexe von $Mn_2Sb_2S_5(DAP)$, wurden ähnliche Rahmenbedingungen für die *In-situ*-Untersuchung gewählt. Der Detektorwinkel wurde bei 1.96° gehalten. In Abb. 3.19 ist das Spektrum der Zielverbindung dargestellt. Da die Induktionszeit gegenüber $Mn_2Sb_2S_5(DAP)$ verkürzt ist und die Kristallwachstumskurve steiler verläuft, wurde eine höhere Zeitauflösung für die Aufnahme der Diffraktogramme von 120 Sekunden gewählt.

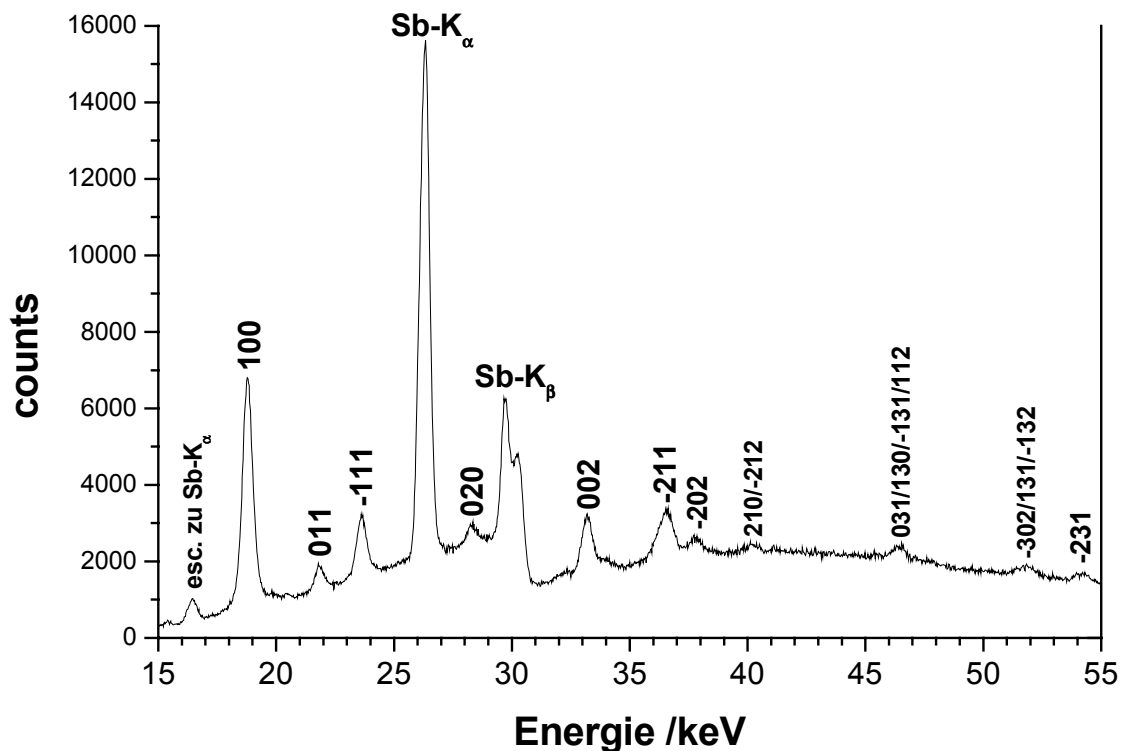


Abb. 3.19: Diffraktogramm von $Mn_2Sb_2S_5(MDAP)$ bei einem Detektorwinkel von $\Theta = 1.96^\circ$.

Die Reaktionstemperatur betrug $110^\circ C$, die Reaktionszeit drei Stunden.

Precursor und Intermediate

Wird bei der Synthese statt DAP das Amin MDAP eingesetzt, wird ein wesentlicher Unterschied gefunden: In dem untersuchten Temperaturbereich konnten keine analogen Precursoren oder Intermediate beobachtet werden. In den Spektren werden nur Reflexe der Zielverbindung beobachtet. Auch bei tiefen Reaktionstemperaturen lassen sich keine kristallinen Zwischenstufen finden. Abb. 3.20 zeigt den zeitlichen Verlauf der Reaktion bei der relativ niedrigen Temperatur von 95°C . Das Auftreten eines röntgenamorphen Precursors oder Intermediates ist unwahrscheinlich, da dies zu einer Modulation des Untergrundes führen sollte. Dies ist nicht der Fall, die Halbwertsbreiten der Reflexe weisen keine Auffälligkeiten auf. Eine analoge antimonfreie Vorstufe, die bei der Verwendung von DAP eindeutig nachweisbar ist, lässt sich mit MDAP nicht synthetisieren. Das Fehlen dieser Stufe weist deutlich auf einen anderen Reaktionsverlauf hin, obwohl die Zielverbindungen isostrukturell sind und dies daher nicht erwartet werden konnte. Versuche ohne Zugabe von Antimon und nur unter Verwendung von Mn, S und MDAP haben ergeben, daß bei den verwendeten Temperaturen elementares Mangan nicht aufgelöst wird. Obwohl sich der Schwefel wie bei DAP sofort bei Aminzugabe bereits bei Raumtemperatur zu einem roten Polysulfid löst, bleibt das Mangan auch nach 30 Minuten bei 110°C unangetastet.

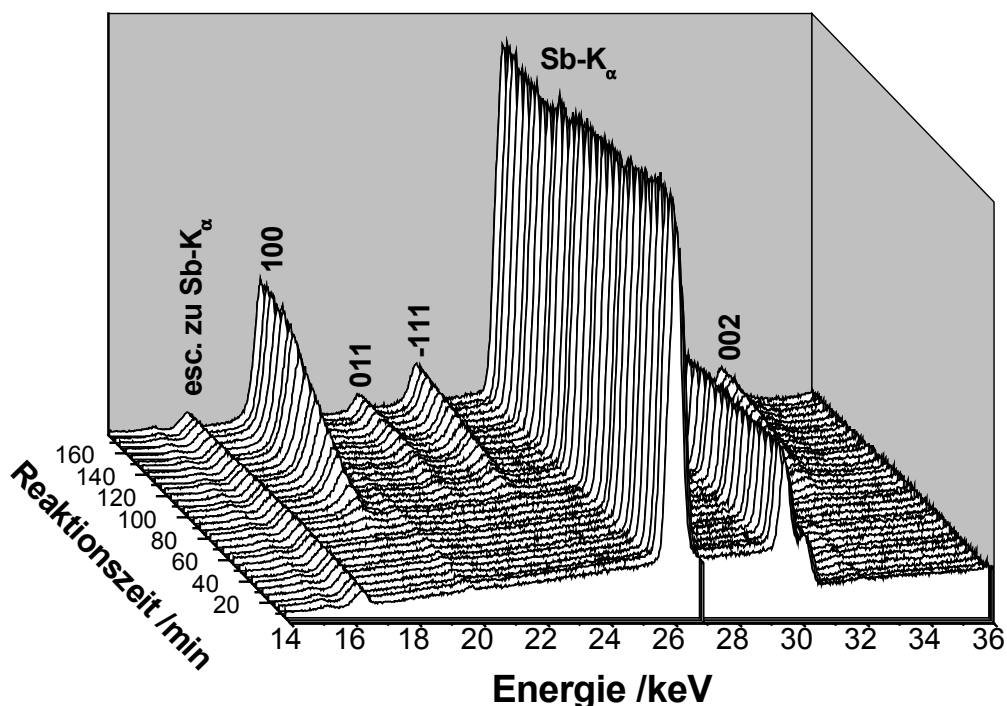


Abb. 3.20: EDXRD-Spektren einer Reaktion bei 95°C in Abhängigkeit von der Reaktionszeit.

Auf Grundlage dieses Befundes wurde der Reaktionsablauf mit MDAP auf Richtungsisotropie untersucht. Aber auch in diesem Fall wachsen die Reflexe isotrop in alle Raumrichtungen, wie der Vergleich des Reaktionsfortschritts α der (100)- und (-111)-Reflexe mit der Reaktionszeit belegt (Abb. 3.21).

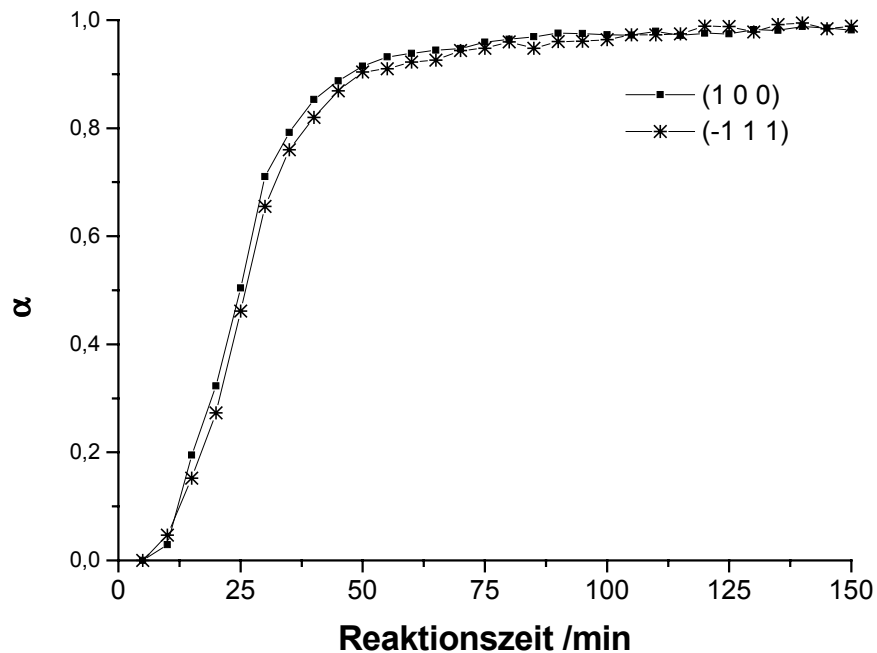


Abb. 3.21: Reaktionsfortschritt α der (100)- und (-111)-Reflexe von $Mn_2Sb_2S_5(MDAP)$ in Abhängigkeit von der Reaktionszeit. Die durchgezogenen Linien sollen den Verlauf verdeutlichen.

Temperaturabhängigkeit und Reaktionsmechanismen

Die Reaktion von Mangan, Antimon und Schwefel mit *N*-Methyl-1,3-Diaminopropan wurde in einem Temperaturbereich zwischen 85 und 120°C untersucht.

Analog zur Reaktion von DAP führt eine noch niedrigere Reaktionstemperatur zu extrem langen Induktionszeiten, die eine Untersuchung unpraktikabel machen. Bei einer Reaktionstemperatur von 50°C konnten nach einem Tag Produktreflexe neben sehr viel Edukt-Antimon identifiziert werden. Die Zeit bis zur vollständigen Umsetzung ist deutlich länger. Bei Raumtemperatur fand auch nach zwei Wochen kein Produktwachstum statt. Ob eine echte Temperaturschwelle zwischen 20°C und 50°C existiert, könnten nur echte Langzeitversuche klären. In Abb. 3.22 ist der

Reaktionsfortschritt α des (100)-Reflexes mit der Reaktionszeit für verschiedene Reaktionstemperaturen dargestellt.

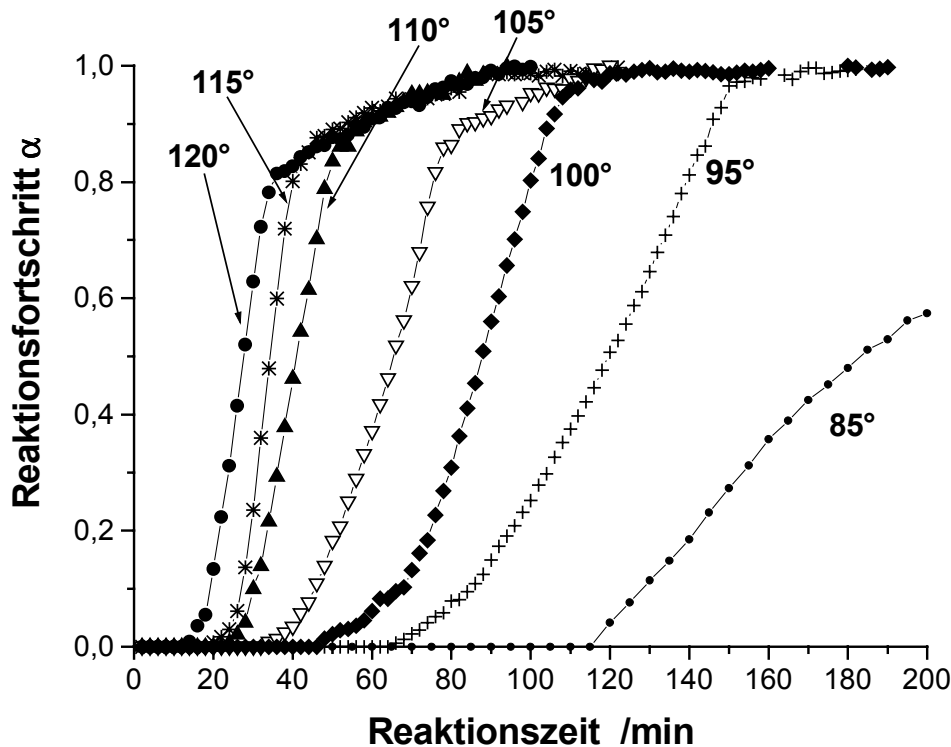


Abb. 3.22: Reaktionsfortschritt α des (100)-Reflexes von $Mn_2Sb_2S_5(MDAP)$ mit der Reaktionszeit für verschiedene Reaktionstemperaturen. Die durchgezogenen Linien sollen den Verlauf verdeutlichen.

Die Induktionszeit t_0 bis zum Auftritt der Produktreflexe ist auch bei dem Einsatz von MDAP stark temperaturabhängig. Bei einer Reaktionstemperatur von 120°C konnten bereits nach 800 Sekunden die ersten Produktreflexe beobachtet werden, bei 85°C verlängert sich die Induktionszeit auf 115 Minuten (Tabelle 3.6). Das anschließende Kristallwachstum erfolgt bei höherer Temperatur ebenfalls deutlich schneller als bei der Reaktion mit DAP, wie sich an den Halbwertszeiten $t_{0.5}$ des Produktwachstums ablesen lässt. Die Halbwertszeit verkürzt sich von 4100 Sekunden ab Induktionszeitpunkt bei 85°C bis auf 850 Sekunden bei 120°C (Tabelle 3.6).

Für eine quantitative Auswertung müssen zunächst die kinetischen Daten ermittelt werden. Für jede untersuchte Temperatur wurden die Werte für den Reaktionsexponenten m und die Geschwindigkeitskonstante k bestimmt (Kapitel 3.2). Zur Überprüfung, ob über den gesamten Zeitraum konstante Mechanismen vorliegen, wurden Sharp-Hancock-Auftragungen erstellt. In Abbildung 3.23 sind

Sharp-Hancock-Plots für verschiedene Reaktionstemperaturen dargestellt. Der lineare Verlauf weist auf Bereiche gleichbleibender Reaktionsmechanismen hin. Eine Linearität über den gesamten Wachstumsbereich wurde nur für Reaktionstemperaturen unterhalb von 105°C gefunden. Ab 105°C wird in allen Auftragungen ein Knick beobachtet, der nach einem Reaktionsfortschritt von $\alpha = 0.8$ auftritt. Hier findet offensichtlich ein Mechanismuswechsel statt, die kinetischen Daten wurden daher für $\alpha < 0.8$ und $\alpha > 0.8$ getrennt ermittelt. Die kinetischen Daten sind in Tabelle 3.6 aufgeführt, in Abbildung 3.24 ist eine graphische Auftragung dargestellt. Wie bereits bei der DAP-Verbindung beobachtet, erhält man für den Bereich $\alpha > 0.8$ höhere Geschwindigkeitskonstanten k als für den Bereich $\alpha < 0.8$.

T	t_0	$t_{1/2}$	α	m (SH)	k (SH)	k(AE)
85°C	6900	4100	0-1	1,07(1)	1,64E-04	1,62E-04
95°C	3900	3300	0.1-0.9	1,96(3)	2,60E-04	2,35E-04
100°C	2800	2450	0.1-0.9	3,13(5)	3,69E-04	3,78E-04
105°C	2000	1920	0.05-0.8	1,97(3)	4,40E-04	4,22E-04
105°C			0.85-1	1,07(6)	7,01E-04	7,33E-04
110°C	1350	1110	0.1-0.8	2,27(4)	7,75E-04	7,74E-04
110°C			0.8-1	0,78(6)	1,36E-03	1,33E-03
115°C	1100	970	0.1-0.8	3,15(6)	9,26E-04	9,24E-04
115°C			0.8-1	0,55(2)	2,17E-03	2,13E-03
120°C	800	850	0.1-0.8	2,18(3)	9,95E-04	9,80E-04
120°C			0.8-1	0,56(2)	1,73E-03	2,15E-03

Tabelle 3.6: Kinetische Daten des Kristallwachstums von $Mn_2Sb_2S_5(MDAP)$

m(SH) = Reaktionsexponent, ermittelt nach Sharp-Hancock

k(SH) = Geschwindigkeitskonstante, ermittelt nach Sharp-Hancock

k(AE) = Geschwindigkeitskonstante, ermittelt nach Avrami-Erofëev

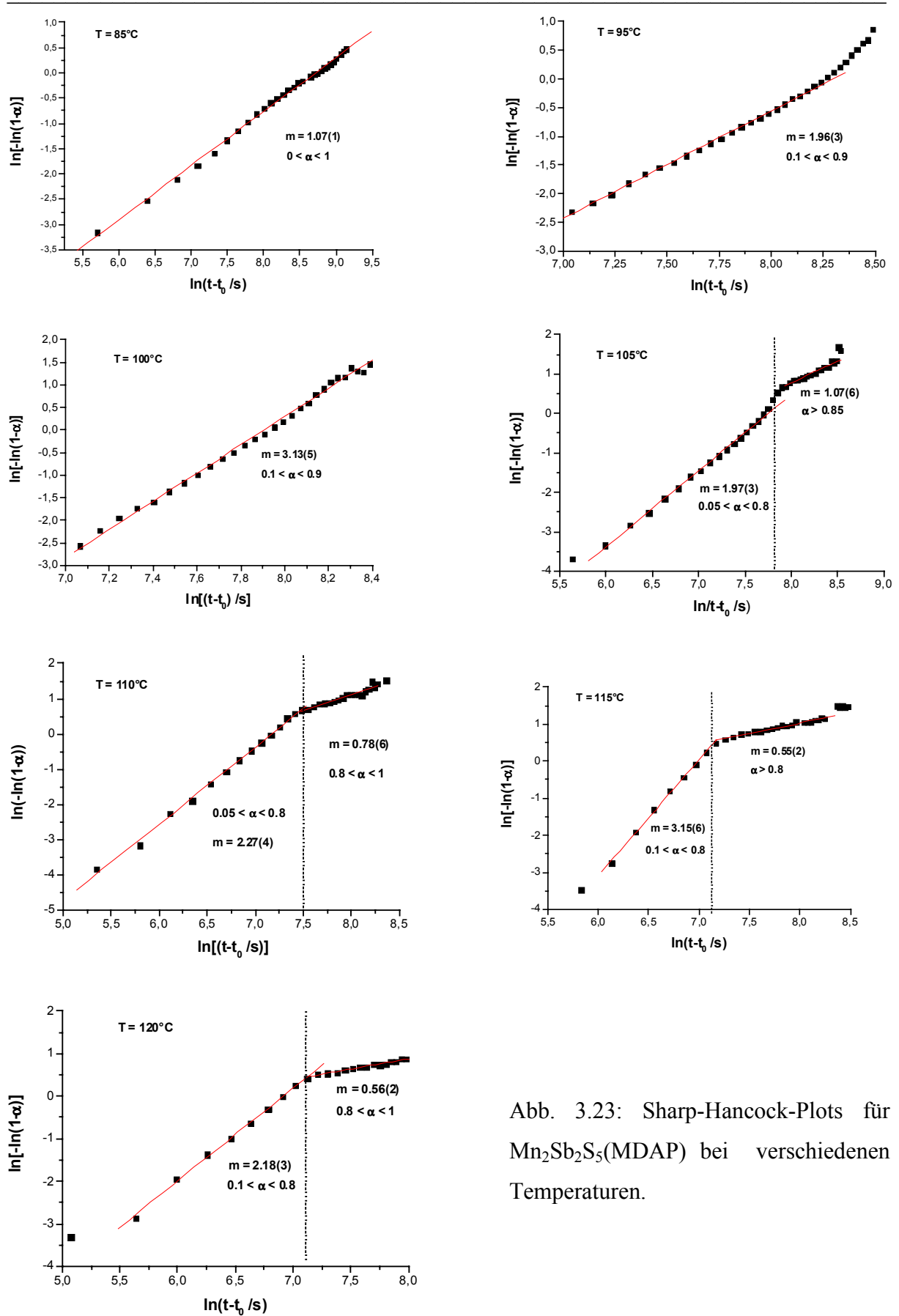


Abb. 3.23: Sharp-Hancock-Plots für $Mn_2Sb_2S_5(MDAP)$ bei verschiedenen Temperaturen.

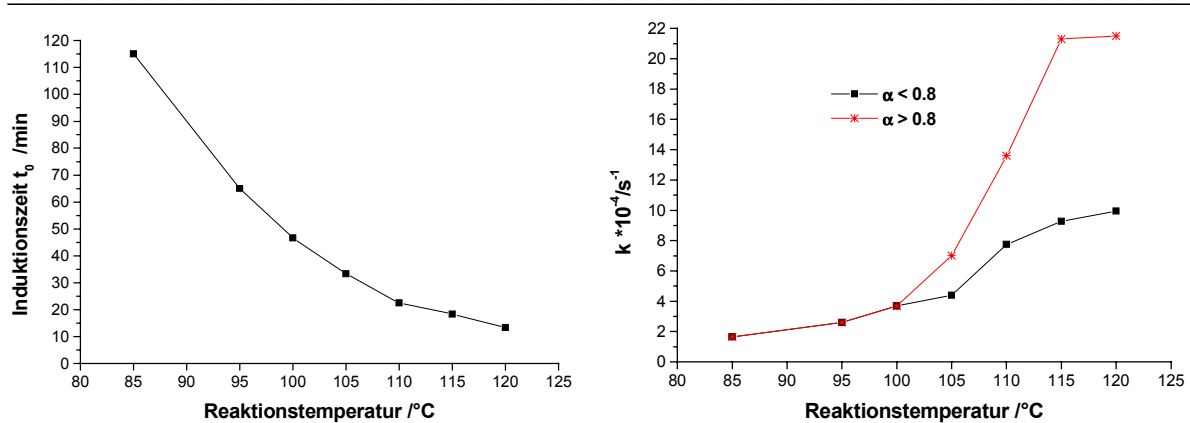


Abb. 3.24: Induktionszeiten t_0 (links) und Geschwindigkeitskonstanten k (rechts) der Kristallisation von $Mn_2Sb_2S_5(MDAP)$ in Abhängigkeit von der Reaktionstemperatur. Die durchgezogenen Linien sollen den Verlauf verdeutlichen.

Das Fehlen der kristallinen Intermediate sowie des antimonfreien Precursors deutet bereits an, daß das Kristallwachstum von $Mn_2Sb_2S_5(MDAP)$ nach einem anderen Reaktionsmechanismus erfolgt als das Wachstum der DAP-Verbindung. Ein Vergleich der Wachstumskurven (siehe Abb. 3.25) bis zu einem Reaktionsfortschritt von $\alpha = 0.8$ mit den theoretischen Modellen (Kapitel 3.2) deutet auf eine Übereinstimmung mit den Nukleationsmodellen nach Avrami-Eroféev (A2/A3) hin. Auf eine Differenzierung zwischen den beiden Modellen A2 und A3 wird im Rahmen der Meßgenauigkeit verzichtet, da auch die Reaktionsexponenten zwischen beiden Modellen schwanken. Das Wachstum bei der niedrigsten Reaktionstemperatur von 85°C fällt aus dem Rahmen heraus, da es eher einer Reaktion erster Ordnung (F1) folgt. Für alle anderen Meßreihen mit $T > 85^\circ C$ kann ein Verhalten nach den Nukleationsmodellen postuliert werden. Dazu passen die Reaktionsexponenten, die im Bereich von $m = 1,97$ bis $m = 3,15$ liegen. Die theoretischen Exponenten für die Modelle A2 und A3 betragen $m = 2,0$ und $3,0$. Wiederum wird für die Reaktion bei 85°C eine Ausnahme beobachtet. Der Exponent $m = 1,07$ stimmt mit dem theoretischen Wert für das F1-Modell $m = 1,0$ gut überein. Für $T > 100^\circ C$ erfolgt bei $\alpha = 0,8$ ein Mechanismuswechsel. Die experimentellen Kurven nähern sich mit steigenden Temperaturen immer mehr den diffusionskontrollierten Mechanismen D2/D3 an. Auch die Reaktionsexponenten bestätigen den Mechanismuswechsel. Diese nehmen nach dem Knick im Sharp-Hancock-Plot auf kleinere Werte von nur noch 1,07 (105°C) bis 0,56 (120°C) ab und nähern sich damit den theoretischen Werten für diffusionskontrollierte Reaktionen ($m = 0,62$ für D2 und 0,56 für D3) an.

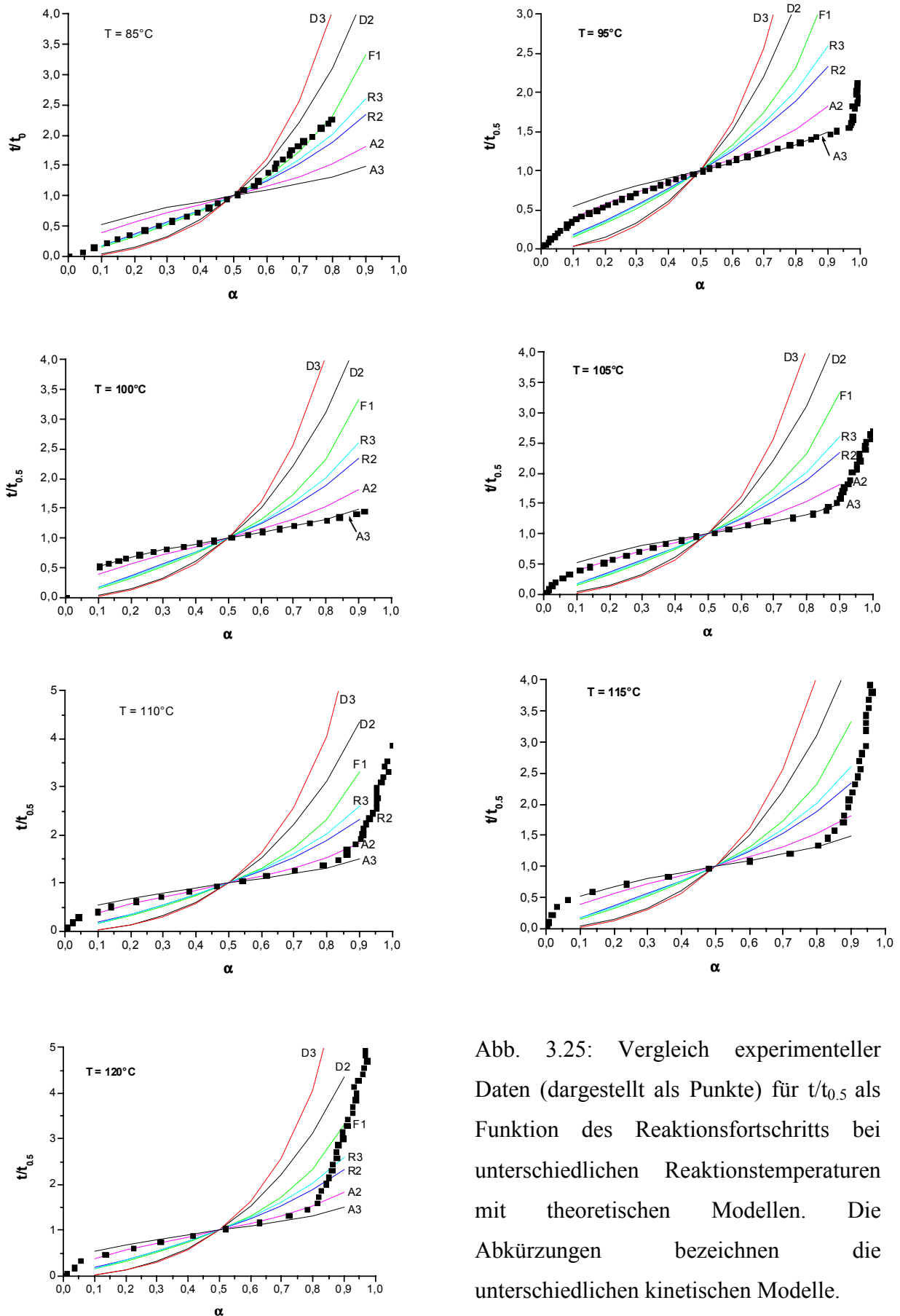


Abb. 3.25: Vergleich experimenteller Daten (dargestellt als Punkte) für $t/t_{0.5}$ als Funktion des Reaktionsfortschritts bei unterschiedlichen Reaktionstemperaturen mit theoretischen Modellen. Die Abkürzungen bezeichnen die unterschiedlichen kinetischen Modelle.

Mit den ermittelten Geschwindigkeitskonstanten k lässt sich mit der bereits angedeuteten Vorsicht ein Arrhenius-Plot durchführen (Abb. 3.26). Berücksichtigt man nur die Reaktionsbereiche bis zum Mechanismuswechsel bei $\alpha = 0.8$, wird eine Aktivierungsenergie von $E_a = 65(5)$ kJ/mol erhalten.

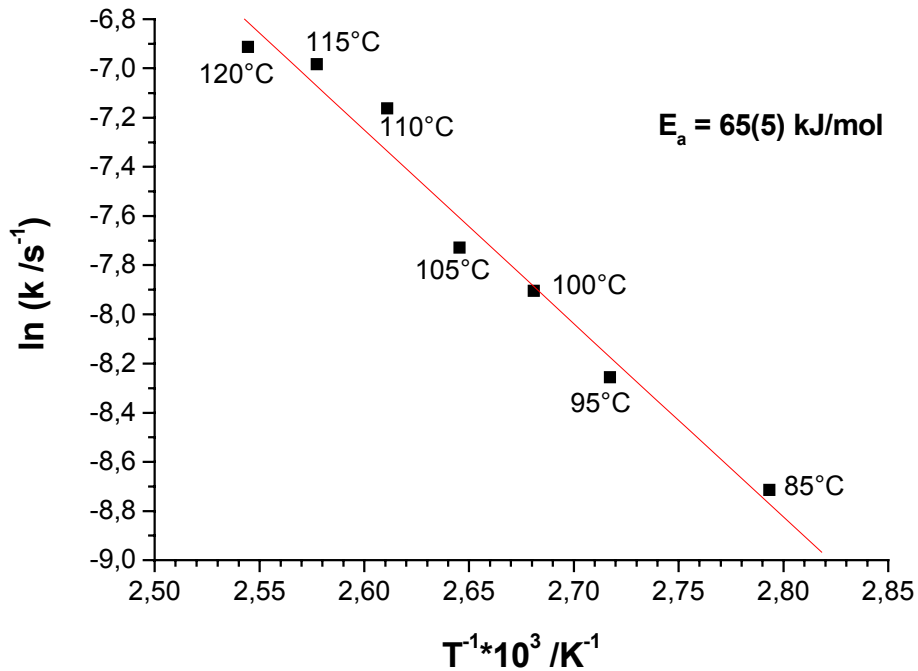


Abb. 3.26 : Arrhenius-Plot für das Kristallwachstum von $Mn_2Sb_2S_5(MDAP)$ bis $\alpha = 0.8$.

3.6 Das System Mn-Sb-S-DIEN

Mit Diethylentriamin (DIEN) kristallisiert $Mn_2Sb_2S_5(DIEN)$ mit einer Struktur, welche vergleichbar mit den Strukturen von $Mn_2Sb_2S_5(MA)$, $Mn_2Sb_2S_5(DAP)$ und $Mn_2Sb_2S_5(MDAP)$ ist. Allerdings sind einige Unterschiede hervorzuheben. In der MA-Verbindung agieren die Aminmoleküle monodentat. In der DAP- bzw. MDAP-Verbindung wird durch die zweizähligen Liganden ein MnN_2C_3 -Hetero-Sechsring ausgebildet und in der DIEN-Verbindung agiert der tridentate Ligand nur bidentat, so daß ein MnN_2C_2 -Fünfring gebildet wird (Abb. 3.27). Nur eine der beiden primären sowie die sekundäre Amin-Gruppe ist an das Mn-Zentralatom koordiniert, während die zweite primäre Aminfunktion "ungenutzt" bleibt. Diese Beobachtung ist insofern überraschend, da DIEN tridentat mit Mn^{2+} koordinieren könnte und sich dann MnS_3N_3 -Oktaeder oder durch Koordination mit zwei DIEN-Molekülen MnN_6 -Oktaeder ausbilden würden. Allerdings ist dann die Ausbildung des typischen $Mn_2Sb_2S_5$ -Netzwerkes ausgeschlossen. Wahrscheinlich toleriert das besonders stabile $Mn_2Sb_2S_5$ -Netzwerk die Bildung des MnN_2C_2 -Fünfrings und ist gleichzeitig flexibel genug, sich daran anzupassen. Das Ergebnis ist besonders interessant, da der Einsatz von Ethylendiamin nicht zur Ausbildung eines Fünfrings in dem Netzwerk führt ^[73].

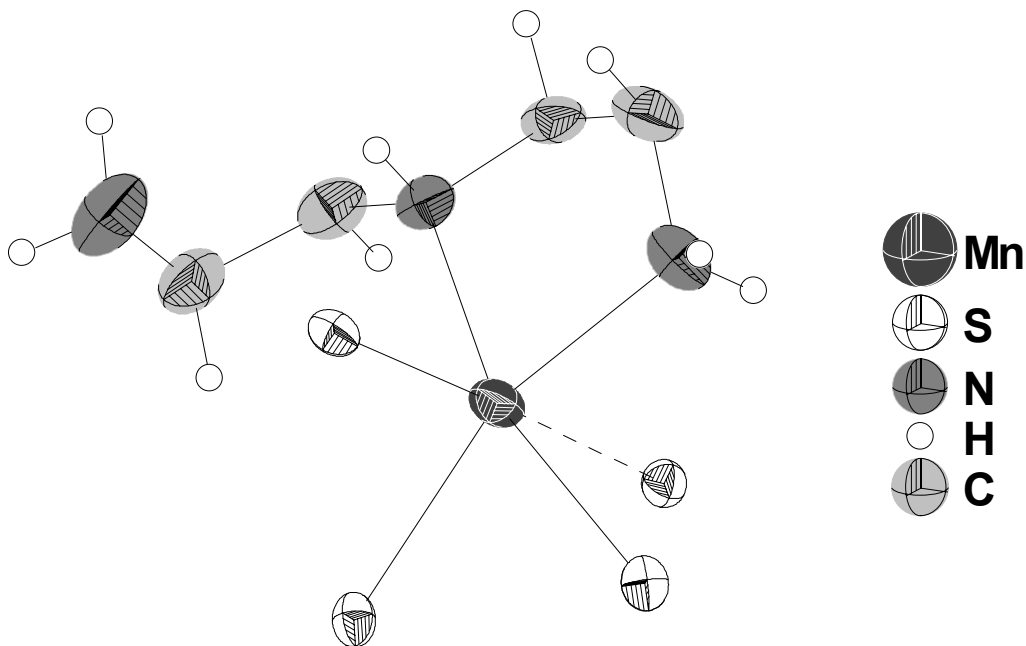


Abb. 3.27: Umgebung des heterokoordinierten Mn(1)-Atoms in $Mn_2Sb_2S_5(DIEN)$.

In Abb. 3.28 sind die Diffraktogramme von $Mn_2Sb_2S_5(DIEN)$, welches unter vergleichbaren Reaktionsbedingungen wie die DAP- und MDAP-Produkte statisch in Form von Einkristallen und dynamisch in Form von mikrokristallinem Pulver gebildet wurde, dargestellt.

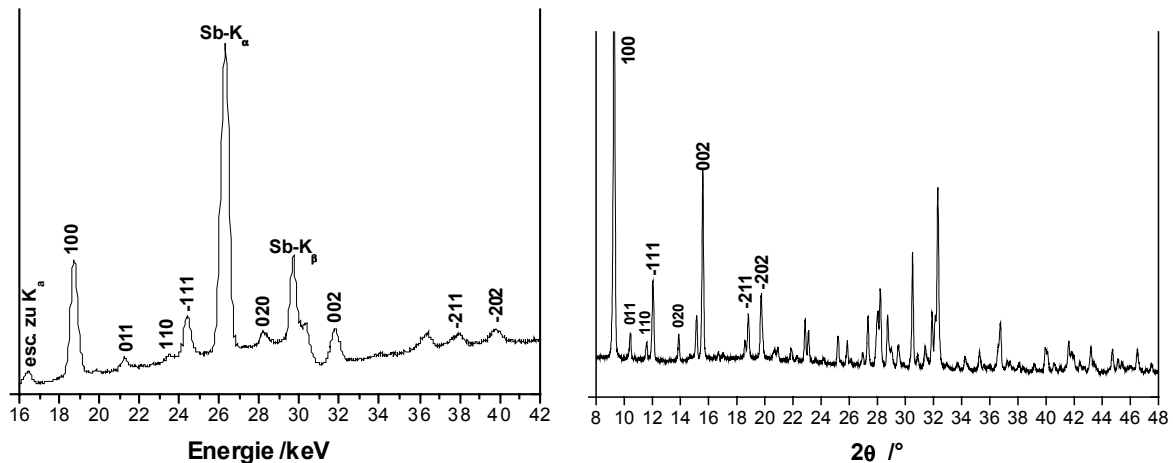


Abb. 3.28: Diffraktogramme von $Mn_2Sb_2S_5(DIEN)$, links energiedispersiv bei einem Detektorwinkel $\Theta = 1.9785^\circ$, rechts winkeldispersiv ($\lambda = 1.5406 \text{ \AA}$) aufgenommen

Die Synthese unter dynamischen Bedingungen ist über eine 70%ige DIEN-Lösung in der verwendeten Zelle sehr zeitaufwendig. Bei der Reaktion werden drei kristalline Zwischenstufen beobachtet, die Beschreibung folgt im nächsten Abschnitt "Precursor und Intermediate". Nach Abbau der Zwischenstufen wird ein zitronengelbes, flockiges Produkt erhalten, das auch nach drei Stunden Reaktionszeit bei 120°C noch unverändert vorhanden ist. Da im Pulverdiffraktogramm keine Reflexe beobachtet werden, kann ein Zusammenhang mit der Zielphase nicht hergestellt werden. Die EDX-Analyse nach einer Reaktionsdauer von 2,5 Stunden bei 120°C ergibt eine gegenüber dem Zielprodukt geringfügig antimonärmere Zusammensetzung ($Mn:Sb:S = 2,4:1,7:5,9$). Die Phase ist wasserempfindlich und konnte nur mit Aceton gewaschen werden. Der Kontakt mit Wasser oder Luftfeuchtigkeit führte zu einer raschen Verfärbung von gelb nach tieforange. Ansätze, die auf der Stufe der röntgenamorphen Phase abgebrochen und eine Woche bei Raumtemperatur in der Mutterlauge belassen wurden, ergaben ein $Mn:Sb:S$ -Verhältnis von annähernd $2:2:5$, was dem Zielprodukt entsprechen würde und für eine "Nachreifung" in der Reaktionslösung spricht. Durch die Lagerung ist die Phase deutlich kristalliner geworden, die Empfindlichkeit gegen Feuchtigkeit konnte weiterhin bestätigt werden.

Das Pulverdiffraktogramm ist in Abb. 3.29 dargestellt. Es weist weder Ähnlichkeit mit den Zwischenstufen noch mit dem Zielprodukt $Mn_2Sb_2S_5(DIEN)$ auf.

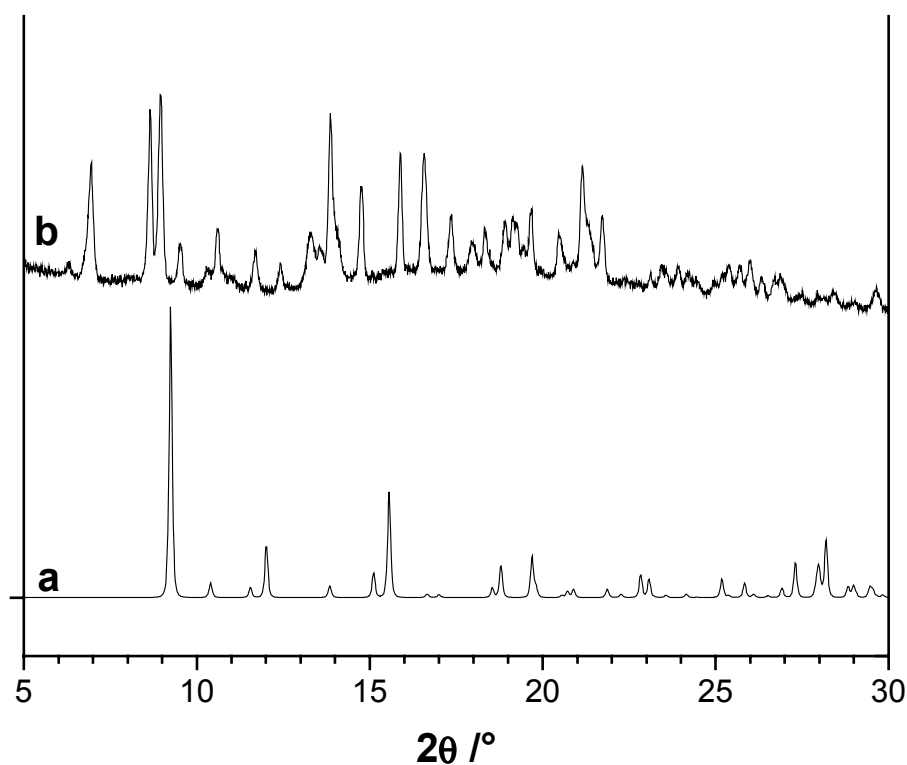


Abb. 3.29: Diffraktogramm der gelben Phase (siehe Text) nach einwöchiger Lagerung (b) und die berechneten Reflexe von $Mn_2Sb_2S_5(DIEN)$ (a)

Der Reaktionsverlauf über kristalline Intermediate bis zur amorphen Phase wurde über einen größeren Temperaturbereich (120 bis 170°C) beobachtet. Auch die Konzentrationsänderung des Amins sowohl auf 40% als auch auf 100% führte zu dem gelben röntgenamorphen Produkt. Bei einer Reaktionstemperatur von 120°C treten nach einer Induktionszeit t_0 von rund drei Stunden die ersten Reflexe von kristallinem $Mn_2Sb_2S_5(DIEN)$ auf. Das heißt, nach einer Reaktionszeit von drei Stunden beginnt sich die amorphe Phase in das kristalline Zielprodukt umzuwandeln. Durch *Ex-situ*-Versuche konnte bestätigt werden, daß nach fünf Stunden Reaktionszeit bei 120°C reines Zielprodukt vorliegt. Da dieser Zeitrahmen für *In-situ*-Untersuchen zu lang ist, wurde keine quantitative Auswertung des Kristallwachstums aus einer Mn/Sb/S/DIEN-Mischung durchgeführt.

Die offensichtlich "katalytische" Zugabe von 1,3-Diaminopropan (ein Viertel der Gesamtmenge an Amin) führt sehr schnell zu Bildung und Kristallisation der $Mn_2Sb_2S_5(DIEN)$ -Verbindung. Der Reaktionsverlauf über drei kristalline

Zwischenstufen ist identisch mit den Experimenten mit reinem DIEN, allerdings beginnen die Reflexe von $Mn_2Sb_2S_5(DIEN)$ zu wachsen, während noch die Reflexe der dritten Zwischenstufe beobachtet werden können. Da die drei Zwischenstufen auch ohne Beimischung von DAP auftreten und zudem auch in *Ex-situ*-Versuchen ohne Synchrotronstrahl nachgewiesen wurden, kann ein Zusammenhang der Bildung mit dem "Katalysator"-Amin ausgeschlossen werden.

Die quantitative Auswertung des Kristallwachstums von $Mn_2Sb_2S_5(DIEN)$ erfolgt daher mit Ansätzen aus 61 mg Antimon (0.5 mmol), 27.5 mg Mangan (0.5 mmol), 40 mg Schwefel (1.25 mmol) und einer 70%igen wässrigen Amin-Lösung aus 75% DIEN und 25% DAP (1.05 ml DIEN, 0.25 ml DAP, 0.6 ml H_2O).

Precursor und Intermediate

Nacheinander konnten drei kristalline Zwischenstufen beobachtet werden, es handelt sich dabei um einen Precursor und zwei Intermediate. Die energiedispersiven Spektren sind in Abb. 3.30 dargestellt, die charakteristischen Werte der Reflexe der Intermediate sind in Tabelle 3.7 zusammengefasst.

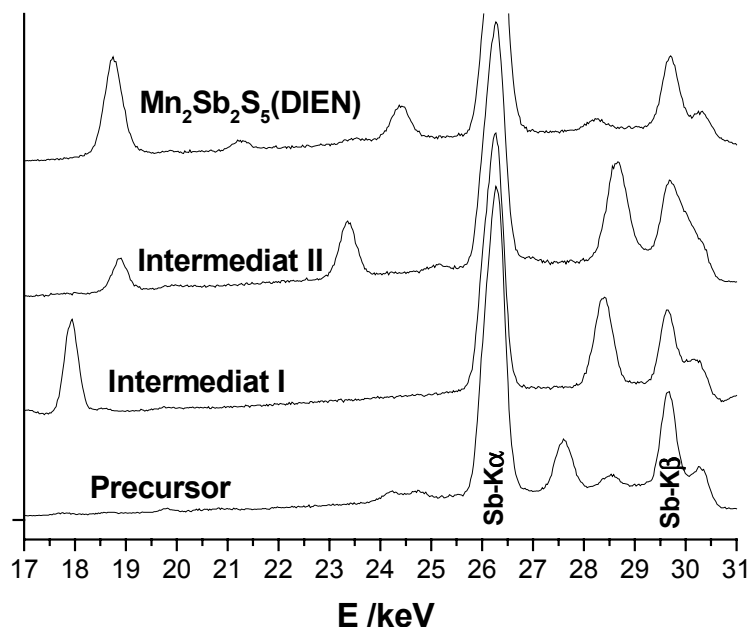


Abb. 3.30: EDXRD-Diffraktogramme der drei kristallinen Zwischenstufen und der Zielverbindung. Die Aufnahme erfolgte mit einem Detektorwinkel von $\theta = 1.9785^\circ$.

Tabelle 3.7: Farben und Reflexlagen der drei kristallinen Zwischenstufen bei der Bildung von $Mn_2Sb_2S_5(DIEN)$. Die unterstrichenen Werte sind dem intensivsten Reflex zuzuordnen.

	Precursor	Intermediat I	Intermediat II
Farbe	hellbraun	gelb	gelb
charakteristische E-Werte ($\theta = 1,9785^\circ$) /keV	24.2, 24.8, <u>27.5</u> , 28.5, 33.9	<u>17.9</u> , 28.6, 31.0, 35.7	19.0, <u>23.5</u> , 28.8, 40.5
charakteristische d-Werte /Å	7.41, 7.21, <u>6.49</u> , 6.26, 5.30	<u>10.06</u> , 6.32, 5.81, 5.04	9.47, <u>7.66</u> , 6.25, 4.44

Die erste kristalline Verbindung ist ein Precursor und wird bei allen DIEN-haltigen Ansätzen beobachtet, unabhängig von den Aminanteilen und Reaktionstemperaturen. Er bildet sich unmittelbar nach der Zugabe von DIEN zur Reaktionsmischung und existiert nur wenige Minuten. Der Precursor ist hellbraun und mikrokristallin. Hier können Vergleiche zum Reaktionsverlauf der DAP-Verbindung gezogen werden. Der Precursor enthält kein Antimon und kann auch aus einer Mischung aus Mangan, Schwefel und wäßriger DIEN-Lösung *Ex-situ* synthetisiert werden. Der "Mn-Precursor" bleibt ohne die Anwesenheit von Antimon über längere Zeit stabil.

Der intensivste Reflex des Precursors wird bei einem Detektorwinkel von $\theta = 1.9785^\circ$ bei $E = 27.5$ keV gefunden, das entspricht einem d-Wert von 6.49 Å. Weitere charakteristische Reflexe werden bei Energien von 24.2 und 24.8, bei 28.5 sowie bei 33.9 keV beobachtet. Sie entsprechen d-Werten von 7.4, 7.2 und 6.26 sowie 5.3 Å und können auch im ADXRD-Diffraktogramm (Abb. 3.31) gut identifiziert werden.

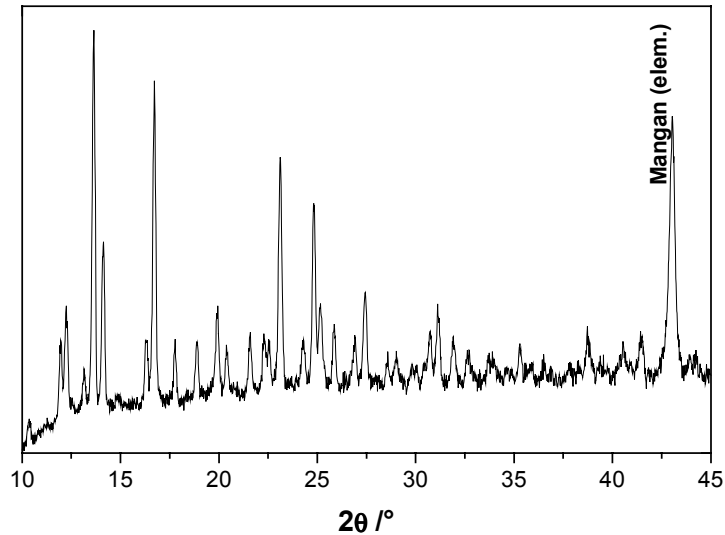


Abb. 3.31 : Pulverdiffraktogramm des Precursors nach 15 Minuten Reaktionsdauer.
Synthese ohne Sb bei 100°C .

Im Raman-Spektrum des Precursors (Abb. 3.32) werden Banden bei 472 und 437 cm^{-1} beobachtet, welche Mn-S-Schwingungen zugeordnet werden können. Weitere Banden bei 245 und 222 cm^{-1} könnten auf Mn-N-Schwingungen zurückgeführt werden. Die Absorptionen im Bereich zwischen 100 und 150 cm^{-1} werden von den Amin-Molekülen verursacht.

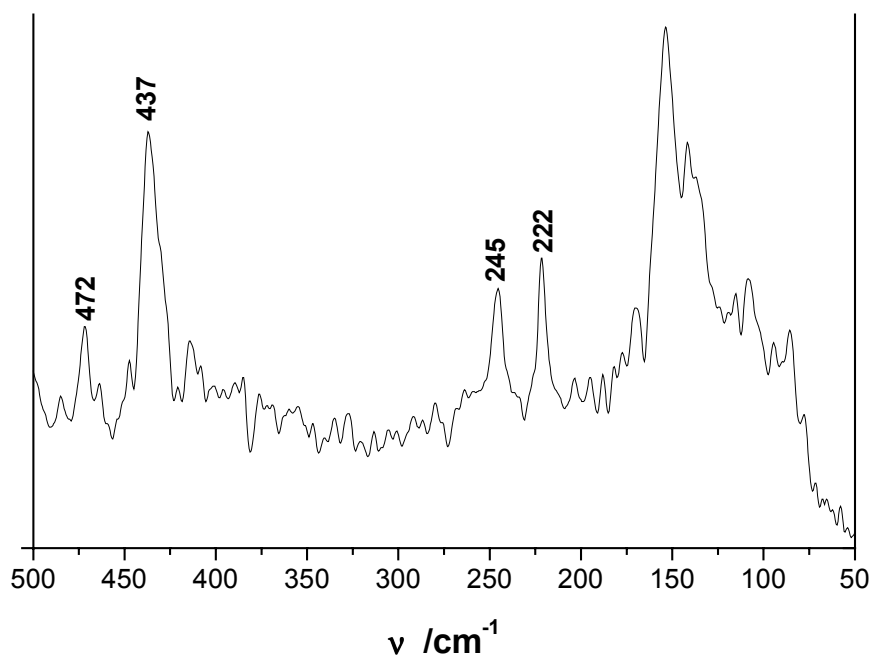


Abb. 3.32: Raman-Spektrum des Precursors

Unmittelbar nach dem Mn-Precursor bildet sich das kristalline, antimonhaltige Intermediat I. Bei einem Detektorwinkel $\Theta = 1,9785^\circ$ werden charakteristische Reflexe bei 17.9 keV (intensivster Reflex), 28.5, 31.0 und 35.7 keV beobachtet mit den entsprechenden d-Werten von 10.1, 6.3, 5.8 und 5.0 Å. Das Intermediat I lässt sich unter den verwendeten Reaktionsbedingungen aufgrund seiner sehr kurzen Existenzzeit von oft nur einigen Sekunden in nur wenigen Meßreihen nachweisen. Trotzdem konnte es eindeutig während der Messungen identifiziert werden. Wird die Reaktion zum DIEN-Produkt durch größere Anteile an Fremdamin verlangsamt, kann das Intermediat I abgefangen und charakterisiert werden. Es ist zitronengelb und konnte auch durch Abbruchreaktionen *Ex-situ* erhalten werden (Abb. 3.34a). Das Intermediat wurde gewonnen, indem die Edukt-Mischung mit 70%iger Amin-Lösung der Zusammensetzung DAP:DIEN = 3:1 unter Rühren 30 Minuten auf 100°C erhitzt wurde. Eine DTA/TG-Analyse (Abb. 3.33 links) zeigt einen Massenverlust von etwa 20% bei einer Peaktemperatur von 220°C, welcher durchaus einem Amin-Abbau entsprechen kann. Aufgrund der mangelnden Phasenreinheit der Probe wird keine weitere Interpretation vorgenommen. Im Raman-Spektrum (Abb. 3.33 rechts) wird im Gegensatz zum Spektrum des Precursors eine sehr intensive Bande bei 371.6 cm^{-1} beobachtet, welche auf Sb-S-Schwingungen hindeutet.

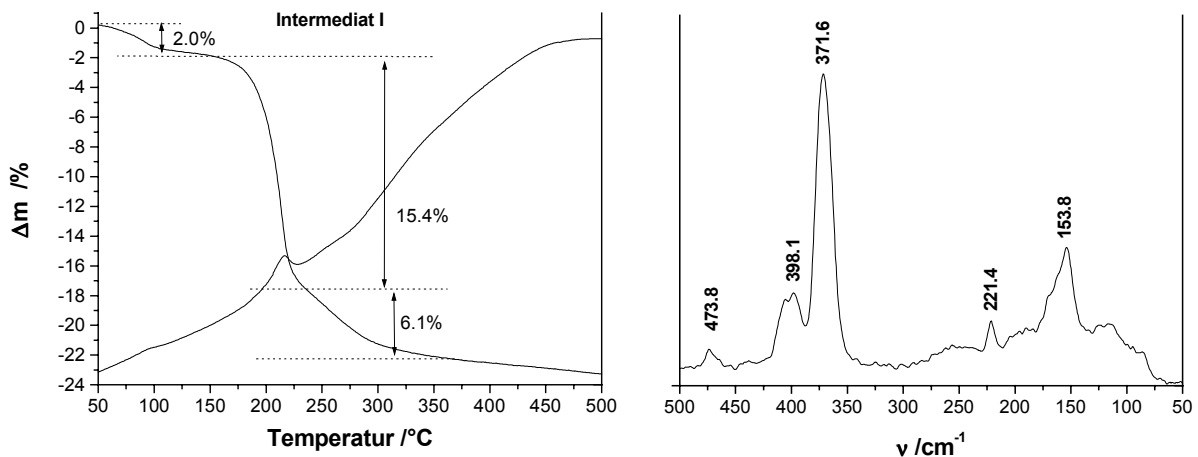


Abb. 3.33: DTA/TG-Kurven (links) und Raman-Spektrum (rechts) von Intermediat I.

Zusätzlich zu der *Ex-situ*-Abbruchprobe wurde eine unter *In-situ*-Bedingungen gebildete Probe (120°C, MDAP:DIEN = 1:1) auf Raumtemperatur abgekühlt und für 4 Wochen in der Reaktionslösung belassen. Selbst nach dieser Zeit fand keine Weiterreaktion zu Intermediat II oder zur Zielverbindung statt. Da in dem Diffraktogramm (Abb. 3.34b) keine Reflexe von dem Sb-Edukt zu beobachten sind,

kann von einer weiteren Reaktion zu dem kristallinen Intermediat I ausgegangen werden. Dafür spricht der große Übereinstimmungsgrad der Reflexlagen, während der Vergleich der Reflexintensitäten von frisch präparierter und gelagerter Probe auf Veränderungen hinweist. Einige intensive Reflexe der frischen Probe, insbesondere zwischen $2\theta = 14$ und 16° , sind nach der Lagerung nur noch andeutungsweise vorhanden, andere Reflexe, zum Beispiel bei $2\theta = 19.5$, 21 und 27° , weisen deutlich höhere Intensitäten auf. Die Unterschiede können entweder Hinweise auf die Verunreinigungen sein oder auf einen Textureffekt. In den SEM-Aufnahmen von beiden Proben werden Nadeln mit Längen von etwa $20 \mu m$ und quadratischem Querschnitt erkannt (Abb. 3.35), aber das Verhältnis von Querschnitt zu Kantenlänge ist bei den Nadeln der gelagerten Probe deutlich größer als bei den Nadeln der frisch präparierten Probe. Da in den SEM-Aufnahmen in beiden Proben mindestens eine weitere Phase zu erkennen ist, kann eine Zuordnung der Reflexe in dem Pulverdiffraktogramm nicht vorgenommen werden.

Eine EDX-Analyse der Nadeln beider Proben ergibt mit Mn:Sb:S $\sim 25:17:58\%$ einen gegenüber der Zielverbindung $Mn_2Sb_2S_5$ (DIEN) geringfügig erhöhten Mangananteil, das Mn:Sb-Verhältnis beträgt ca. 3:2.

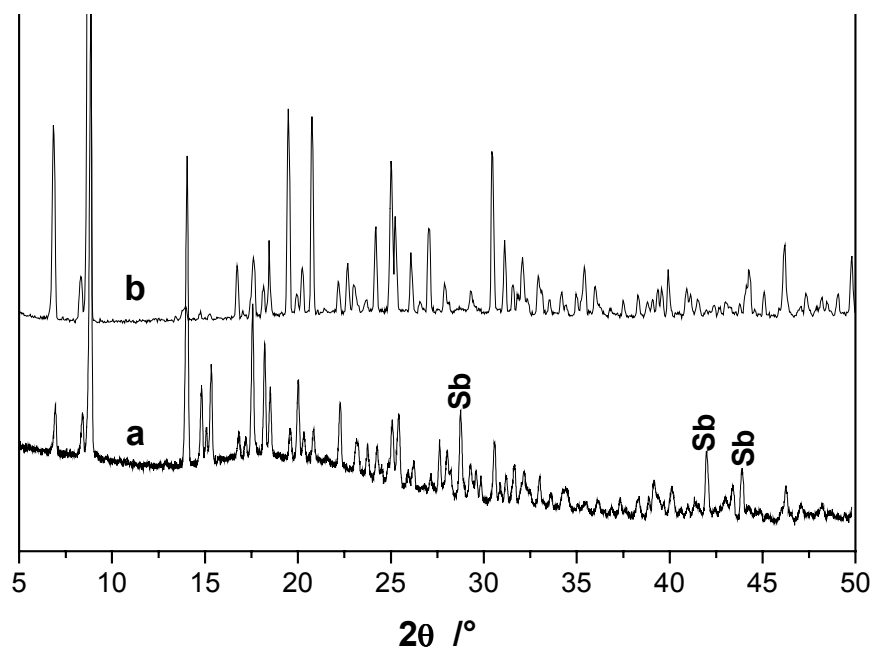


Abb. 3.34: Pulverdiffraktogramme der beiden Formen von Intermediat I.
a: frisch präpariert, b: nach vierwöchiger Lagerung

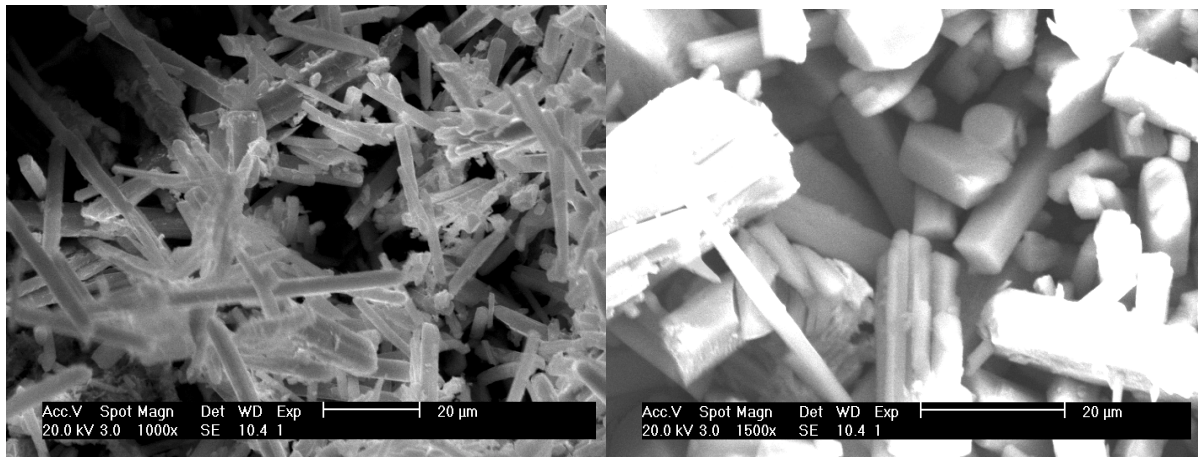


Abb.3.35: SEM-Aufnahmen vom Intermediat I (links: frische, rechts: gelagerte Probe).

Wenn die Reflexe von Intermediat I verschwunden sind, treten die Reflexe eines zweiten kristallinen Intermediats auf. Dieses weist die längste Lebensdauer aller Zwischenstufen auf. Das Intermediat II läßt sich durch die charakteristischen Reflexe bei Energiewerten von 19.0, 23.5 (intensivster Reflex), 28.8 und 40.5 keV (Detektorwinkel $1,9785^\circ$) entsprechend d-Werten von 9.47, 7.66, 6.25 und 4.44 Å deutlich identifizieren. Die Substanz ist sehr empfindlich und konnte nicht isoliert werden. Die nach der Aufarbeitung erhaltenen Substanzen zeigten im Pulverdiffraktogramm ausschließlich Reflexe des Intermediates I. Dies legt den Schluß nahe, daß durch die Aufarbeitung an Luft mit Wasser und Aceton eine Umwandlung von Intermediat II in Intermediat I erfolgt. Allerdings konnte das Intermediat II in einer *Ex-situ*-Abbruchreaktion (DIEN:DAP = 3:2, 120°C , 45 Minuten) nach dem Abschrecken und einer Filtrierung ohne jede weitere Aufarbeitung im Pulverdiffraktogramm nachgewiesen werden. In Abb. 3.36 ist das Pulverdiffraktogramm dieser Probe dargestellt, die charakteristischen Reflexe des Intermediates II sind mit Pfeilen markiert.

Die Reflexe des Intermediates II erreichen bereits kurz nach dem Auftreten ihr Intensitätsmaximum. Nach wenigen Minuten beginnt ein kontinuierlicher Intensitätsabbau über einen längeren Zeitraum. Abhängig von der Reaktionstemperatur sind die Reflexe der Zwischenstufe zwischen 15 (bei 170°C) und 150 Minuten (110°C) in den Spektren zu identifizieren. Das Wachstum der Produktreflexe von $Mn_2Sb_2S_5(\text{DIEN})$ beginnt bereits während der Abbauphase von Intermediat II.

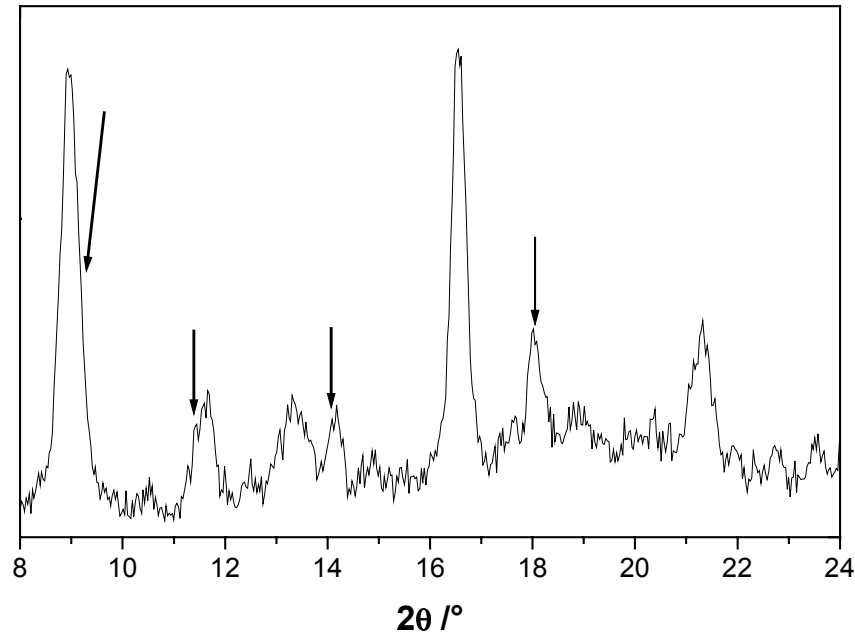


Abb.3.36: Pulverdiffraktogramm einer Probe, die Intermediat II (Pfeile) enthält.

In Abb. 3.37 sind beispielhaft die Spektren mit einer Zeitauflösung von 120 Sekunden dargestellt ($T = 130^\circ\text{C}$). Zuerst sind die Reflexe der beiden ersten Zwischenstufen (Precursor und Intermediat I) zu erkennen, welche bereits nach kurzer Zeit wieder verschwinden, das heißt sie haben nur eine kurze Lebensdauer. Anschließend treten die Reflexe von Intermediat II auf, gefolgt von den Reflexen des Produkts. Zusätzlich kann bei ca. 59 keV der schnelle Abbau der Intensität des (102)-Reflexes ($d = 3.11 \text{ \AA}$) von Antimon erkannt werden.

Analog zu den Untersuchungen mit den Aminen DAP und MDAP konnte auch für $Mn_2Sb_2S_5(\text{DIEN})$ ein isotropes Kristallwachstum festgestellt werden. In Abb. 3.38 ist der Reaktionsfortschritt α für die (100)- und (002)-Reflexe einer Reaktion bei 120°C dargestellt. Der in den vorhergehenden Abschnitten verwendete (-111)-Reflex ist im Fall der DIEN-Verbindung aufgrund zufälliger Koinzidenzen weniger gut für die Auswertungen geeignet. Daher wurde der (002)-Reflex gewählt, welcher wiederum bei der DAP- und MDAP-Verbindung etwas ungünstiger platziert ist.

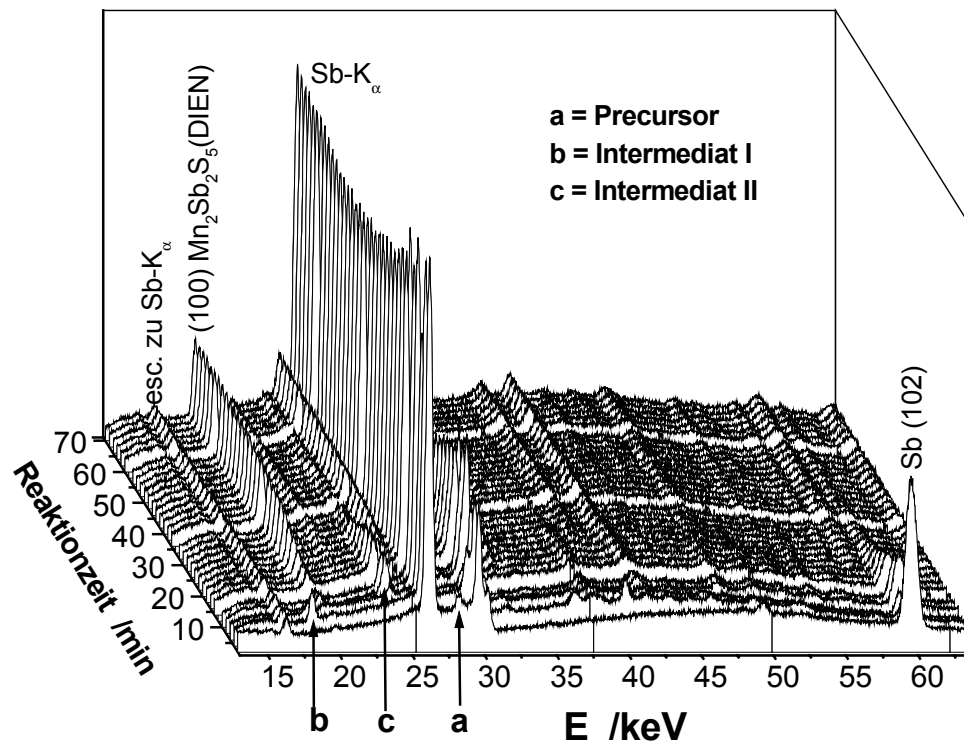


Abb. 3.37: Diffraktogramme einer Reaktion bei 130°C in Abhängigkeit von der Reaktionszeit. Jeweils ein charakteristischer Reflex der drei Zwischenstufen, des Produktes sowie des Edukt-Antimons ist gekennzeichnet.

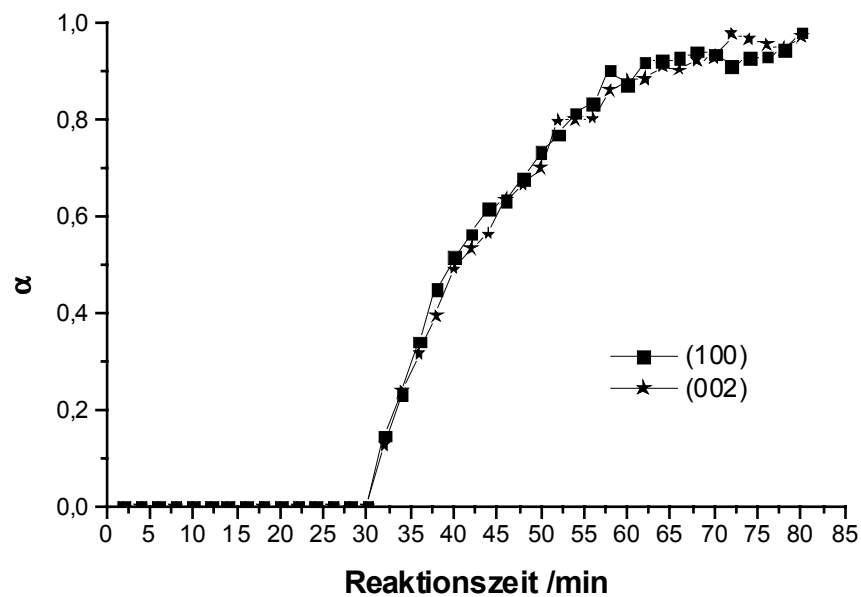


Abb. 3.38: Reaktionsfortschritt α der (100)- und (002)-Reflexe von $Mn_2Sb_2S_5(DIEN)$ mit der Reaktionszeit. Die durchgezogenen Linien sollen nur den Verlauf verdeutlichen.

Temperaturabhängigkeit und Reaktionsmechanismen

Das Kristallwachstum von $Mn_2Sb_2S_5$ (DIEN) wurde im Temperaturbereich zwischen 110 und 170°C untersucht. Wie bereits beschrieben, wurde dazu der wäßrigen DIEN-Lösung ein DAP-Anteil beigemischt, um die Reaktion so zu verlangsamen, daß eine *In-situ*-Beobachtung möglich ist. Die Induktionszeiten wurden durch die "katalytische" Beimischung verkürzt, ohne daß DAP an der Reaktion direkt teilnimmt. Bei keinem Experiment konnte die Bildung von Mischkristallen oder von $Mn_2Sb_2S_5$ (DAP) beobachtet werden. Da alle drei kristallinen Zwischenstufen bei der Reaktion auftreten, wird dieser Befund unterstützt. Es kann auch vermutet werden, daß das anschließende Kristallwachstum der Zielverbindung durch die DAP-Zugabe nicht beschleunigt wird. Es kann eher eine geringfügige Verlangsamung vermutet werden, da die effektive Konzentration des Amins DIEN von 70 auf 52,5% reduziert wurde. Hervorzuheben ist, daß die Existenzzeiten des Intermediates II deutlich länger sind als bei den Versuchen ohne Amin-Beimischung. Alle Befunde legen die Vermutung nahe, daß die "katalytische" Wirkung der Amin-Beimischung günstigere Bedingungen für das Auflösen der Edukte bewirkt.

Im Vergleich zur Bildung der DAP- und MDAP-Verbindung bildet sich die Verbindung $Mn_2Sb_2S_5$ (DIEN) bevorzugt in einem höheren Temperaturbereich zwischen 115 und 170°C. Eine manganfreie Hochtemperaturphase basierend auf dem $Sb_{21}S_{34}$ -Netzwerk wird nicht beobachtet, so daß Untersuchungen der Reaktion auch bei 170°C möglich waren. Als untere Temperaturgrenze für die Experimente wurde 110°C gewählt. Die Induktionszeiten bei $T < 110^\circ C$ sind auch mit Beimischung eines Hilfsamins unverhältnismäßig lang, so daß selbst mit den Bedingungen am DESY keine Untersuchungen durchführbar waren. Aber auch bei 110°C konnte nicht in allen Meßkampagnen der Beginn der Reaktion in einem Zeitfenster von zwei Stunden beobachtet werden. In Abb. 3.39 ist der Reaktionsfortschritt α für repräsentative Meßreihen der untersuchten Temperaturen dargestellt, in Abb. 3.40 die Induktionszeiten t_0 (in Minuten) für die verschiedenen Reaktionstemperaturen sowie die Halbwertszeiten $t_{0,5}$ (in Sekunden).

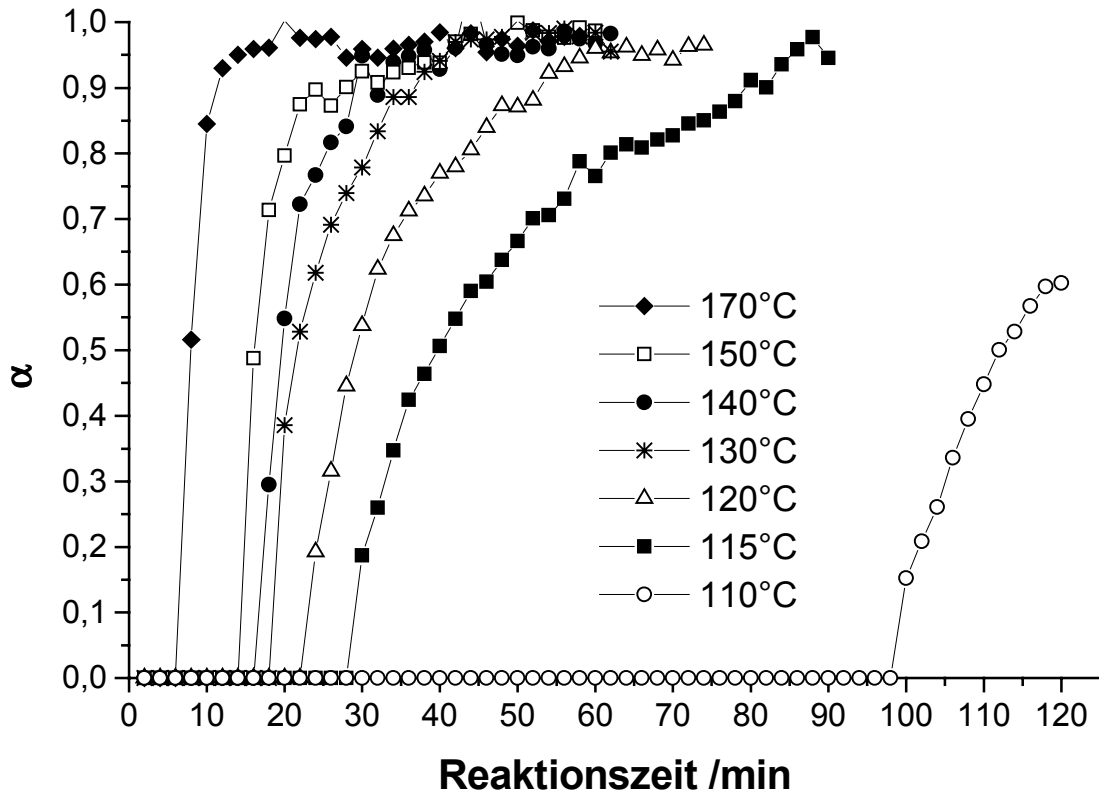


Abb. 3.39: Reaktionsfortschritt α vs. Reaktionszeit für representative Meßreihen in Abhängigkeit von der Reaktionstemperatur. Die durchgezogenen Linien sollen nur den Verlauf verdeutlichen.

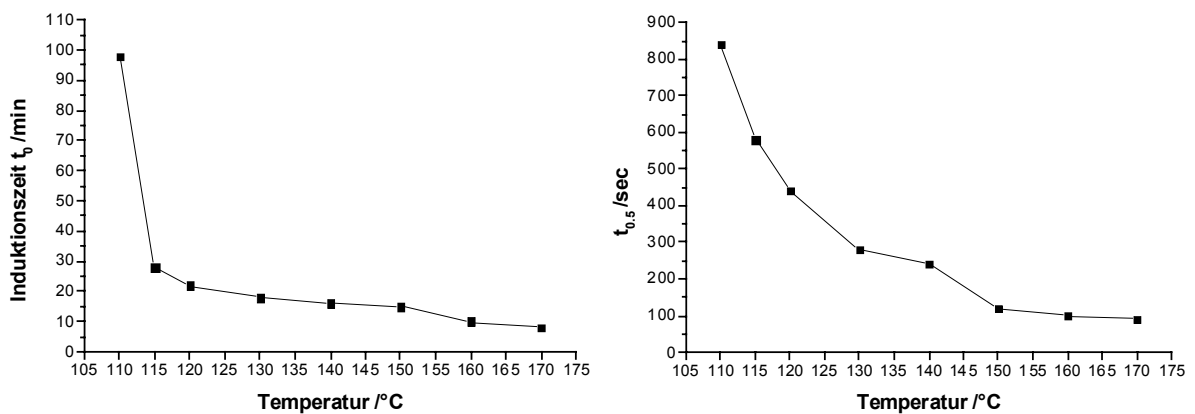


Abb. 3.40: Induktions-(links) und Halbwertszeiten in Abhängigkeit von der Reaktionstemperatur. Die durchgezogenen Linien sollen nur den Verlauf verdeutlichen.

In Tabelle 3.8 sind die wichtigsten experimentellen und kinetischen Daten dieser Meßreihen zusammengefaßt. Wie in Abb. 3.39 deutlich zu erkennen ist, zeigen die Kurven eine relativ steile Zunahme unmittelbar nach dem Induktionszeitpunkt. Die aufgeführten Halbwertszeiten $t_{0.5}$ sind daher mit einem großen Fehler behaftet. Die Zeitauflösung zwischen den einzelnen Messungen beträgt bereits 120 Sekunden und konnte nicht weiter verringert werden, da bei noch kürzeren Zeiten die Intensitätsstatistik in den Spektren keine Auswertung mit großer Aussagekraft erlaubt. Durch das steile Anfangswachstum fehlen in der Sharp-Hancock-Auswertung die Werte für kleine α -Bereiche, so daß auch keine definitiven Rückschlüsse gezogen werden können, ob über den gesamten α -Bereich ein einheitlicher Mechanismus vorliegt. Ein linearer Verlauf ist für die ermittelten α -Werte meist gegeben (Ausnahme: 110°C), darf aber nicht auf niedrige α -Werte extrapoliert werden. Ein Knick, der einen Mechanismuswechsel anzeigen würde, könnte trotzdem vorhanden sein. Hinzu kommt eine gegenüber den DAP- und MDAP-Ergebnissen eingeschränkte Reproduzierbarkeit. Es werden daher auch keine Vergleiche mit den theoretischen Modellen gezogen, die sehr empfindlich gegenüber einer genauen Bestimmung der $t_{0.5}$ -Werte sind. Durch die großen Fehlermöglichkeiten besteht die Gefahr einer Überinterpretierung. Die Sharp-Hancock-Auftragungen sind in Abb. 3.41 dargestellt, Abb. 3.42 zeigt einen Vergleich der Reaktionen im niedrigen Temperaturbereich mit den theoretischen Modellen. Aufgrund der teilweise grob geschätzten $t_{0.5}$ -Werte sind die experimentellen Kurven aber mit einem großen Fehler behaftet. Der Vergleich mit den theoretischen Modellen könnte ebenso wie die nicht sigmoidal verlaufenden Wachstumskurven (Abb. 3.39) auf einen diffusionskontrollierten Mechanismus hindeuten.

T	t_0	$t_{1/2}$	α	m (SH)	k (SH)
110°C	5880	840	0-0.6	0,88(2)	7,64E-04
			0.6-1	0,44(2)	6,10E-04
115°C	1680	720	0.1-1	0,74(1)	8,86E-04
120°C	1320	440	0.2-1	0,87(2)	1,46E-03
130°C	1080	280	0.3-1	0,78(3)	2,79E-03
140°C	960	240	0.6-1	0,51(4)	5,38E-03
150°C	900	120	0.5-1	0,49(4)	7,84E-03
160°C	580	100	0.6-1	0,34(4)	8,87E-03
170°C	400	90	nicht auswertbar		

Tabelle 3.8: Kinetische Daten des Kristallwachstums von $Mn_2Sb_2S_5(DIEN)$ bei Anwesenheit von 25% 1,3-Diaminopropan

m(SH) = Reaktionsexponent, ermittelt nach Sharp-Hancock

k(SH) = Geschwindigkeitskonstante, ermittelt nach Sharp-Hancock

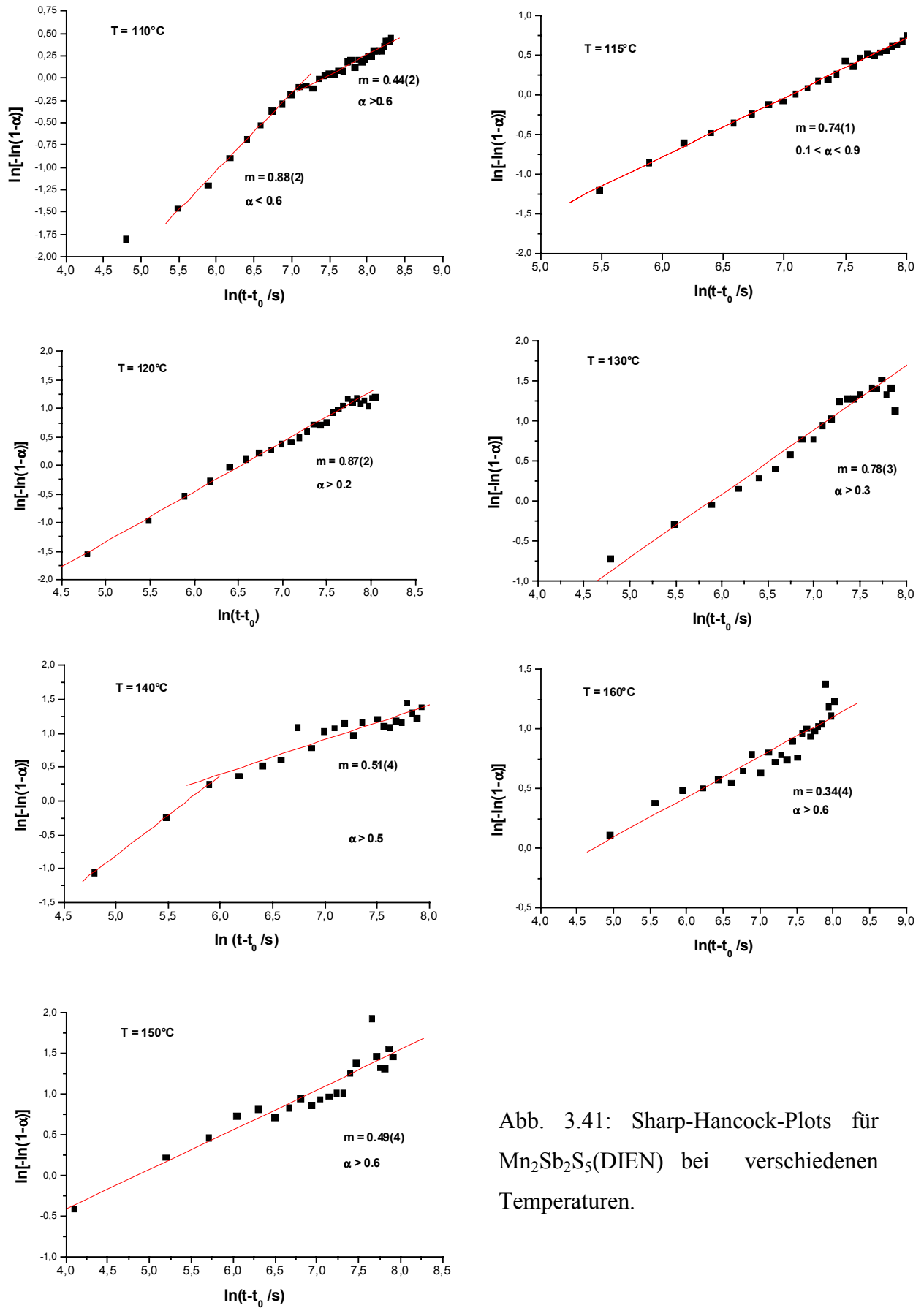


Abb. 3.41: Sharp-Hancock-Plots für $Mn_2Sb_2S_5(DIEN)$ bei verschiedenen Temperaturen.

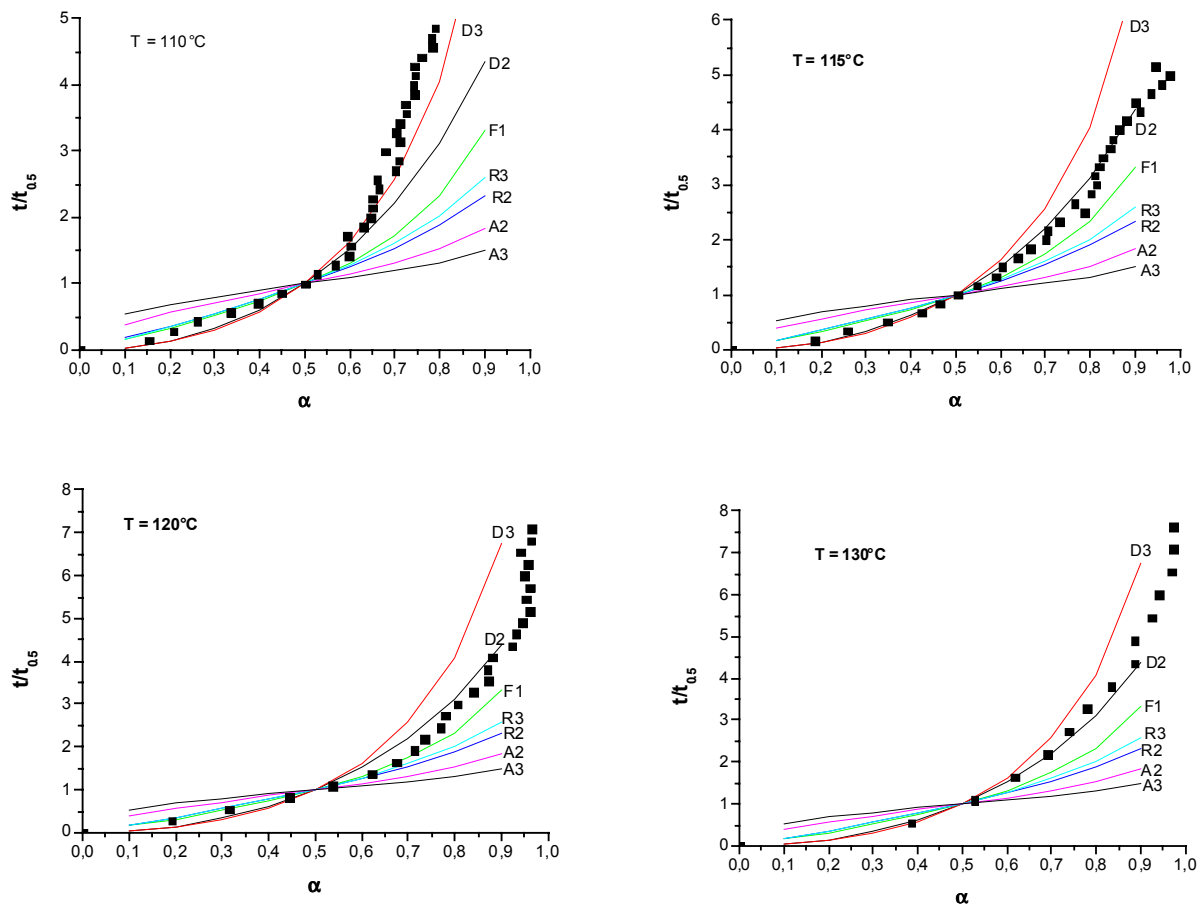


Abb. 3.42: Vergleich experimenteller Daten (dargestellt als Punkte) für $t/t_{0.5}$ als Funktion des Reaktionsfortschritts bei unterschiedlichen Reaktionstemperaturen mit theoretischen Modellen. Die Abkürzungen bezeichnen die unterschiedlichen kinetischen Modelle.

Die aus den Sharp-Hancock-Auftragungen ermittelten Werte für die Geschwindigkeitskonstanten k reagieren nicht sehr empfindlich in Bezug auf Fehler bei der Ermittlung der α -Werte. Sie basieren auf den Induktionszeiten t_0 , die durch die hohe Zeitauflösung von 120 Sekunden gut bestimmt werden konnten. Es gilt lediglich die Einschränkung, daß die Werte teilweise nur aus bereits stark fortgeschrittenen Reaktionen (große α -Werte) bestimmt wurden. Unter der Annahme, daß der Reaktion ein einheitlicher Mechanismus zugrundeliegt, läßt sich mit den ermittelten Geschwindigkeitskonstanten k daher auch eine Arrhenius-Auftragung durchführen (Abb. 3.43). Für die Aktivierungsenergie E_a wird ein Wert von rund 73(3) kJ/mol erhalten.

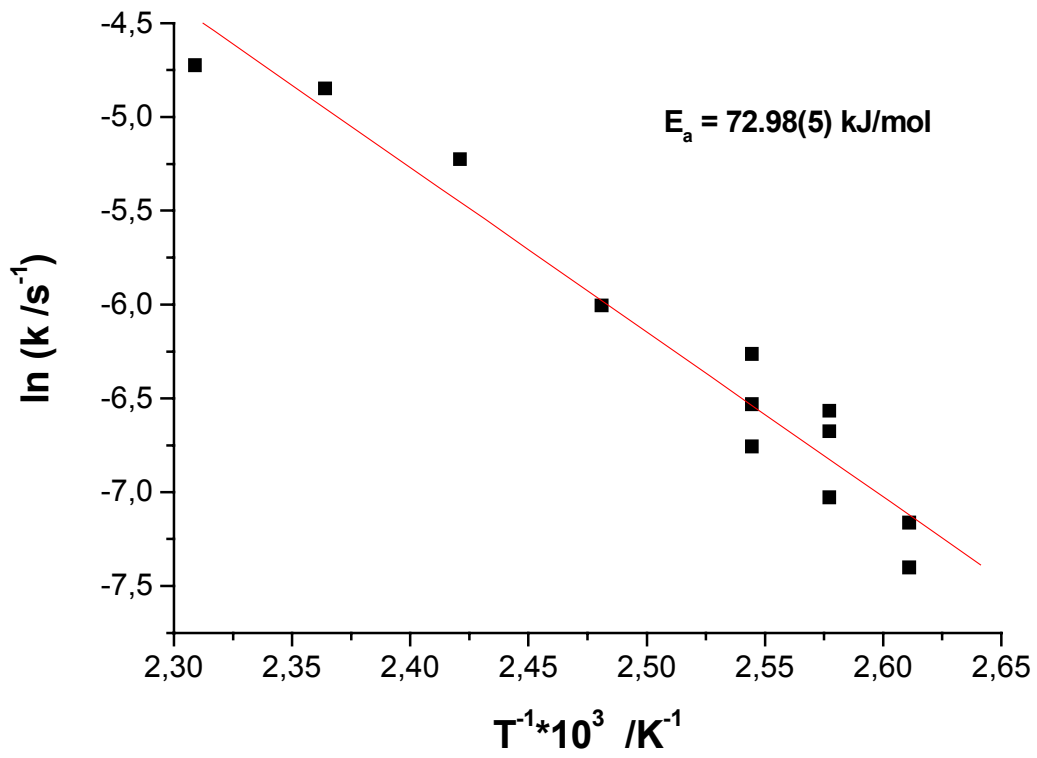


Abb. 3.43: Arrhenius-Auftragung für das Kristallwachstum von $Mn_2Sb_2S_5(DIEN)$.

3.7 Konkurrenz und Lösungsversuche verschiedener Amine

Die Zielverbindung $Mn_2Sb_2S_5(L)$ kann mit allen drei Aminen DAP, MDAP und DIEN sowohl unter statischen als auch unter dynamischen Bedingungen synthetisiert werden. Demzufolge bieten sich Untersuchungen an, in denen jeweils zwei Amine in Konkurrenz treten. In einer Meßkampagne wurde geprüft, ob sich bereits kristallisierte Zielverbindungen durch die Zugabe eines anderen Amins umwandeln lassen. Diese Vergleiche sollten schließlich eine Aussage über die Stabilitäten der drei Verbindungen ermöglichen.

Zwei Amine in Konkurrenz

Der Reaktionsmischung aus elementarem Mangan, Antimon und Schwefel wird wie bei den anderen Untersuchungen eine 70%ige Amin-Lösung angeboten, allerdings besteht diese aus einer Mischung von zwei verschiedenen Aminen. Es wurden Meßreihen bei 100°C und bei 120°C aufgenommen, die jeweils Amine im Verhältnis 1:1, 3:1 und 1:3 enthielten. Zunächst wurde eine Mischung aus DAP und MDAP eingesetzt. Dabei wurde für alle Mischungen ein eindeutiges Ergebnis erhalten: Nach einer Induktionszeit, die von der Temperatur und dem Mischungsverhältnis abhängt, wachsen ausschließlich die Reflexe des MDAP-Produkts. Zwischenstufen oder Intermediate sind nicht nachweisbar. Auch nach einer Reaktionsdauer von 175 Minuten lassen sich noch keine Reflexe des DAP-Produkts beobachten. Das Endprodukt besteht aus der reinen MDAP-Verbindung (Abb. 3.44). Die Induktionszeit verlängert sich bei einer Reaktionstemperatur von 120°C von 17 Minuten bei MDAP:DAP = 3:1 auf 40 Minuten bei MDAP:DAP = 1:3. Bei Verwendung von reinem MDAP betrug t_0 unter diesen Bedingungen 13,5 Minuten, bei reinem DAP 30 Minuten. Da die Reaktionszeit der 3:1-Mischung sogar länger als bei reinen DAP-Ansätzen ist, scheint die Bildung des MDAP-Produktes nicht nur bevorzugt zu sein, sondern die Anwesenheit von MDAP scheint sogar die Bildung des DAP-Produktes ganz zu unterdrücken. Dafür spricht auch das Ausbleiben des Precursors, welcher bei Verwendung von reinem DAP beobachtet wurde. Selbst bei einem DAP:MDAP-Verhältnis von 3:1 tritt der Precursor nicht auf. Die beiden Amine scheinen daher nicht in Konkurrenz zu reagieren, sondern DAP wirkt lediglich als Konzentrationssenkender des einzigen an der Reaktion teilnehmenden Amins MDAP.

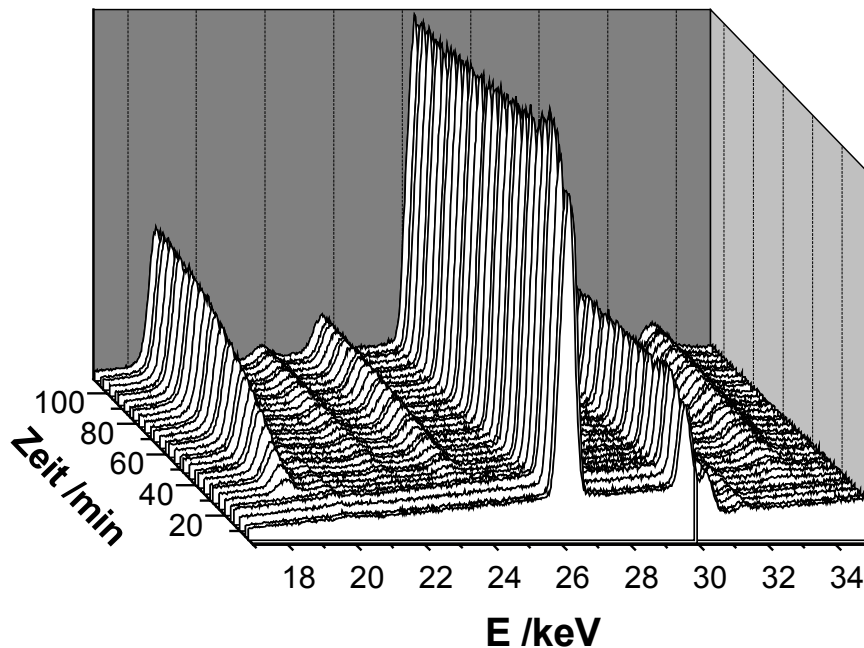


Abb. 3.44: EDXRD-Spektren einer Reaktion bei 120°C in Abhängigkeit von der Reaktionszeit bei Einsatz einer Mischung DAP:MDAP = 1:1, nur Reflexe von $Mn_2Sb_2S_5(\text{MDAP})$ werden beobachtet.

Ein ebenso eindeutiges Bild ergibt sich für die DIEN-haltigen Amin-Mischungen. Sowohl die Mischungen mit DAP als auch mit MDAP führen ausschließlich zum reinen DIEN-Produkt. Dabei werden auch die drei kristallinen Zwischenstufen der DIEN-Reaktion (siehe Kapitel 3.6) beobachtet. Auch bei einem DIEN:DAP- oder DIEN:MDAP-Verhältnis von 1:3 wird ausschließlich der Reaktionsweg zum DIEN-Produkt beobachtet. In allen Experimenten war das zweite Amin an der Reaktion offensichtlich unbeteiligt.

Allerdings unterscheiden sich die Amine leicht in ihrem Einfluß auf Induktionszeiten und Existenzzeit der Intermediate: In den DIEN/MDAP-Mischungen sind die Induktionszeiten für das DIEN-Produktwachstum länger als in den DIEN/DAP-Mischungen. Außerdem läßt sich das zweite Intermediat deutlich länger beobachten, der "Störeffekt" von MDAP auf das Wachstum von $Mn_2Sb_2S_5(\text{DIEN})$ ist also noch etwas stärker ausgeprägt als der von DAP.

Die Reaktionen, in denen zwei verschiedene Amine in Konkurrenz eingesetzt werden, ergeben ein eindeutiges Bild. Es wird immer nur ein Produkt gebildet, niemals treten Produktmischungen oder Mischkristallbildungen auf. Die Stabilität der

drei Produkte ist klar abgestuft: am stabilsten ist $Mn_2Sb_2S_5(DIEN)$, dann folgt $Mn_2Sb_2S_5(MDAP)$, und am wenigsten stabil ist $Mn_2Sb_2S_5(DAP)$. Obwohl in den 1:1-Mischungen beide Amine in etwa 30fachem Überschuß vorliegen, bildet sich nur ein Produkt.

Lösungsversuche

Unter *In-situ*-Kontrolle wurden die Verbindungen $Mn_2Sb_2S_5(L)$ aller drei Amine in 2 ml 70%iger Amin-Lösung jeweils bei 100°C und 120°C synthetisiert. Nach beendeter Reaktion wurde zu der Reaktionsmischung 1 ml eines anderenamins zugegeben und eine weitere *In-situ*-Beobachtung durchgeführt, um eventuelle Änderungen zu detektieren. Im ersten Experiment wurde $Mn_2Sb_2S_5(DAP)$ vorgelegt und MDAP-Lösung hinzugegeben. Selbst nach einer Beobachtungszeit von zwei Stunden bei 120°C konnten keine Änderungen der Reflexlagen detektiert werden (Abb. 3.45). Die Reaktivität von MDAP reicht demnach nicht aus, bereits gebildetes DAP-Produkt umzuwandeln oder in geringem Maße wieder aufzulösen. Auch eine Verbreiterung der Linien, welche als Zeichen für eine Veränderung oder die Bildung von Mischkristallen angesehen werden kann, wurde nicht beobachtet. Im umgekehrten Versuch vermag eine zu fertigem MDAP-Produkt gegebene DAP-Lösung dieses auch nicht zu verändern.

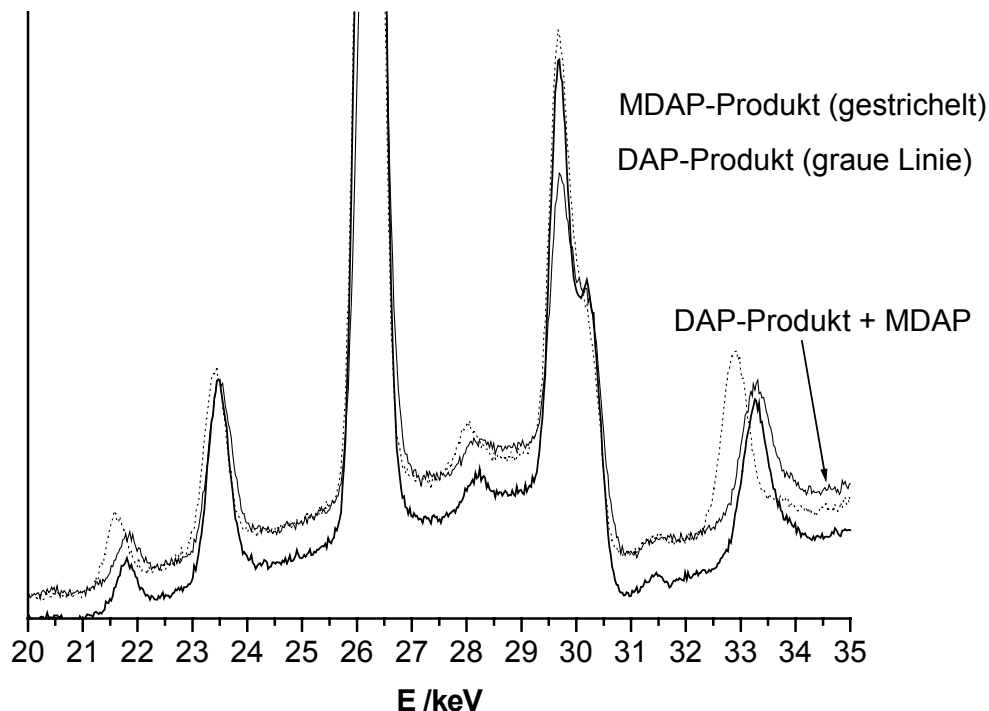


Abb 3.45: EDXRD-Diffraktogramme der reinen DAP- und MDAP-Verbindung sowie von $Mn_2Sb_2S_5(DAP)$ nach dem Lösungsversuch in MDAP (120°C, 2h Reaktionszeit).

Der Einsatz von DIEN führt jedoch zu anderen Resultaten. Das kristalline DIEN-Produkt lässt sich durch die weniger reaktiven Amine DAP oder MDAP nicht mehr umwandeln oder auflösen, aber vorgelegte DAP- bzw. MDAP-Produkte werden durch DIEN-Lösung zum DIEN-Produkt umgewandelt.

Ein vorgelegtes DAP-Produkt wird durch zusätzliche DIEN-Lösung sehr schnell in die reine $Mn_2Sb_2S_5(DIEN)$ -Verbindung umgewandelt. Bei einer Reaktionstemperatur von $120^\circ C$ werden bereits nach 45 Minuten ausschließlich Reflexe von $Mn_2Sb_2S_5(DIEN)$ beobachtet (Abb. 3.46). Die Umwandlung ist temperaturabhängig, ihre Halbwertszeit nimmt von 10 Minuten bei $120^\circ C$ auf 20 Minuten bei $100^\circ C$ zu. Neben den signifikanten Positionswechseln der (-111) und (002)-Reflexe kann auch die kontinuierliche Verschiebung des intensivsten (100)-Reflexes von 18.74 keV auf 18.66 keV (Detektorwinkel $\theta = 1.9843^\circ$) entsprechend der unterschiedlichen d-Werte von 9.52 Å für $Mn_2Sb_2S_5(DAP)$ und 9.56 Å für $Mn_2Sb_2S_5(DIEN)$ beobachtet werden (Abb. 3.47).

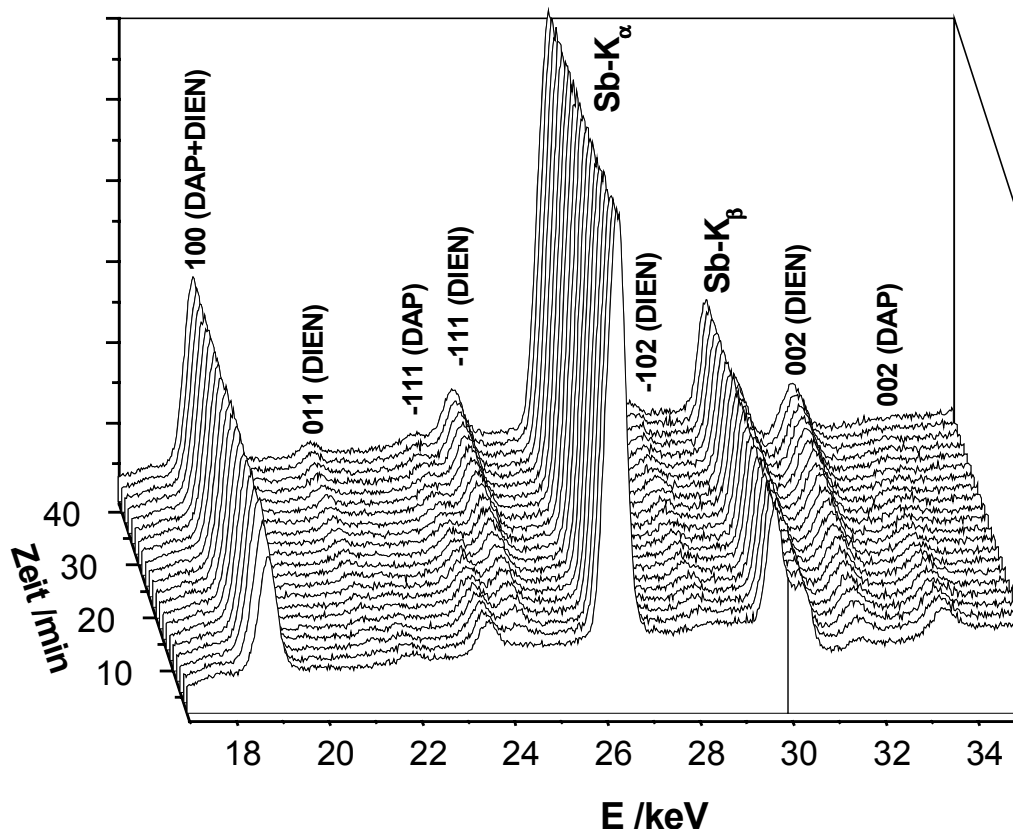


Abb. 3.46: EDXRD-Spektren eines Lösungsversuches von $Mn_2Sb_2S_5(DAP)$ in DIEN bei $120^\circ C$ in Abhängigkeit von der Reaktionszeit. Eine Zuordnung der Reflexe zu den Verbindungen $Mn_2Sb_2S_5(DAP)$ und $Mn_2Sb_2S_5(DIEN)$ wurde vorgenommen.

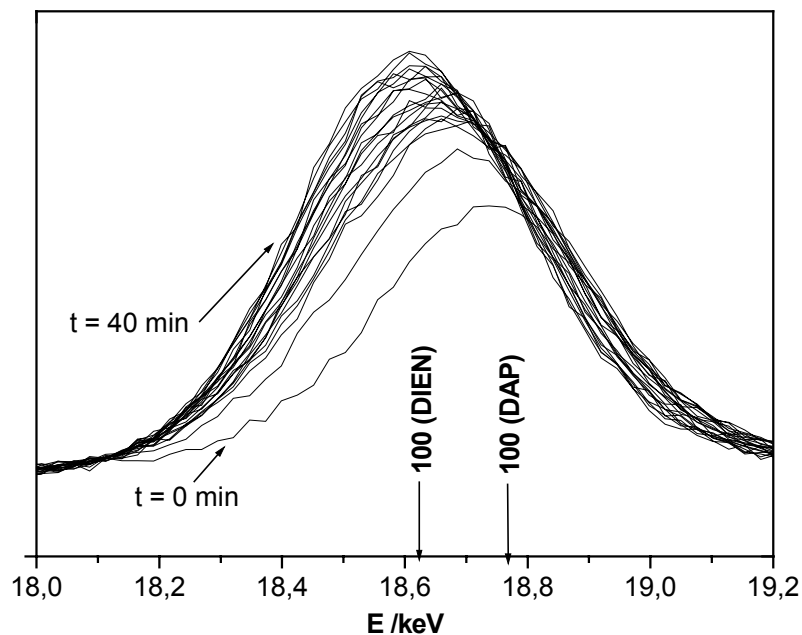


Abb. 3.47: Verschiebung des (100)-Reflexes mit der Reaktionszeit t während der Umwandlung von $Mn_2Sb_2S_5(DAP)$ zu $Mn_2Sb_2S_5(DIEN)$.

Die Umwandlung der MDAP-Verbindung erfolgt deutlich langsamer. Bei einer Reaktionstemperatur von $120^\circ C$ beginnt die Umwandlung nach wenigen Minuten, ist aber erst nach zwei Stunden beendet. In Abb. 3.48 ist die sukzessive Änderung der Spektren mit der Reaktionszeit bei einer Temperatur von $120^\circ C$ dargestellt. Auch die Temperaturabhängigkeit ist stärker ausgeprägt als bei der Reaktion mit $Mn_2Sb_2S_5(DAP)$. Die Halbwertszeit der Umwandlung beträgt 30 Minuten bei $120^\circ C$ und steigt auf 120 Minuten bei $100^\circ C$. Eine vollständige Umwandlung erfordert mehrere Stunden Reaktionszeit.

In Abb. 3.49 ist ein Vergleich des Reaktionsfortschritts α für den (002)-Reflex während der Umwandlung der MDAP- in die DIEN-Verbindung bei zwei verschiedenen Temperaturen aufgetragen. Neben der ausgeprägten Temperaturabhängigkeit fällt auf, daß sich die Kurven für beide Temperaturen ungefähr bei $\alpha = 0.5$ schneiden. Es stellt sich auch hier die Frage nach dem Umwandlungsmechanismus:

- Es findet eine echte Festkörperumwandlung statt, amorphe oder gelöste Zwischenphasen spielen keine Rolle
- Das Intermediat wird zunächst vollständig in eine amorphe Phase umgewandelt, dann erst folgt nach Keimbildung eine Produktkristallisation

- c) Das Intermediat wird vollständig gelöst, aus der Lösung erfolgen Keimbildung und Produktkristallisation
- d) Intermediatbildung und Produktkristallisation erfolgen in zwei voneinander völlig unabhängigen Prozessen

Wie in Abb. 3.49 zu erkennen ist, ist die Abnahme der Intensität des Reflexes von $Mn_2Sb_2S_5(MDAP)$ und die Zunahme der Intensität des Reflexes des DIEN-Produktes hoch korreliert. Möglichkeit d) kann daher ausgeschlossen werden. Der Schnittpunkt der Kurven bei $\alpha = 0.5$ legt die Vermutung nahe, daß eine echte fest-fest-Umwandlung stattfindet. Da für die Möglichkeiten b) und c) aber bereits wenige Prozent Auflösung der Ausgangsphase ausreichen, und dies im Rahmen der Genauigkeit und Empfindlichkeit der Meßmethode noch nicht an den Intensitätswerten ablesbar wäre, erscheint ein Prozeß nach diesen Modellen wahrscheinlicher. Die Folgekristallisation erfolgt dabei aber so schnell, daß sich die amorphe oder gelöste Phase nicht im Spektrum bemerkbar macht.

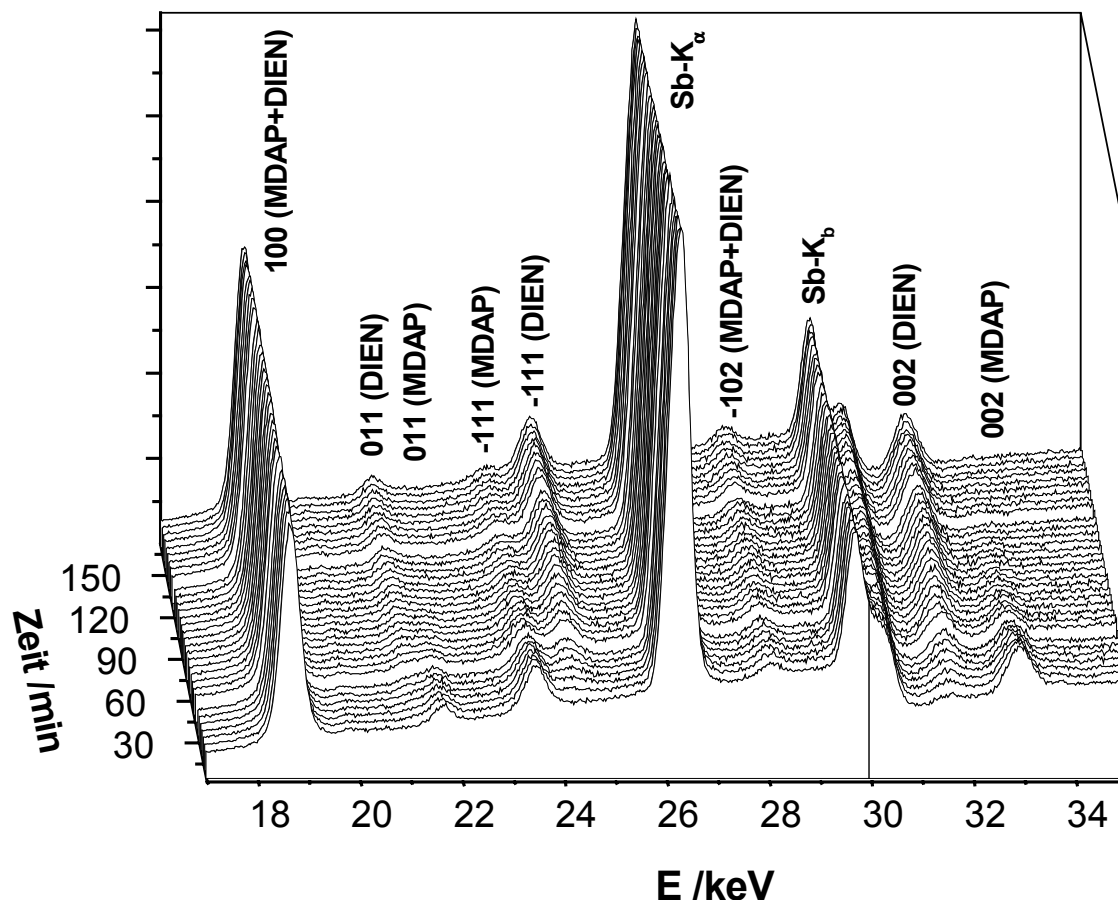


Abb. 3.48: EDXRD-Spektren eines Lösungsversuches von $Mn_2Sb_2S_5(MDAP)$ in DIEN bei $120^{\circ}C$ in Abhängigkeit von der Reaktionszeit.

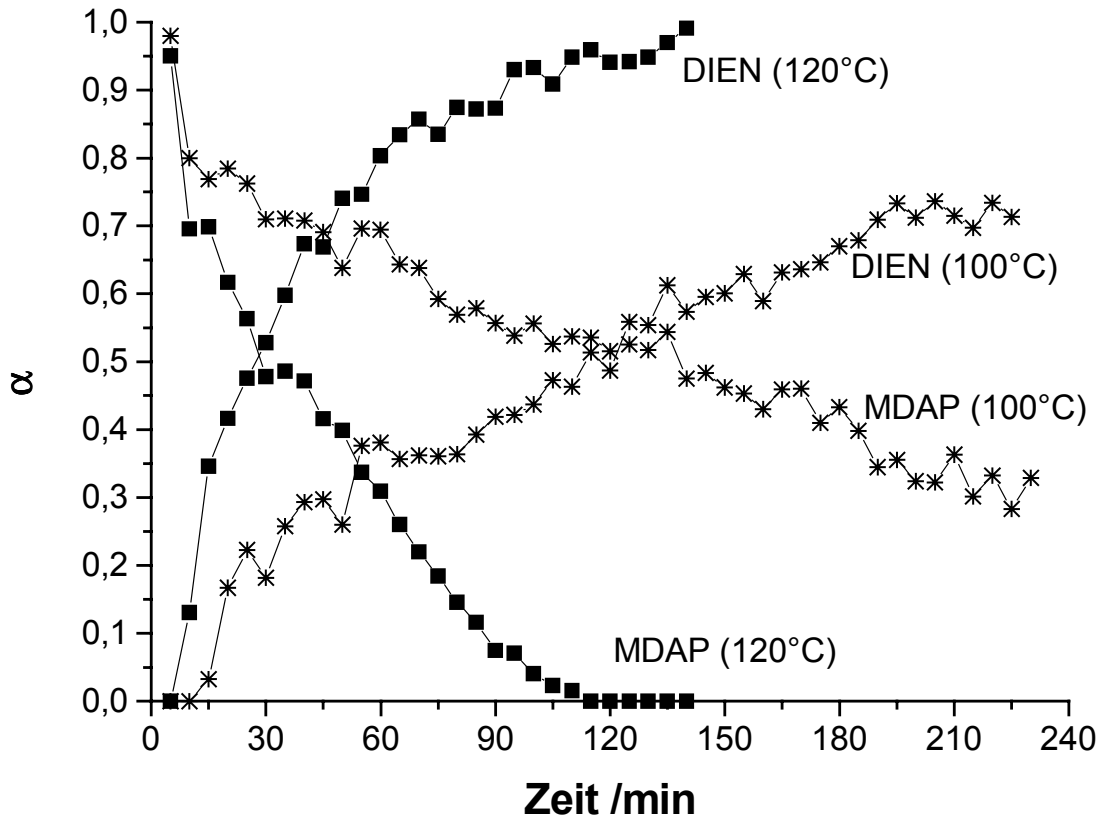


Abb. 3.49: Änderungen der Intensität des (002)-Reflexes mit der Reaktionszeit während der Umwandlung von $Mn_2Sb_2S_5(MDAP)$ in $Mn_2Sb_2S_5(DIEN)$ bei 100 und 120°C.

Die durchgezogenen Linien sollen nur den Verlauf verdeutlichen.

3.8 Schlußfolgerungen

Die Verbindung $Mn_2Sb_2S_5(L)$ läßt sich mit den Aminen $L = DAP, MDAP$ und $DIEN$ synthetisieren. Offensichtlich erhält man dabei Produkte mit sehr ähnlichen Netzwerken, welche allerdings über unterschiedlichen Reaktionswege gebildet werden. Das Thioantimonat-Netzwerk enthält Übergangsmetall-Atome, deren Koordinationssphären aufgrund eines deutlichen Überschußangebots an Aminmolekülen unerwartet aufgebaut ist. Ein Mn-Atom befindet sich in oktaedrischer Umgebung von 6 S-Atomen, das zweite Mn-Atom ist von 4 S- und 2 N-Atomen ebenfalls oktaedrisch umgeben. Daher ist es umso erstaunlicher, daß die Reaktionspfade derartige Unterschiede aufweisen. Der strukturdirigierende Effekt der "Template" scheint klein zu sein und ein "mechanismusdirigierender" Effekt dominiert. Der Einsatz von 1,3-Diaminopropan führt zu einer Reaktionsfolge über einen kristallinen Precursor und ein kristallines Intermediat. Bei dem um eine Methylgruppe erweiterten Amin ($MDAP$) treten diese kristallinen Zwischenstufen in dem experimentellen Zeitfenster nicht mehr auf. Der Austausch einer primären durch eine sekundäre Amin-Funktion ist ziemlich sicher nicht der Grund für das Ausbleiben des antimonfreien Precursors, denn ein vergleichbarer Precursor wird sehr wohl bei dem Einsatz von Diethylentriamin gebildet. Auch eine sterische Hinderung durch die Methylgruppe im $MDAP$ ist unwahrscheinlich, da die Hinderung durch $DIEN$ noch deutlich größer sein sollte.

Bis zur Bildung von $Mn_2Sb_2S_5(DIEN)$ werden nach dem Precursor noch zwei kristalline Intermediate beobachtet, so daß trotz des vergleichbaren ersten Schritts auch die DAP - und $DIEN$ -Produktbildung nicht nach gleichem Mechanismus abläuft. Die Fragen, warum bei dem Einsatz von $MDAP$ kein manganhaltiger Precursor gebildet wird und warum bei drei strukturell vergleichbaren Zielverbindungen drei verschiedene Reaktionswege beschriftet werden, bleiben ungeklärt. Die Hypothese, daß es sich bei den antimonfreien Precursoren um eine vorstrukturierte $Mn_2S_5(L_2)$ -Baugruppe als Ausschnitt aus der Struktur des Zielproduktes handelt, wirft die Frage auf, warum beim Einsatz von $MDAP$ das Produkt trotz Ausbleibens dieses ersten kristallinen Precursors überhaupt gebildet wird. Es kann nicht definitiv ausgeschlossen werden, daß das experimentelle Zeitfenster für die Detektion eines kristallinen Precursors oder Intermediates zu lang ist. Es konnte allerdings

nachgewiesen werden, daß die Reaktionsmechanismen unterschiedlich sind. Der Bildung der DAP-Phase liegt eher ein phasengrenzkontrollierter Wachstumsmechanismus zugrunde, die Kristallisation der MDAP-Verbindung enthält Hinweise auf Nukleationsmodelle. Bei hohen Temperaturen kommt eine Diffusionskontrolle hinzu.

Über die Stabilität der drei Zielverbindungen können Aussagen getroffen werden. Die quantitative Auswertung hat ergeben, daß sich $Mn_2Sb_2S_5(DIEN)$ erst nach deutlich längerer Induktionszeit bildet. In den Umwandlungsversuchen hat es sich aber als signifikant stabiler erwiesen und wird auch in größerer Reinheit erhalten als die anderen beiden Zielphasen. Zudem wird es in Konkurrenzreaktionen als einziges Produkt gebildet. Das Wachstum von $Mn_2Sb_2S_5(MDAP)$ erfolgt wiederum schneller als das der DAP-Verbindung, so daß eine *thermodynamische* Stabilitätsreihe $Mn_2Sb_2S_5(DIEN) > Mn_2Sb_2S_5(MDAP) > Mn_2Sb_2S_5(DAP)$ postuliert werden kann. Die kürzeren Induktionszeiten deuten allerdings auf eine *kinetische* Bevorzugung der MDAP- bzw. DAP-Verbindung hin. Die Erkenntnisse können in einem Reaktionskoordinatendiagramm (Abb. 3.50) zusammengefaßt werden. Die eindeutigen Ergebnisse der Konkurrenzreaktionen sowie die Ergebnisse der Untersuchungen zu den Einzelreaktionen lassen vermuten, daß das Energieprofil der Reaktion zu $Mn_2Sb_2S_5(DIEN)$ zunächst am niedrigsten liegt, das bedeutet nach der Induktion werden mit geringer Aktivierungsenergie in recht schneller Folge die drei kristallinen Zwischenstufen gebildet. Die Aktivierungsenergie für die Bildung von $Mn_2Sb_2S_5(MDAP)$ scheint energetisch etwas höher anzusiedeln zu sein, wobei die Bildung scheinbar in einem Schritt erfolgt. Den höchsten Energieaufwand benötigt zu Beginn der Reaktion die Reaktion mit DAP. Selbst bei einer DAP:MDAP-Mischung von 3:1 läuft nur die Reaktion zum MDAP-Produkt ab, der Precursor der DAP-Reaktion wird nicht beobachtet. Vor der endgültigen Produktbildung wird bei der Reaktion mit DIEN eine hohe Energiebarriere postuliert. Diese sorgt für die längsten Induktionszeiten t_0 bis zur Beobachtung der ersten Produktreflexe. Dennoch liegt das energetische Niveau von $Mn_2Sb_2S_5(DIEN)$ deutlich niedriger als die Niveaus für das MDAP- und das DAP-Produkt. Daher bildet sich in den Konkurrenzreaktionen nur jeweils das reine DIEN-Produkt. Die Anwesenheit eines zweiten Amins erniedrigt die Barriere aber deutlich, ohne daß dabei das MDAP- oder das DAP-Produkt gebildet wird. Offensichtlich liegt ein "katalytischer" Effekt vor, welcher die Induktionszeiten stark verkürzt.

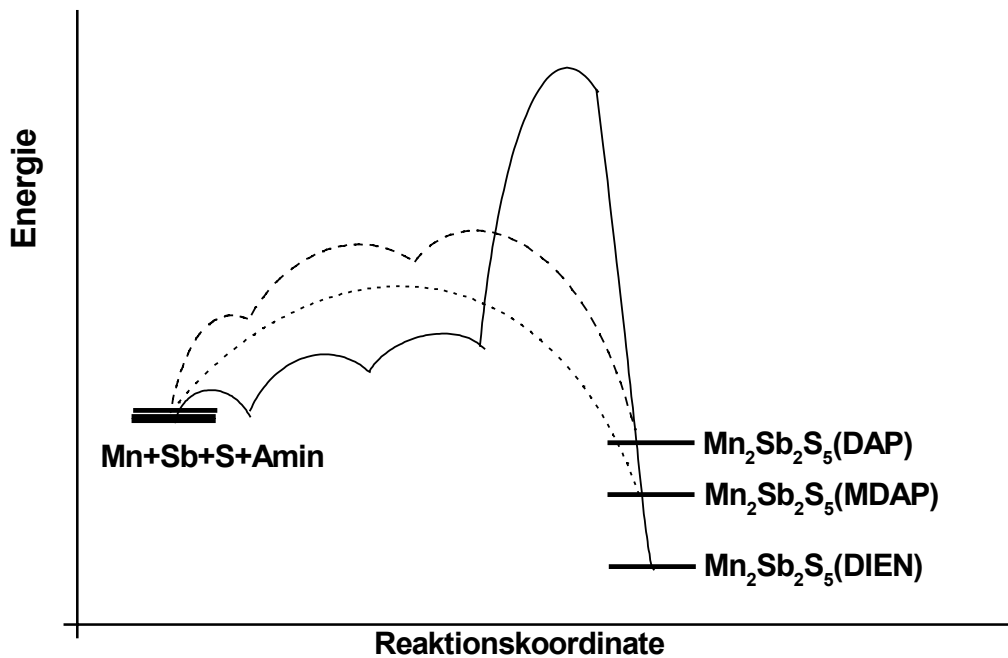


Abb. 3.50: mögliche Energieprofile für die Bildung der drei Zielverbindungen

Bei der Reaktion bilden Schwefel und Amin zunächst ein Polysulfid, das zumindest im Fall von DAP und DIEN in einer Redoxreaktion das elementare Mangan auflöst und ein kristallines Intermediat bildet. Wie in Kapitel 3.4 beschrieben, läßt sich eine Verbindung der Zusammensetzung $H_4[Mn_2S_5(Amin)_2]$ postulieren. Innerhalb einer Reaktionszeit von höchstens 15 Minuten, welche von der Reaktionstemperatur abhängig ist, erfolgt eine Umsetzung mit Antimon, das zuvor vermutlich ebenfalls durch Polysulfid oxidiert wurde. Der Angriff auf diesen Precursor durch den nicht kristallinen Antimonkomplex ist sicherlich der zweite Schritt, da sich die Reaktionsfolge auch konsekutiv durchführen läßt. Versuche mit unterschiedlichen Einsatzmengen der Edukte haben gezeigt, daß das Verhältnis von Sb zu S einen großen Einfluß auf den Reaktionsablauf hat. Sowohl eine Erhöhung des Schwefelanteils als auch eine Erhöhung des Antimonanteils führen zu verlängerten Induktionszeiten, langsamerem Produktwachstum und geringeren Ausbeuten. Nur ein stöchiometrischer Einsatz von $Sb:S = 2:5$ garantiert den "idealen" Reaktionsverlauf. Demgegenüber hat eine Erhöhung des Mangananteils keine Auswirkungen auf Induktionszeiten und Produktwachstum. Überschüssiges Mn nimmt an der Reaktion nicht teil.

Nach dem Angriff durch die Sb-Verbindung auf den Precursor entstehen weitere Zwischenstufen, in denen alle Produktbestandteile nachgewiesen werden konnten. Im Vergleich zur Zusammensetzung der Zielverbindung sind die Intermediate vermutlich etwas manganreicher. Bei der Reaktion zur DAP-Verbindung konnte ein kristallines Intermediat nachgewiesen werden, beim Einsatz von DIEN wurden zwei kristalline Intermediate nachgewiesen. Über die genaue Zahl lässt sich nichts sagen, weil gelöste und amorphe Zwischenstufen mit den angewendeten Methoden nicht detektierbar sind. Im letzten Schritt erfolgt eine Umsetzung zum kristallinen Produkt, der hypothetische Verlauf ist in Abbildung 3.51 am Beispiel der Reaktion für die DAP-Verbindung dargestellt.

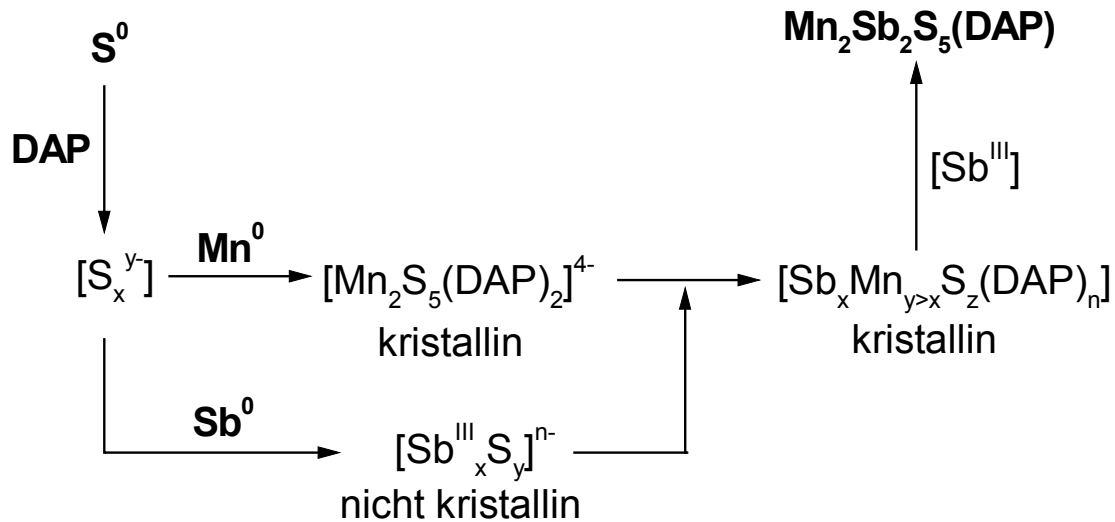


Abb. 3.51: Ein mögliches Reaktionsschema zur Bildung von $Mn_2Sb_2S_5(DAP)$

4. Neue Thioantimonate

4.1. Das ${}^2_{\infty}[\text{Sb}_3\text{S}_5]^-$ -Netzwerk

4.1.1. (*trans*-1,4-chxnH)Sb₃S₅

Synthese

Die Verbindung (*trans*-1,4-chxnH)Sb₃S₅ (chxn = Diaminocyclohexylamin) mit der Summenformel C₆H₁₅N₂Sb₃S₅ (Molmasse 640.75 g/mol) wurde unter solvothermalen Bedingungen synthetisiert. In einen Tefloneinsatz von 30 ml Innenvolumen wurde eine Mischung aus 122 mg elementarem Antimon (1 mmol), 80 mg elementarem Schwefel (2.5 mmol) und 0.65 g *trans*-1,4-Diaminocyclohexan (5.7 mmol) mit 2.5 ml Wasser gegeben. Die Reaktionsmischung wurde im Autoklaven fünf Tage bei 140°C getempert. Es wurden gelbe Kristalle mit Kantenlängen bis zu 0.5 mm erhalten, die sich nach Filtrierung und Reinigung in Wasser und Aceton sehr gut für Einkristalluntersuchungen eignen und sich als luftstabil erwiesen.

Zur Erhöhung von Reinheit und Ausbeute wurden auch dynamische Ansätze unter Rühren durchgeführt. Dazu wurde der in Kapitel 3 beschriebene Aufbau verwendet. 122 mg Antimon (1 mmol), und 64 mg Schwefel (2 mmol) wurden mit 0.8 g (7 mmol) Amin und 2 ml Wasser umgesetzt, die Reaktion war unter Rühren bereits nach drei Stunden bei einer Ausbeute von 85% (bezogen auf Sb) beendet. Es wurde ein gelbes Pulver erhalten. Das Röntgenpulverdiffraktogramm (Abb. 4.1) weist im Vergleich mit dem theoretisch berechneten Diagramm die hohe Phasenreinheit nach. Während die Einkristalle aus den statischen Versuchen zur Strukturaufklärung dienten, wurde das mikrokristalline Pulver aus dynamischen Ansätzen für die spektroskopischen und thermischen Untersuchungen verwendet.

Zwölf weitere Versuche haben ergeben, daß sich die Zielverbindung auch bei Variation der Reaktionstemperatur und der Aminkonzentration bildet. Innerhalb des Temperaturbereichs zwischen 100 und 150°C erhielt man stets die Verbindung als Hauptprodukt, auch bei einer Reduzierung der Aminkonzentration bis auf unter 50%. Bei geringeren Aminkonzentrationen war die Ausbeute geringer, der Anteil von nicht

umgesetzten Sb war größer. Auch die Zugabe von Übergangsmetallen beeinflusste die Bildung der Zielverbindung nicht, die Metalle nahmen nicht an der Reaktion teil.

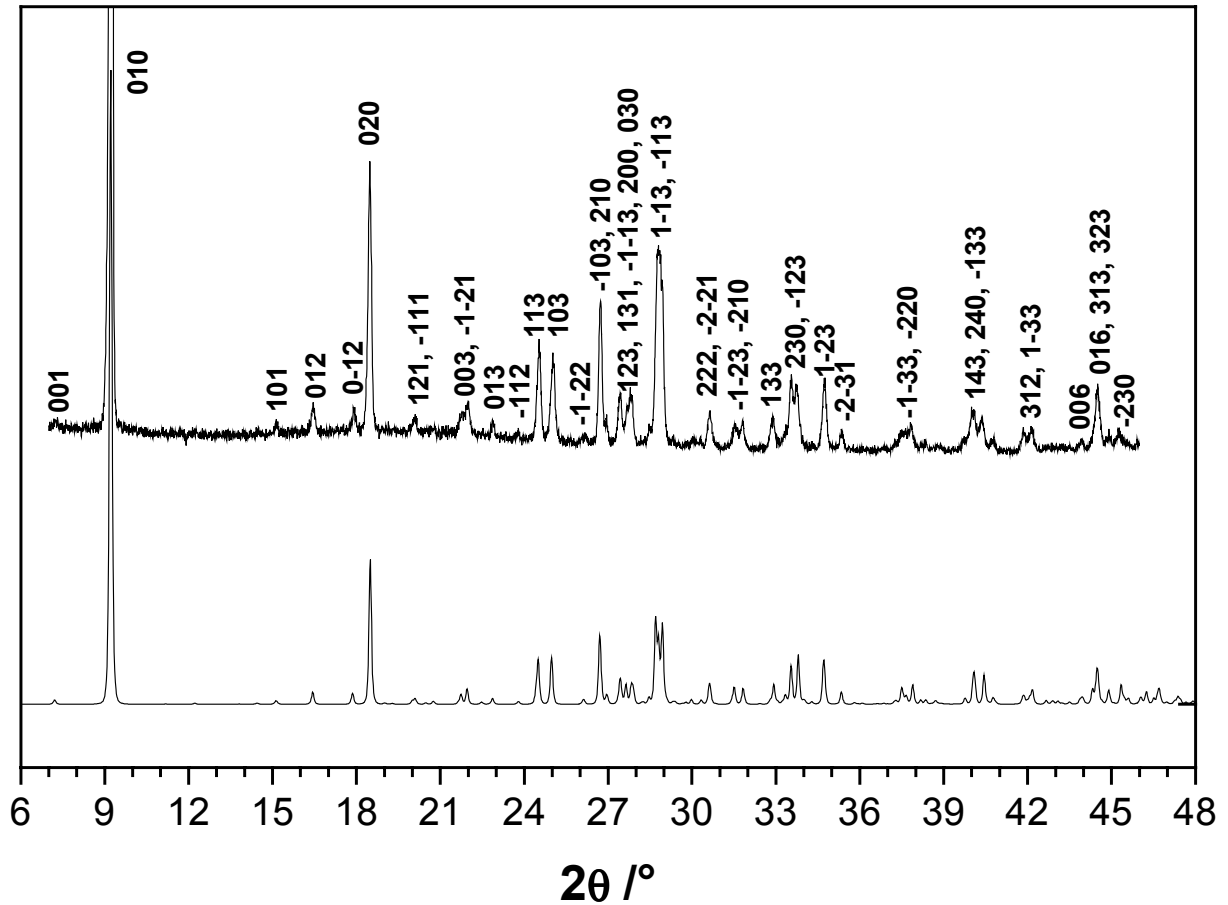


Abb. 4.1. Das Pulverdiffraktogramm der dynamisch hergestellten Probe (oben). Zum Vergleich ist das aus Einkristalldaten berechnete Diagramm der Verbindung (*trans*-1,4-chxnH)Sb₃S₅ dargestellt (unten). Die Zahlen bezeichnen die Miller'schen Indizes der Reflexe.

Struktur

Die Verbindung (*trans*-1,4-chxnH)Sb₃S₅ kristallisiert in der triklinen Raumgruppe P-1 mit zwei Formeleinheiten pro Elementarzelle. Einige kristallographische Daten enthält Tabelle 4.1, die Atomkoordinaten, die Auslenkungsparameter, die Geometrieparameter und technische Details der Datensammlung sowie die Gütefaktoren der Verfeinerungen können dem Meßprotokoll (Anhang) entnommen werden.

Tabelle 4.1.: Kristallographische Daten zur Verbindung (*trans*-1,4-chxnH)Sb₃S₅.
Die geschätzten Standardabweichungen sind in Klammern angegeben..

Verbindung	(<i>trans</i> -1,4-chxnH)Sb ₃ S ₅
Formel	Mn ₃ Sb ₃ S ₅ C ₆ H ₁₅ N ₂
Raumgruppe	P-1 (monoklin, IT.-Nr. 2)
a /Å	6.713(1)
b /Å	10.059(2)
c /Å	12.368(3)
α /°	83.34(3)
β /°	84.15(3)
γ /°	73.13(3)
Zellvolumen /Å ³	791.7(3)
Molekulargewicht / g/mol	640.75
berechnete Dichte / g/cm ³	2.688

Die Verbindung ist aus Anionen- und Kationenschichten aufgebaut, die senkrecht zur b-Achse alternieren. Das Pulverdiffraktogramm (Abb. 4.1) ist typisch für eine Schichtverbindung mit intensiven (010)- und (020)-Reflexen.

Die ${}^2[\text{Sb}_3\text{S}_5]^-$ -Anionenschichten werden von drei kristallographisch unabhängigen Sb-Atomen und fünf kristallographisch unabhängigen S-Atomen aufgebaut, die einzelnen Sb-S-Abstände und S-Sb-S-Winkel sind in Tabelle 4.2 aufgelistet. Sb(1) und Sb(2) sind von je drei Schwefelatomen in Abständen zwischen 2.396(1) und 2.5993(8) Å umgeben, so daß die bekannten pyramidalen SbS₃-Baueinheiten gebildet werden. Das dritte Sb-Atom Sb(3) ist vierfach von S-Atomen mit zwei kürzeren [2.4299(8) und 2.452(1) Å] und zwei längeren Sb-S-Abständen [2.684(1)

und 2.777(1) Å] koordiniert, die jeweils in *trans*-Position zueinander stehen. Die S-Sb-S-Winkel zwischen primären Bindungen betragen zwischen 82.44(1) und 95.12(2)°. Eine SbS_4^- ist durch gemeinsame Ecken mit zwei SbS_3 -Baueinheiten verbunden (Abb.4.2). Die Koordinationssphäre aller drei Sb-Atome wird durch weitere sekundäre Sb-S-Bindungen mit Abständen zwischen 2.978(1) und 3.546(1) Å und korrespondierenden Winkeln zwischen 72.54(1) und 110.18(1)° zur Koordinationszahl 5 erweitert. Ergänzt durch das einsame Elektronenpaar des Antimon-Atoms werden auf diese Weise ψ - SbS_5 -Oktaeder ausgebildet. Die relativ starke Verzerrung, die sich in den Abweichungen der Winkel von 90° ausdrückt, erklärt sich durch die bekannt hohe Flexibilität des Sb(III)-Ions. In Abb. 4.3 ist die Anordnung der primären und sekundären (im Bild gestrichelten) Sb-S-Einheiten dargestellt.

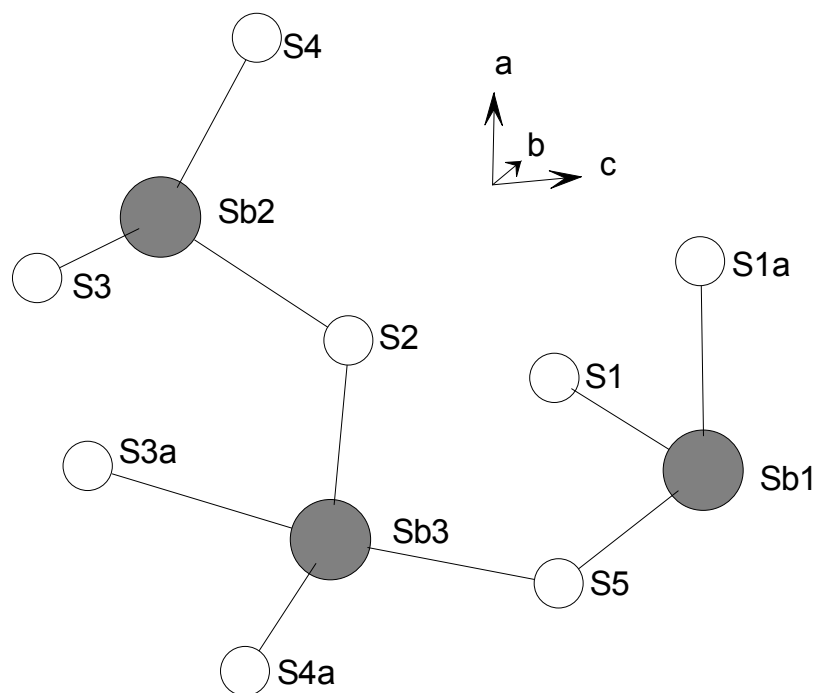


Abb. 4.2: Primäre Koordinationssphären der kristallographisch unabhängigen Sb-Atome in $(\text{trans-1,4-chxnH})\text{Sb}_3\text{S}_5$.

Tab. 4.2: Sb-S-Abstände [\AA] und S-Sb-S-Winkel [$^\circ$] in $(trans\text{-}1,4\text{-chxnH})\text{Sb}_3\text{S}_5$.

Geschätzte Standardabweichungen sind in Klammern angegeben.

Abstände			
Sb(1)-S(1)	2.419(1)	Sb(1)-S(1a)	2.5993(8)
Sb(1)-S(5)	2.460(1)	Sb(2)-S(2)	2.462(1)
Sb(2)-S(3)	2.396(1)	Sb(2)-S(4)	2.5812(8)
Sb(3)-S(2)	2.4299(8)	Sb(3)-S(3)	2.777(1)
Sb(3)-S(4)	2.452(1)	Sb(3)-S(5)	2.684(1)
Sekundäre Kontakte			
Sb(1)-S(2)	3.357(1)	Sb(1)-S(5a)	2.978(1)
Sb(2)-S(3a)	3.020(1)	Sb(2)-S(4a)	3.397(1)
Sb(3)-S(1)	3.546(1)		
Winkel			
S(1)-Sb(1)-S(1a)	88.79(2)	S(1)-Sb(1)-S(2)	80.17(1)
S(1)-Sb(1)-S(5)	95.12(2)	S(1a)-Sb(1)-S(5a)	82.44(1)
S(1a)-Sb(1)-S(2)	81.50(1)	S(1a)-Sb(1)-S(5)	100.47(2)
S(2)-Sb(1)-S(5a)	97.15(1)	S(5)-Sb(1)-S(5a)	87.80(1)
S(1a)-Sb(1)-S(5a)	171.13(2)	S(2)-Sb(1)-S(5)	174.90(1)
S(2)-Sb(2)-S(3a)	81.26(1)	S(2)-Sb(2)-S(3)	95.59(1)
S(2)-Sb(2)-S(4)	85.97(1)	S(3)-Sb(2)-S(4)	88.70(1)
S(3)-Sb(2)-S(3a)	87.42(1)	S(3)-Sb(2)-S(4a)	77.42(1)
S(3a)-Sb(2)-S(4a)	95.59(1)	S(4)-Sb(2)-S(4a)	96.45(1)
S(2)-Sb(2)-S(4a)	172.50(1)	S(3a)-Sb(2)-S(4)	166.23(2)
S(1)-Sb(3)-S(2)	78.52(1)	S(1)-Sb(3)-S(3a)	110.18(1)
S(1)-Sb(3)-S(5)	72.54(1)	S(2)-Sb(3)-S(3a)	87.06(1)
S(2)-Sb(3)-S(4a)	99.44(1)	S(2)-Sb(3)-S(5)	83.65(1)
S(3a)-Sb(3)-S(4a)	90.04(1)	S(4a)-Sb(3)-S(5)	86.89(1)
S(1)-Sb(3)-S(4a)	159.42(1)	S(3a)-Sb(3)-S(5)	169.59(1)

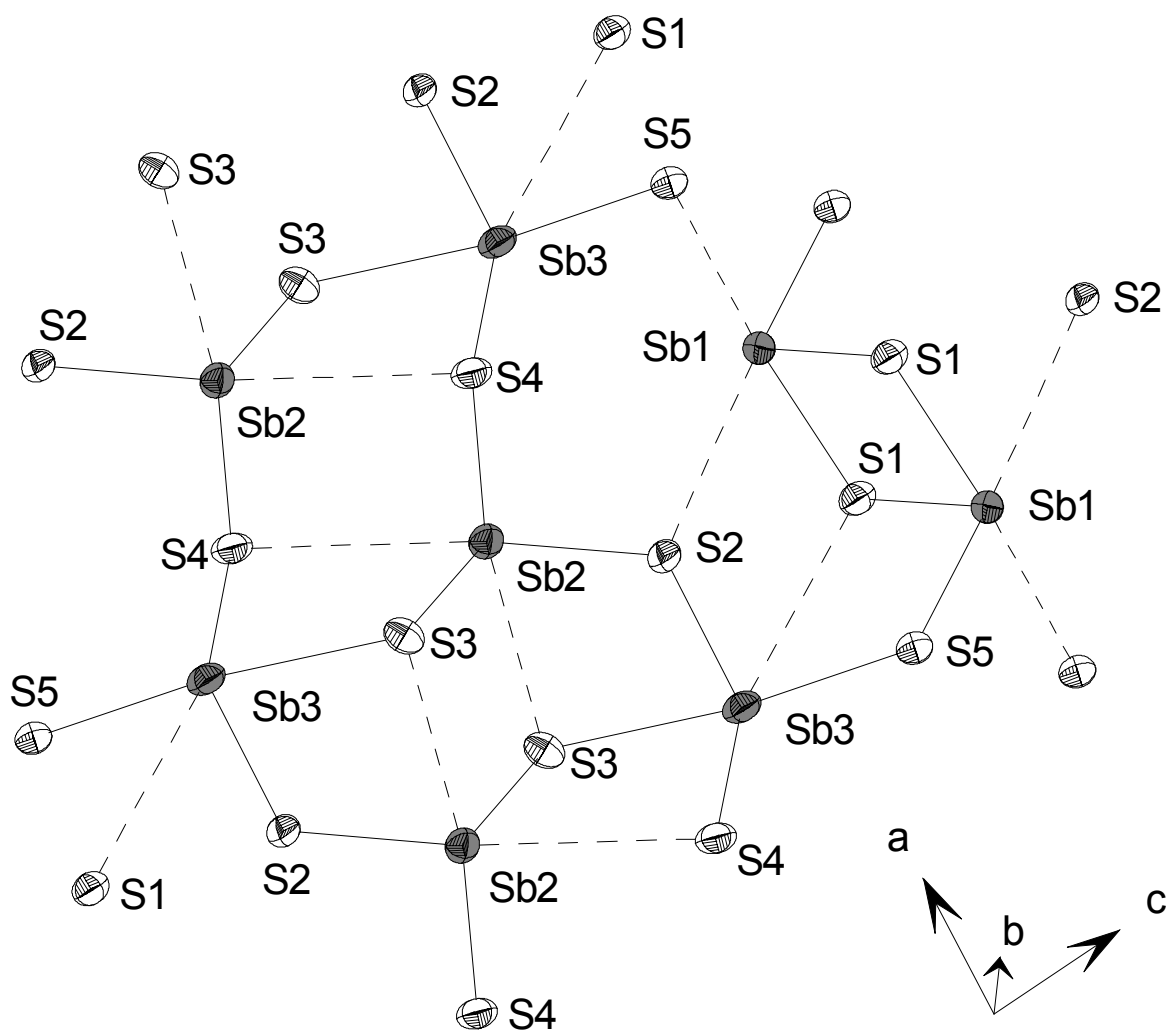


Abb. 4.3: Sb-S-Koordinationen im Sb_3S_5 -Netzwerk, sekundäre Bindungen sind gestrichelt.

Darstellung der Auslenkungsellipsoide mit Aufenthaltswahrscheinlichkeiten von 50%.

Die primären Baueinheiten sind über Ecken und Kanten zu sekundären Baueinheiten verknüpft. Jeweils zwei $\text{Sb}(1)\text{S}_3$ -Pyramiden bilden über eine $\text{S}(1)\text{-S}(1)$ -Kante eine Sb_2S_4 -Einheit, welche aus einem Sb_2S_2 -Vierring mit zwei *trans*-ständigen $\text{S}(5)$ -Atomen gebildet wird. Außerdem sind je zwei $\text{Sb}(3)\text{S}_4$ -Baueinheiten mit zwei $\text{Sb}(2)\text{S}_3$ -Pyramiden zu achtegliedrigen Sb_4S_4 -Ringen verknüpft. Die Achterringer sind entlang der *a*-Achse kettenartig kondensiert, die einzelnen Ketten werden durch die Sb_2S_4 -Einheiten über gemeinsame $\text{S}(5)$ -Ecken miteinander verbunden. Dadurch werden 20gliedrige $\text{Sb}_{10}\text{S}_{10}$ -Ringe ausgebildet, die das zweidimensionale $[\text{Sb}_3\text{S}_5]^{2-}$ -Netzwerk vervollständigen (Abbildung 4.4).

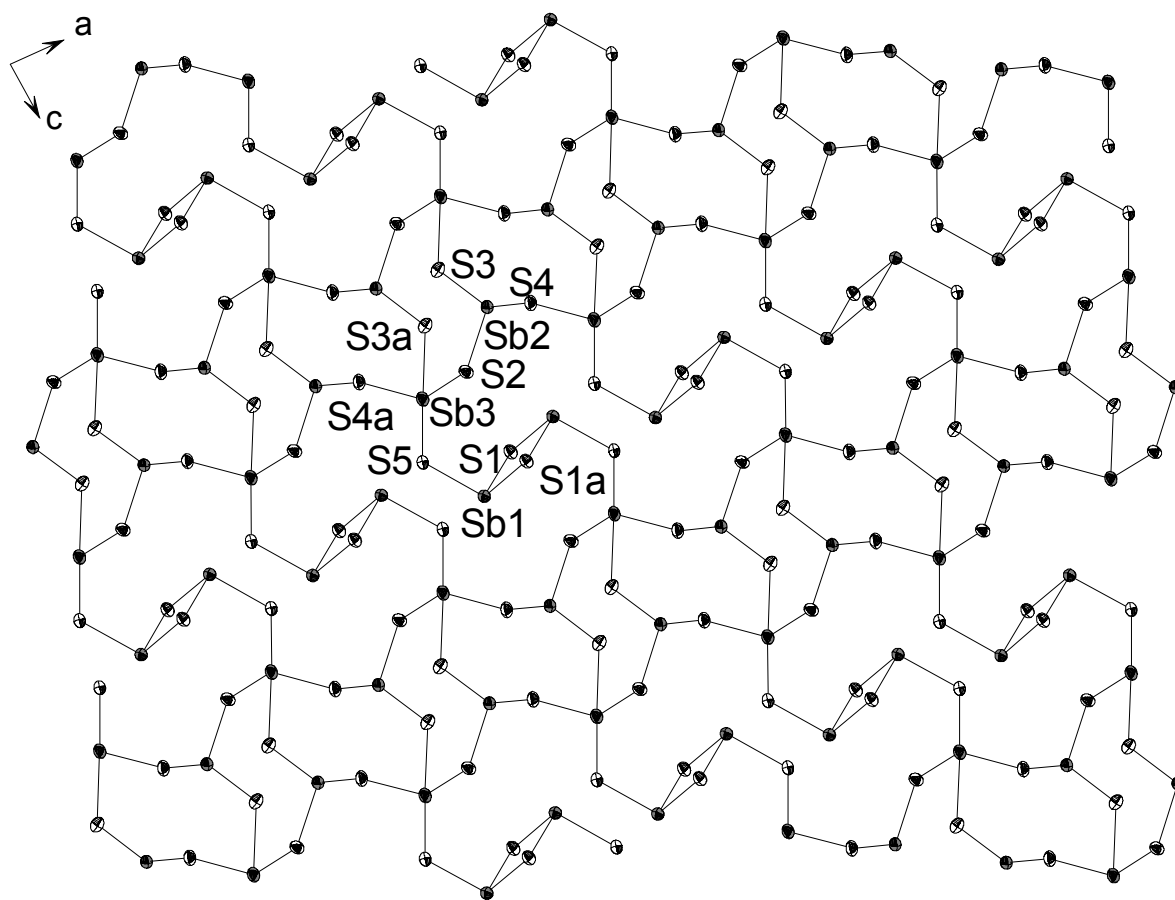


Abb. 4.4: Das ${}^2_{\infty}[\text{Sb}_3\text{S}_5]^-$ -Netzwerk in der a-c-Ebene (Ausschnitt). Darstellung der Auslenkungsellipsoide mit Aufenthaltswahrscheinlichkeiten von 50%.

Die Schichtdicke des ${}^2_{\infty}[\text{Sb}_3\text{S}_5]^-$ -Anions beträgt etwa 3.5 Å, der Abstand zwischen zwei Schichten ca. 6.9 Å. Zwischen den Schichten befinden sich Pseudoschichten aus kationischen Aminmolekülen. Zum Ladungsausgleich ist jeweils eine Aminogruppe pro Molekül protoniert. Der Aufbau aus *para*-ständigen NH_2 - und NH_3^+ -Gruppen erlaubt die Ausbildung von langen Ketten, die durch starke Wasserstoffbrückenbindungen zusammengehalten werden (Abb. 4.5). Die linearen Ketten sind parallel zueinander und entlang der a-Achse angeordnet. Der $\text{NH}\cdots\text{N}$ -Abstand beträgt 1.86(2) Å, der NHN -Winkel 172.26(4)°. Durch die parallele Anordnung der Einzelketten ergibt sich die schichtartige Struktur in der a-c-Ebene (Abbildung 4.6). Der sandwichartige Aufbau ergibt sich durch die alternierenden Anionen- und Kationenschichten, welche senkrecht zur b-Achse angeordnet sind (Abb. 4.7).

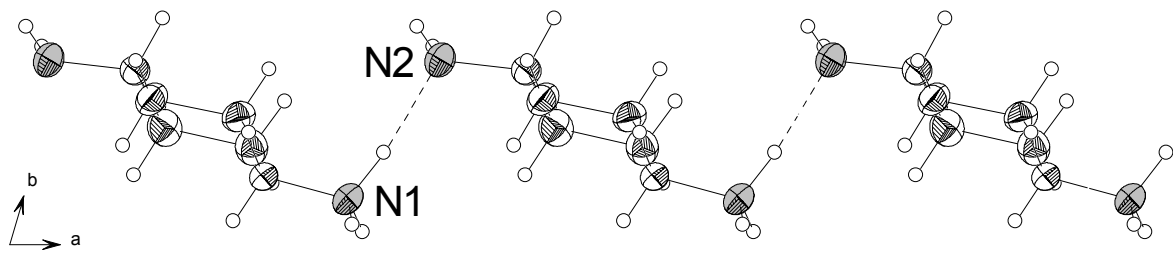


Abb.4.5: Ausbildung einer Kationenkette über Wasserstoffbrückenbindungen. Darstellung der Auslenkungsellipsoide mit Aufenthaltswahrscheinlichkeiten von 50%. Die H-Atome sind als offene Kreise dargestellt.

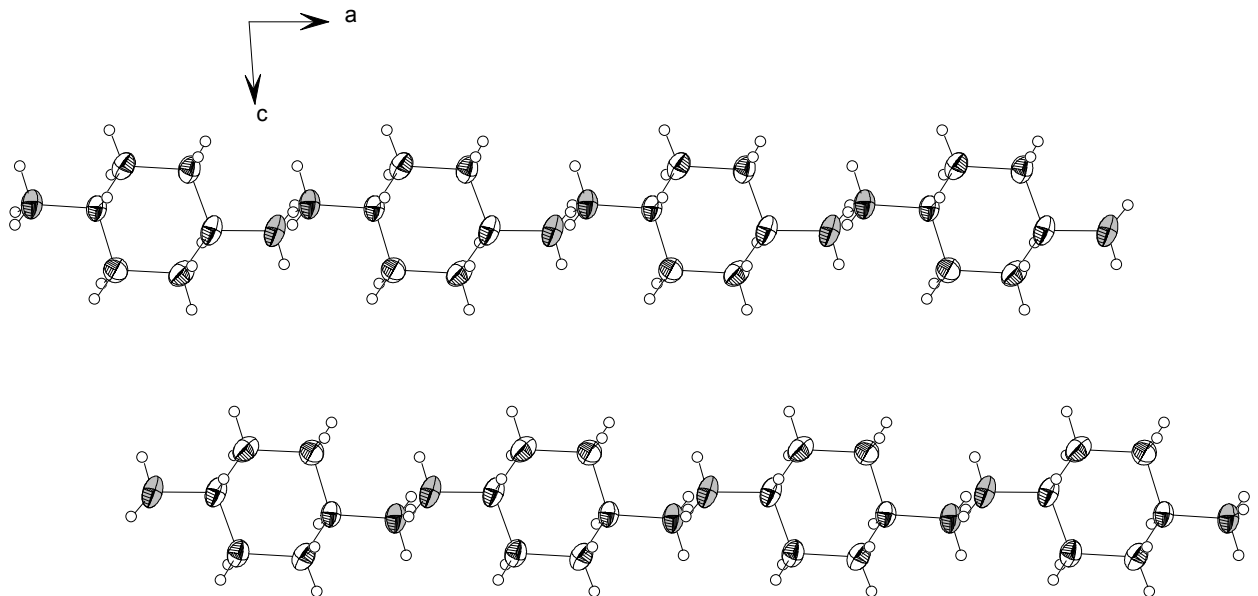


Abb. 4.6: Ausschnitt aus der Kationenschicht aus parallelen Ketten in der a-c-Ebene. Darstellung der Auslenkungsellipsoide mit Aufenthaltswahrscheinlichkeiten von 50%. Die H-Atome sind als offene Kreise dargestellt.

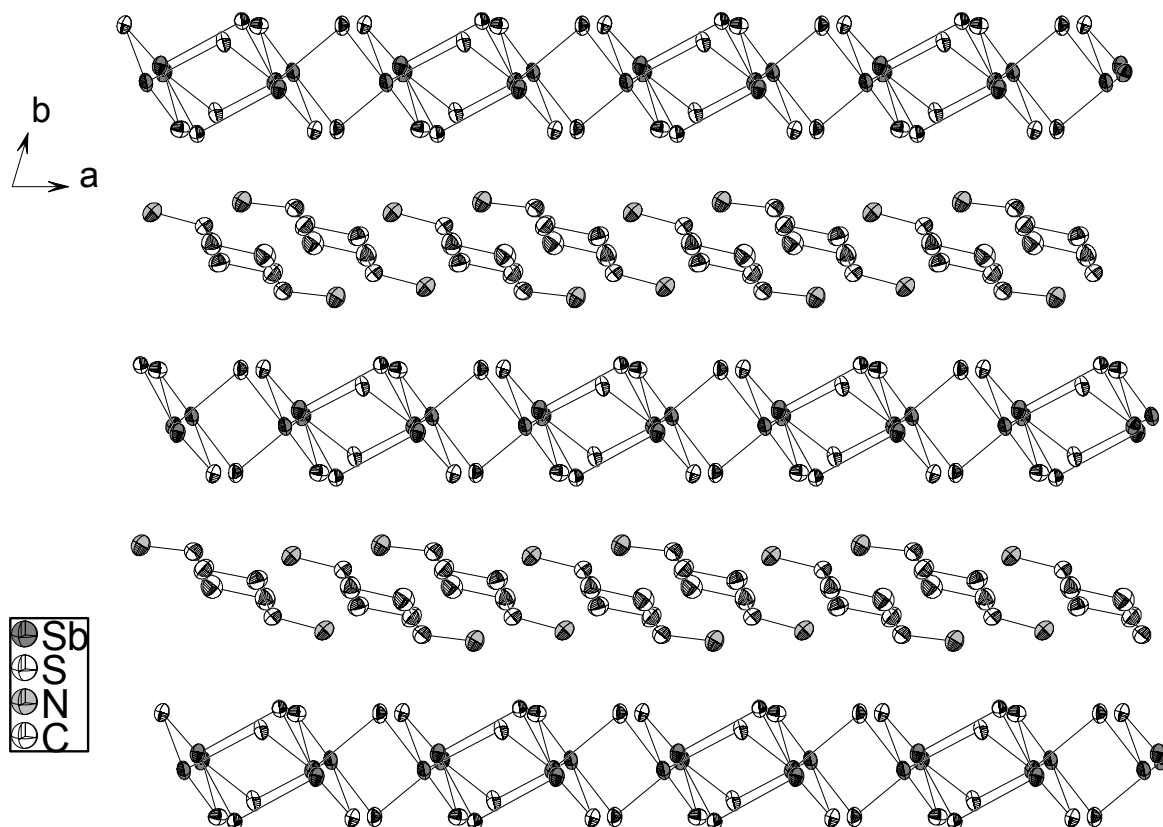


Abb. 4.7: Sandwich-Struktur der Verbindung $(trans\text{-}1,4\text{-chxnH})\text{Sb}_3\text{S}_5$. Darstellung aus Gründen der Übersichtlichkeit ohne H-Atome, aber mit Auslenkungsellipsoiden (Aufenthaltswahrscheinlichkeit 50%)

Spektroskopische Untersuchungen

Von den dynamisch erhaltenen Proben wurden UV/VIS-, IR- und Raman-Spektren aufgenommen. Das UV/VIS-Spektrum zeigt nur eine einzige Absorptionsbande bei einer Wellenlänge von 407.2 nm, passend zur gelben Farbe der Verbindung, und entspricht einer optischen Bandlücke von 3.04 eV. Abb. 4.8 zeigt das Raman-Spektrum im Bereich der charakteristischen Banden der Sb-S-Schwingungen [80,113,114]. Die Resonanz bei 334.5 cm^{-1} kann den Sb-S-Moden der SbS_3 -Einheiten zugeordnet werden. Bei 313.1 cm^{-1} wird die Sb-S-Resonanz des SbS_4 -Polyeders beobachtet. Beide Banden sind gegenüber isolierten SbS_x -Polyedern zu kleineren Wellenzahlen verschoben, da die sekundären Sb-S-Bindungen die Sb-S-Wechselwirkungen verändern. Die Banden zwischen 100 und 150 cm^{-1} können den Schwingungen der Aminmoleküle zugeordnet werden.

Das Infrarot-Spektrum wird von den diversen C-C, C-H, C-N und N-H-Schwingungen dominiert. Banden bei 1584.9 und 1502.7 cm^{-1} weisen auf die protonierte Aminogruppe hin.

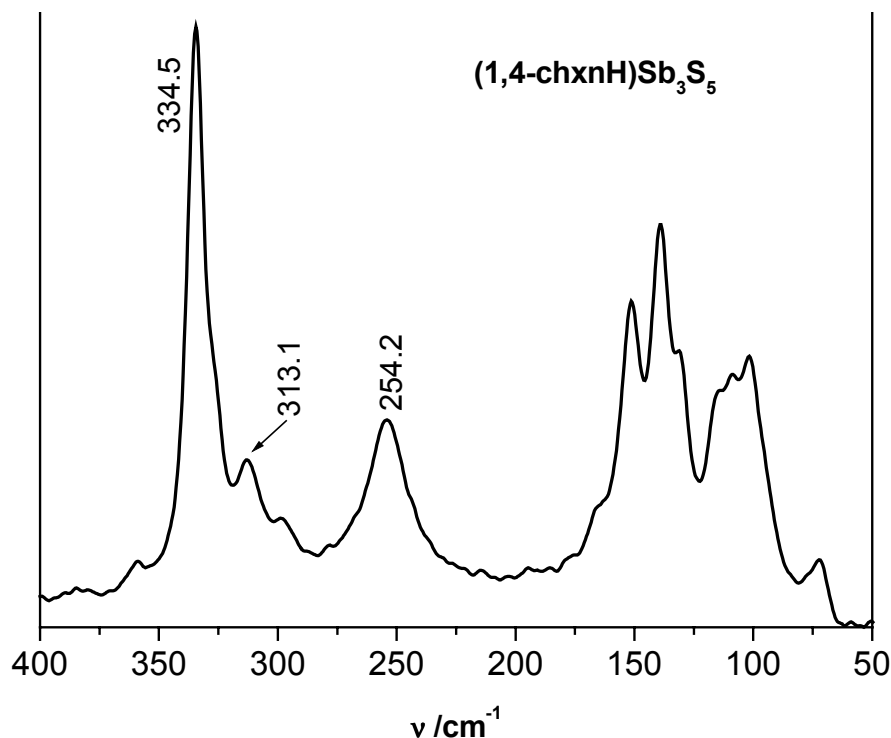


Abb. 4.8: Raman-Spektrum der Verbindung (*trans*-1,4-chxnH) Sb_3S_5 .

Thermische Untersuchungen

Von 60 mg (0.094 mol) einer unter dynamischen Bedingungen gewonnenen Probe wurde eine DTA/TG-Kurve aufgenommen. Die Aufheizrate betrug 3 K/min im Argon-Strom (100 ml/min), die Kurve wurde für den Auftrieb korrigiert. In Abbildung 4.9 sind die Kurven dargestellt. In der DTA-Kurve ist nur ein einziger endothermer Peak bei $T_p = 257.3^\circ\text{C}$ zu erkennen. Die Zersetzung beginnt bei $T_{\text{onset}} = 250^\circ\text{C}$, und bis zum Ende der Messung bei 400°C wird ein Massenverlust von 18.9 % gefunden. Der Massenverlust kann auf die Emission des organischen Anteils zurückgeführt werden (theoretischer Massenverlust für die Emission der Amin-Moleküle: $-\Delta m = 18.0\%$). Tatsächlich zeigt eine C,H,N-Analyse des DTA-Endproduktes nur noch einen geringen organischen Anteil von weniger als 0.5 %. Im Pulverdiffraktogramm der Probe nach dem thermischen Abbau (Abb. 4.10) sind die Reflexe von Sb_2S_3 zu erkennen. Zusätzlich werden Reflexe von elementarem Antimon gefunden, das heißt bei der thermischen Zersetzung wird über eine Redoxreaktion Sb gebildet. Dies läßt

sich auf der Basis des Sb:S-Verhältnisses im Edukt von 0.60 und im Zersetzungsprodukt Sb_2S_3 von 0.67 erklären. Der Befund, daß elementares Sb gebildet wird, weist darauf hin, daß die Zersetzung deutlich komplizierter verläuft als die einfache DTA-Kurve vermuten läßt.

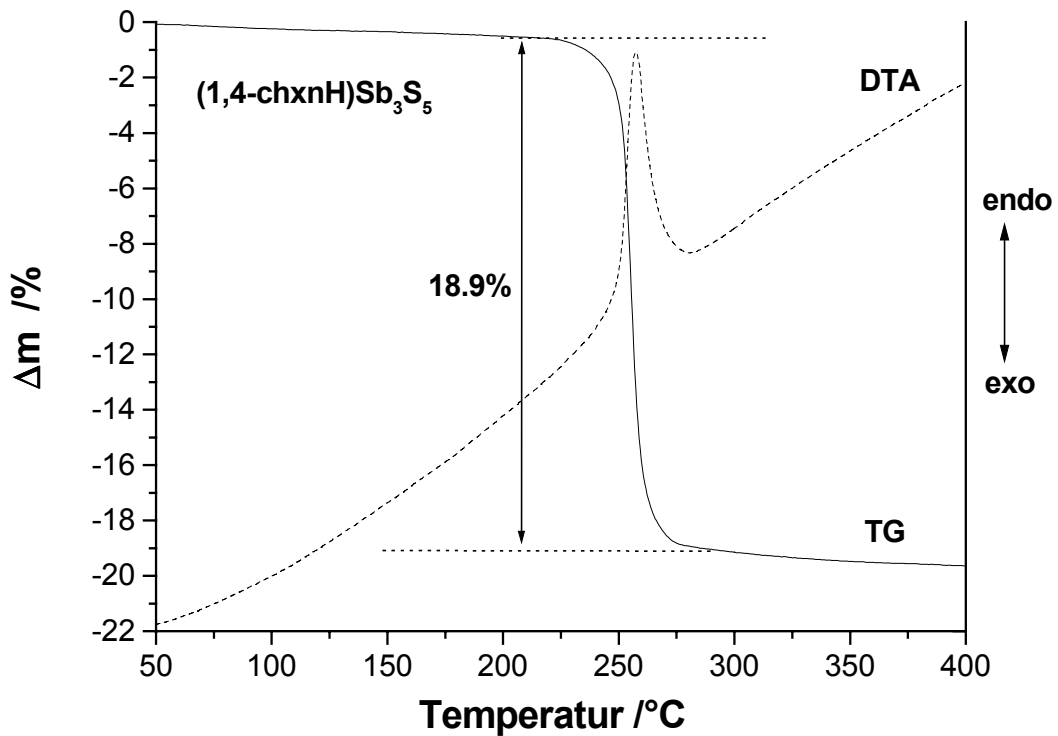


Abb. 4.9: DTA-(gestrichelt) und TG-Kurve der Verbindung (*trans*-1,4-chxnH) Sb_3S_5 .

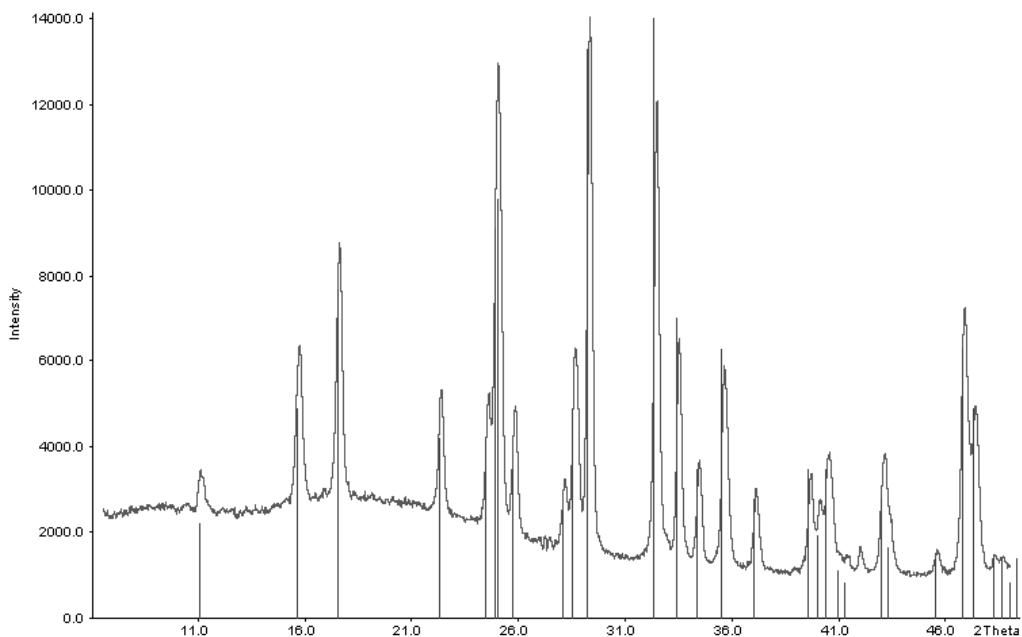


Abb. 4.10: Pulverdiffraktogramm des Zersetzungsproduktes von (*trans*-1,4-chxnH) Sb_3S_5 im Vergleich mit den Reflexlagen von *syn*- Sb_2S_3 , JCPDS-Nr. [6-474] (vertikale Striche).

4.1.2. (*trans*-1,2-chxnH)Sb₃S₅·H₂O

Durch die Positionierung der Aminfunktionen an benachbarten Kohlenstoffatomen ist das Amin *trans*-1,2-Diaminocyclohexan nicht in der Lage, über stabile H-Brücken lineare Kationenketten wie das analoge 1,4-Diamin auszubilden. Nach der erfolgreichen Synthese eines neuen Thioantimonates mit 1,4-Diaminocyclohexan stellt sich daher die Frage, welcher Einfluß auf die Thioantimonat-Struktur beobachtet wird, wenn bei der Synthese anstelle des 1,4-Diamins das 1,2-Diamin eingesetzt wird.

Synthese

Die Synthese der Verbindung (*trans*-1,2-chxnH)Sb₃S₅·H₂O (chxn = Diaminocyclohexan) mit der Summenformel C₆H₁₇N₂OSb₃S₅ (Molmasse 658.77 g/mol) erfolgte in ähnlicher Weise wie die Synthese von (*trans*-1,4-chxnH)Sb₃S₅. Eine Mischung aus elementarem Antimon (122 mg, 1 mmol) und Schwefel (80 mg, 2.5 mmol) wurde mit 3 ml einer 50%igen wäßrigen Aminlösung (12.5 mmol 1,2-chxn) fünf Tage bei 120°C im Autoklaven erhitzt. Nach Filtrierung und Reinigung in Wasser und Aceton wurden gelbe Kristalle mit Kantenlängen bis zu 1 mm erhalten. Die erhaltenen Einkristalle erwiesen sich als luftstabil und dienten der Strukturaufklärung. Die Verbindung konnte auch unter dynamischen Bedingungen mit hoher Reinheit und Ausbeuten von 85% erhalten werden. Dazu wurde unter Rühren eine Mischung aus 122 mg Antimon (1 mmol), 64 mg Schwefel (2 mmol) und 2 ml einer 75%igen Aminlösung (12.5 mmol) im Autoklaven auf 120°C erhitzt. Bereits nach wenigen Stunden war die Umsetzung vollständig. Das Pulverdiffraktogramm (Abb. 4.11) beweist die hohe Phasenreinheit des Produktes, da nur die Reflexe der Zielverbindung enthalten sind. Die Reaktionsbedingungen müssen im Vergleich zur Synthese von (*trans*-1,4-chxnH)Sb₃S₅ sehr viel genauer eingehalten werden. Eine Temperatur- oder Konzentrationsveränderung erniedrigt die Ausbeute erheblich. Die Zugabe von Übergangsmetallen verhindert die Bildung von (*trans*-1,2-chxnH)Sb₃S₅·H₂O, und es werden andere Verbindungen mit isolierten Ionen gebildet (siehe Kapitel 4.2).

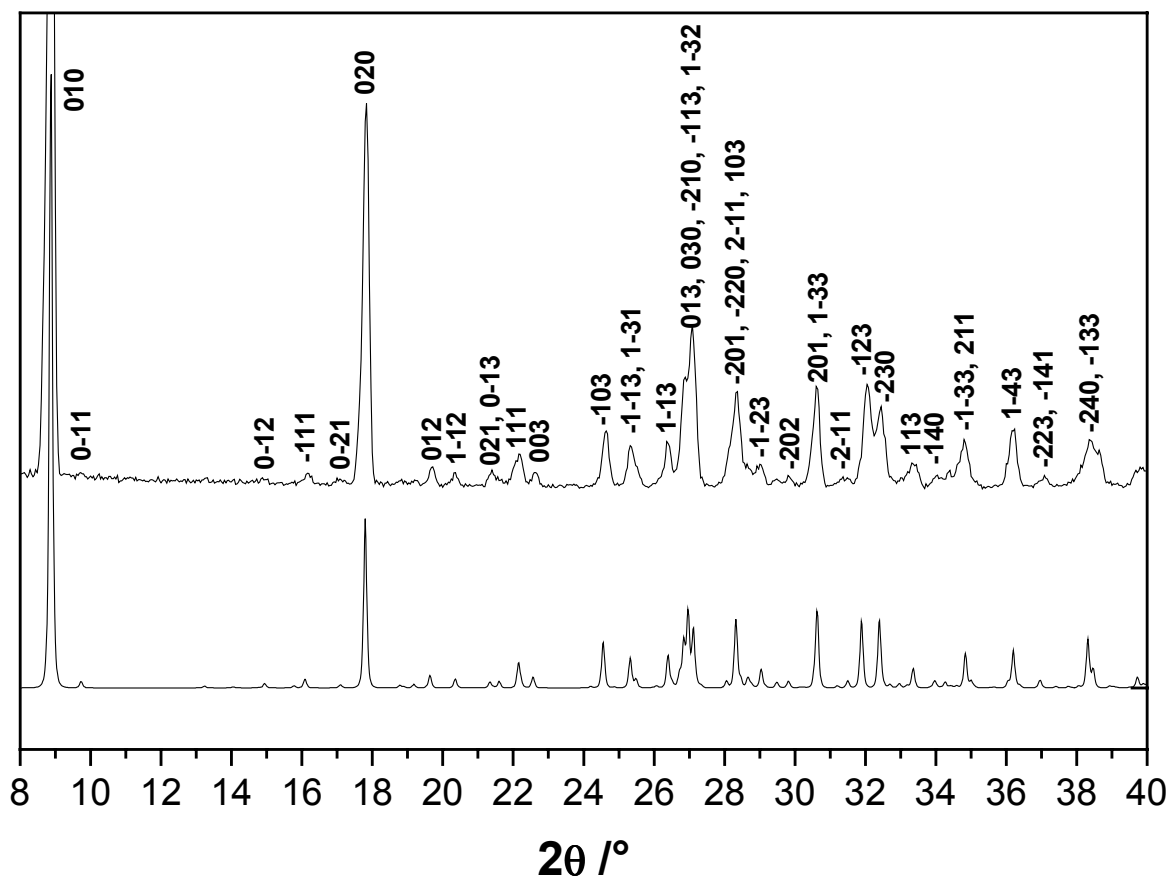


Abb. 4.11: Das Pulverdiffraktogramm der dynamisch hergestellten Probe (oben) im Vergleich mit dem aus Einkristalldaten berechneten Diagramm der Verbindung (*trans*-1,2-chxnH)(Sb₃S₅) · H₂O (unten). Die Zahlen bezeichnen die Miller'schen Indizes der Reflexe.

Die Struktur von (*trans*-1,2-chxnH)Sb₃S₅·H₂O

Die Verbindung kristallisiert in der triklinen Raumgruppe P-1 mit zwei Formeleinheiten pro Elementarzelle. Die wichtigsten kristallographischen Daten enthält Tabelle 4.3, die Atomkoordinaten, die Auslenkungsparameter, die Geometrieparameter und technische Details der Datensammlung sowie die Gütefaktoren der Verfeinerungen können dem Meßprotokoll (Anhang) entnommen werden.

Tabelle 4.3: Kristallographische Daten der Verbindung (*trans*-1,2-chxnH)Sb₃S₅·H₂O, die Standardabweichungen sind in Klammern angegeben

Verbindung	(<i>trans</i> -1,2-chxnH)Sb ₃ S ₅ ·H ₂ O
Formel	Mn ₃ Sb ₃ S ₅ C ₆ H ₁₇ N ₂ O
Raumgruppe	P-1 (monoklin, IT.-Nr. 2)
a / Å	6.660(1)
b / Å	10.889(2)
c / Å	12.430(3)
α / °	105.43(3)
β / °	94.58(3)
γ / °	106.42(3)
Zellvolumen / Å ³	821.7(3)
Molekulargewicht / g/mol	658.77
berechnete Dichte / g/cm ³	2.663

Analog zur Struktur von (*trans*-1,4-chxnH)Sb₃S₅ enthält auch die Verbindung (*trans*-1,2-chxnH)Sb₃S₅·H₂O ein anionisches ${}^2_{\infty}[\text{Sb}_3\text{S}_5]^-$ -Netzwerk, das aus drei kristallographisch unabhängigen Antimon- sowie fünf Schwefelatomen aufgebaut ist. Die Antimonatome Sb(1) und Sb(2) sind trigonal-pyramidal von drei S-Atomen umgeben, in den SbS₃-Baueinheiten liegen die Sb-S-Abstände zwischen 2.393(1) und 2.599(1) Å auf. Sb(3) ist vierfach von S-Atomen koordiniert, die SbS₄-Baueinheit weist zwei kürzere Sb-S-Abstände von 2.435(1) und 2.450(1) Å sowie zwei längere von 2.615(1) und 2.908(1) Å auf, die jeweils in *trans*-Position zueinander angeordnet sind. Zwei SbS₃-Baueinheiten bilden durch gemeinsame Ecken mit einer SbS₄-

Baueinheit ein $(\text{Sb}_3\text{S}_5^-)$ -Anion (Abb. 4.12). Sekundäre Sb-S-Koordinationen mit Sb-S-Abständen zwischen 2.973(1) und 3.519(1) Å führen unter Einbeziehung des einsamen Elektronenpaares am Sb(III) zur Ausbildung von ψ - SbS_5 -Oktaedern. Ein Ausschnitt aus dem Netzwerk mit eingezeichneten sekundären Sb-S-Bindungen ist in Abb. 4.13 dargestellt. Die Bindungswinkel zwischen $77.64(3)$ und $103.69(3)^\circ$ weisen auf eine starke Verzerrung des Oktaeders hin, die durch die hohe Flexibilität des Sb(III)-Ions ermöglicht wird. Die Sb-S-Abstände sowie die S-Sb-S-Winkel sind in Tabelle 4.4 aufgelistet.

Durch weitere Kanten- und Eckenverknüpfungen der primären Baueinheiten wird das zweidimensionale Schichtanion $^{2-}[\text{Sb}_3\text{S}_5]$ aufgebaut. Zwei $\text{Sb}(1)\text{S}_3$ -Pyramiden bilden über eine gemeinsame S(1)-S(1)-Kante eine *trans*- Sb_2S_4 -Baueinheit, während zwei $\text{Sb}(2)\text{S}_3$ - und zwei $\text{Sb}(3)\text{S}_4$ -Baueinheiten durch Eckenverknüpfung einen achteckigen Sb_4S_4 -Ring bilden. Die Achterringe sind entlang der a-Achse kettenartig kondensiert. Die *trans*- Sb_2S_4 -Baueinheiten verbinden durch gemeinsame S(5)-Ecken die kondensierten Ketten zu zweidimensionalen $^{2-}[\text{Sb}_3\text{S}_5]$ -Schichten parallel zur a-c-Ebene (Abb. 4.14).

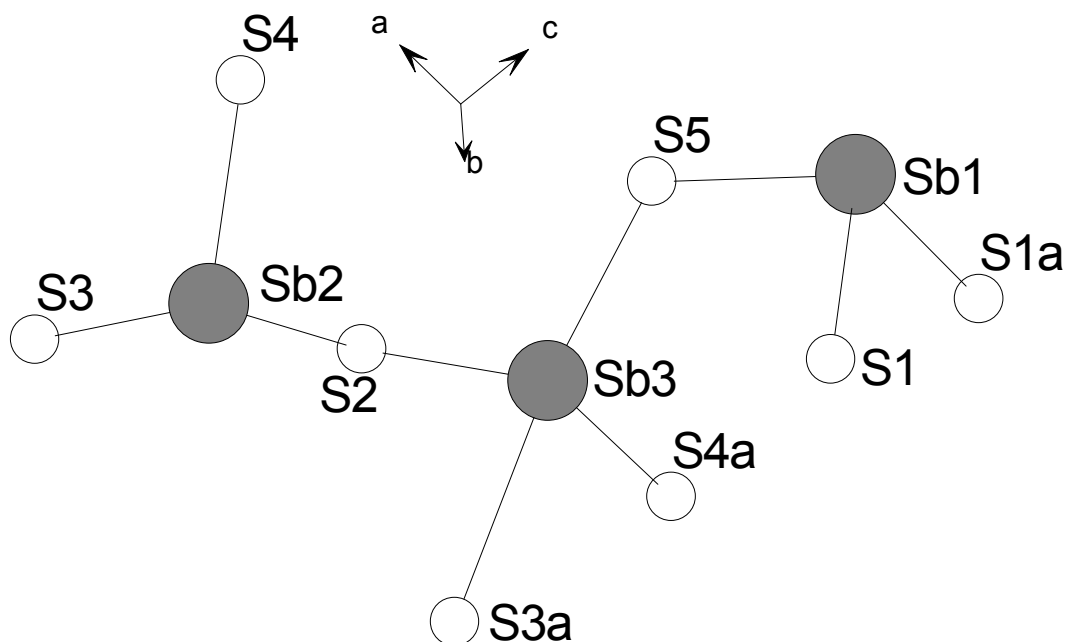


Abb. 4.12: Primäre Koordinationssphären der kristallographisch unabhängigen Sb-Atome in $(\text{trans-1,2-chxnH})\text{Sb}_3\text{S}_5 \cdot \text{H}_2\text{O}$.

Tab. 4.4: Sb-S-Abstände [Å] und S-Sb-S-Winkel [°] in (*trans*-1,2-chxnH)Sb₃S₅·H₂O.

Geschätzte Standardabweichungen sind in Klammern angegeben.

Abstände			
Sb(1)-S(1)	2.415(1)	Sb(1)-S(1a)	2.524(1)
Sb(1)-S(5)	2.494(1)	Sb(2)-S(2)	2.485(1)
Sb(2)-S(3)	2.393(1)	Sb(2)-S(4)	2.599(1)
Sb(3)-S(2)	2.435(1)	Sb(3)-S(3a)	2.908(1)
Sb(3)-S(4a)	2.450(1)	Sb(3)-S(5)	2.615(1)
Sekundäre Kontakte			
Sb(1)-S(2)	3.385(1)	Sb(1)-S(5a)	3.139(2)
Sb(2)-S(3a)	2.973(1)	Sb(2)-S(4a)	3.519(1)
Sb(3)-S(1)	3.419(2)		
Winkel			
S(1)-Sb(1)-S(1a)	89.61(4)	S(1)-Sb(1)-S(2)	83.66(3)
S(1)-Sb(1)-S(5)	98.39(4)	S(1)-Sb(1)-S(5a)	79.97(4)
S(1a)-Sb(1)-S(2)	80.95(3)	S(1a)-Sb(1)-S(5)	97.20(4)
S(2)-Sb(1)-S(5a)	91.48(3)	S(5)-Sb(1)-S(5a)	90.68(3)
S(1a)-Sb(1)-S(5a)	167.78(4)	S(2)-Sb(1)-S(5)	177.25(3)
S(4)-Sb(2)-S(4a)	98.24(3)	S(2)-Sb(2)-S(4)	86.44(4)
S(3)-Sb(2)-S(4)	90.55(4)	S(3)-Sb(2)-S(4a)	77.64(3)
S(3a)-Sb(2)-S(4a)	91.49(3)	S(2)-Sb(2)-S(3)	97.74(4)
S(2)-Sb(2)-S(3a)	83.39(4)	S(3)-Sb(2)-S(3a)	85.69(4)
S(2)-Sb(2)-S(4a)	173.39(4)	S(3a)-Sb(2)-S(4)	168.58(4)
S(1)-Sb(3)-S(2)	81.43(3)	S(1)-Sb(3)-S(3a)	103.69(3)
S(1)-Sb(3)-S(5)	74.69(3)	S(2)-Sb(3)-S(4a)	98.33(4)
S(2)-Sb(3)-S(3a)	85.67(4)	S(2)-Sb(3)-S(5)	86.27(4)
S(3a)-Sb(3)-S(4a)	90.18(4)	S(4a)-Sb(3)-S(5)	91.36(4)
S(1)-Sb(3)-S(4a)	166.04(3)	S(3a)-Sb(3)-S(5)	171.94(4)

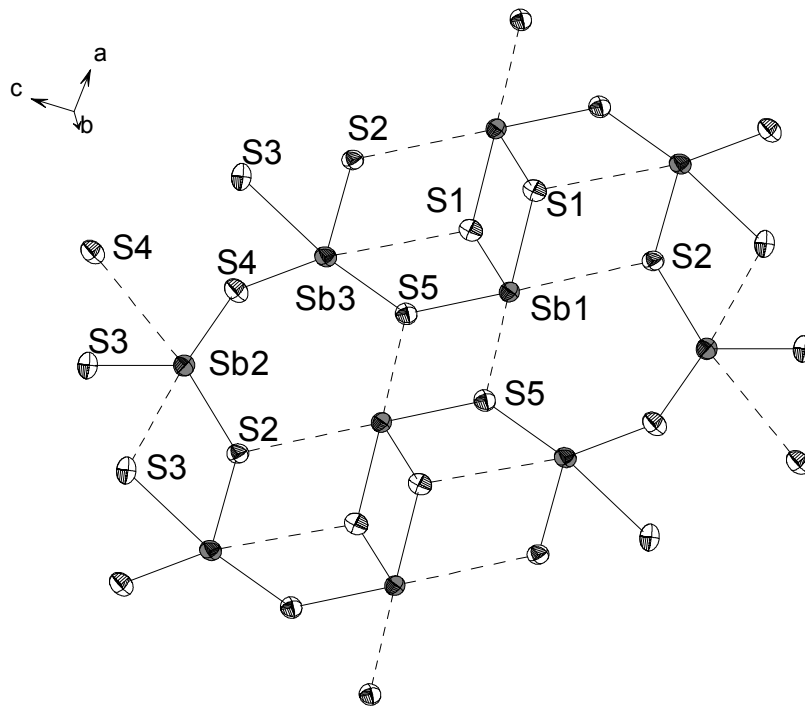


Abb. 4.13: Sb-S-Koordinationen im Sb_3S_5 -Netzwerk, sekundäre Bindungen sind gestrichelt. Darstellung der Auslenkungsellipsoide mit Aufenthaltswahrscheinlichkeiten von 50%.

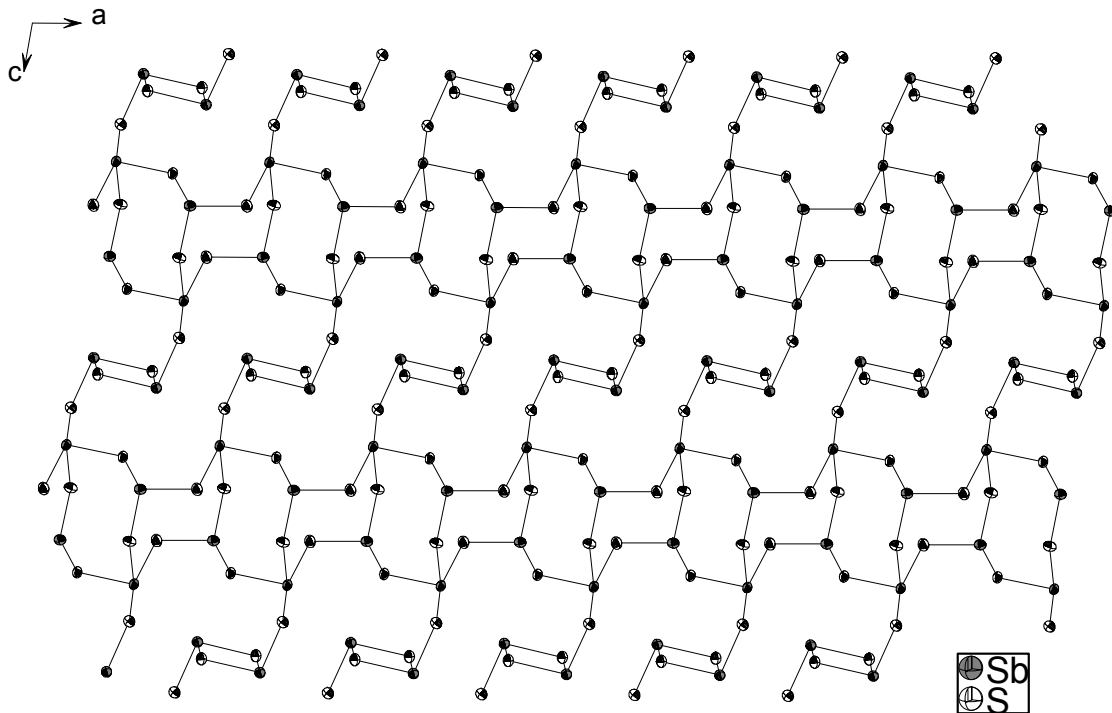


Abb. 4.14: Das ${}^2[\text{Sb}_3\text{S}_5]^-$ -Netzwerk in der a-c-Ebene (Ausschnitt). Darstellung der Auslenkungsellipsoide mit Aufenthaltswahrscheinlichkeiten von 50%.

Die Kationenschichten sind aus einfach protonierten Diamin-Molekülen aufgebaut, deren Geometrie jedoch keine Ausbildung von linearen Ketten über H-Brücken wie in (*trans*-1,4-*chxnH*)Sb₃S₅ zulässt. Mit Hilfe von Wassermolekülen wird aber auch in (*trans*-1,2-*chxnH*)Sb₃S₅·H₂O ein stabiler Kationenverbund gebildet. Durch Wasserstoffbrückenbindungen jeweils zwischen einer protonierten und einer unprotonierten Amin-Funktion bilden sich Paare aus zwei Ammonium-Kationen, dazu werden jeweils verbrückende Wassermoleküle benötigt (Abb. 4.15). Die einzelnen H-Brücken befinden sich also nicht direkt zwischen zwei Aminogruppen, sondern zwischen einer Aminogruppe und dem Kristallwassermolekül. Die N(1)H···O und N(2)···HO-Bindungslängen von 1.85(5) und 1.87(7) Å sowie die korrespondierenden Winkel von 165.5 und 175.6° sind typisch für starke Wasserstoffbrückenbindungen.

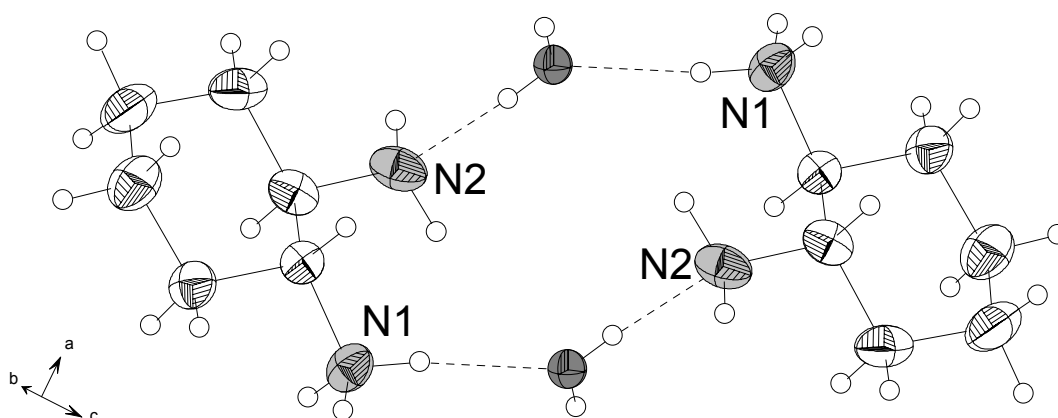


Abb. 4.15.: Zwei Kationen (*chxnH*)⁺ werden durch zwei Kristallwassermoleküle über Wasserstoffbrückenbindungen (gestrichelt) miteinander verbunden. Darstellung der Auslenkungsellipsoide mit Aufenthaltswahrscheinlichkeiten von 50%.

Die H-Atome sind als offene Kreise dargestellt.

Durch eine weitere, etwas schwächere Wasserstoffbrückenbindung mit einem N(1)H···O-Abstand von 2.03(4) Å und einem NHO-Winkel von 177.4° werden die einzelnen Kationenpaare untereinander zu Doppelketten verbunden. Die Doppelketten sind entlang der *a*-Achse parallel zueinander angeordnet und bilden eine Kationenschicht in der *a*-*c*-Ebene aus (Abb. 4.16).

Alternierend aus Anionen- und Kationenschichten wird senkrecht zur *b*-Achse die Sandwich-Struktur aufgebaut (Abb. 4.17).

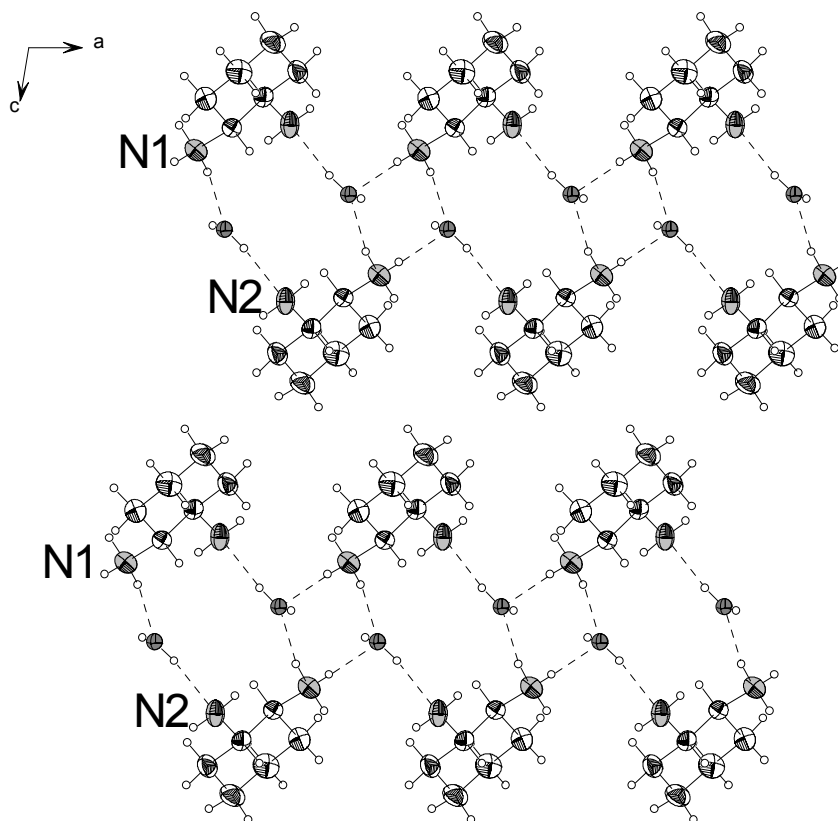


Abb. 4.16: Ausschnitt aus der Kationenschicht. In der a-c-Ebene werden parallele Doppelketten ausgebildet, die Wasserstoffbrückenbindungen sind gestrichelt. Darstellung der Auslenkungsellipsoide mit Aufenthaltswahrscheinlichkeiten von 50%. Die H-Atome sind als offene Kreise dargestellt.

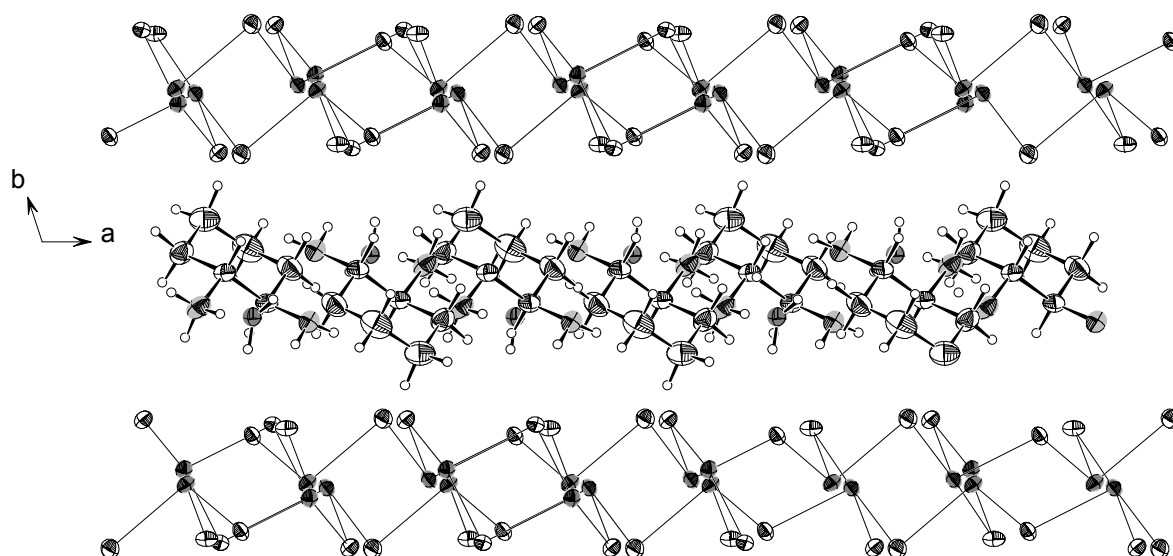


Abb. 4.17: Ausbildung der Sandwichstruktur aus alternierenden Kationen- und Anionenschichten in Blickrichtung der c-Achse. Darstellung der Auslenkungsellipsoide mit Aufenthaltswahrscheinlichkeiten von 50%. Die H-Atome sind als offene Kreise dargestellt.

Spektroskopische Untersuchungen

Ähnlich der zuvor beschriebenen Verbindung ist auch für (*trans*-1,2-chxnH)Sb₃S₅·H₂O vor allem der Bereich kleiner Wellenzahlen interessant. Im Raman-Spektrum (Abb. 4.18) erkennt man neben den Amin-Banden die Resonanzen der Sb-S-Schwingungen ^[80,113,114]. Die Resonanz bei 334.5 cm⁻¹ kann den Schwingungen im SbS₃-Polyeder zugeordnet werden, die Resonanzen der SbS₄-Polyeder werden bei 311.6 cm⁻¹ beobachtet. Der Bereich zwischen 50 und 150 cm⁻¹ wird den Schwingungen innerhalb des Amin-Moleküls zugeordnet. Im IR-Spektrum werden Banden bei 1579.8 und 1513.9 cm⁻¹ beobachtet, die der -NH₃⁺-Gruppe des monoprotinierten Diamins zuzuordnen sind.

Im UV/VIS-Spektrum findet sich eine Absorption bei $\lambda = 446$ nm entsprechend der gelben Farbe der Verbindung. Daraus läßt sich eine optische Bandlücke von $E = 2.78$ eV errechnen.

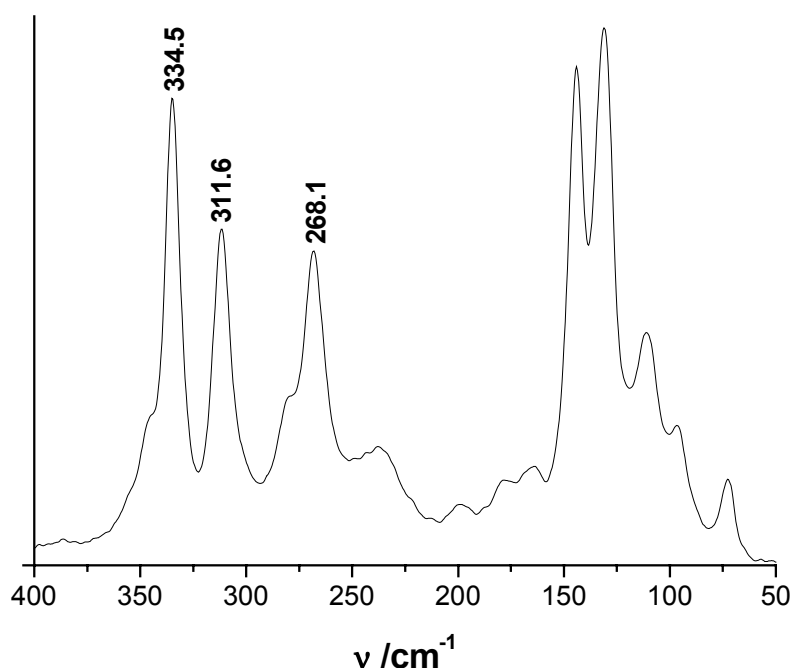


Abb. 4.18: Raman-Spektrum der Verbindung (*trans*-1,2-chxnH)Sb₃S₅·H₂O

Thermische Untersuchungen

Von 79 mg (0.12 mol) einer unter dynamischen Bedingungen dargestellten Probe wurde eine DTA/TG-Kurve aufgenommen. Die Aufheizrate betrug 3 K/min

im Argon-Strom (100 ml/min), die Kurve wurde auftriebskorrigiert. Die Zersetzung von $(trans-1,2-chxnH)Sb_3S_5 \cdot H_2O$ ist komplexer als im Fall von $(trans-1,4-chxnH)Sb_3S_5$, wie in der DTA/TG-Kurve zu erkennen ist (Abb. 4.19). Das erste Ereignis bei $T_{onset} \approx 80^\circ C$ weist einen Massenverlust von 2.7 % auf. Der Massenverlust ist mit einem endothermen Signal bei $T_p = 139.4^\circ C$ verbunden. Der Massenverlust kann der Emission des Kristallwassers zugeordnet werden, der theoretische Massenverlust beträgt für die Wasserabgabe $-\Delta m_{theo} = 2.7\%$. Zwei intensive endotherme Signale bei Onset-Temperaturen von 220 und 230 $^\circ C$ deuten auf einen sukzessiven zweistufigen Abbau der Aminbestandteile hin. Der Gesamt-Massenverlust der beiden Stufen beträgt 17.0 % und liegt in der Größenordnung des erwarteten Wertes für den Verlust der Aminmoleküle ($-\Delta m_{theo} = 17.4\%$). Das Pulverdiffraktogramm des Abbauproduktes ist nahezu deckungsgleich mit dem von $(trans-1,4-chxnH)Sb_3S_5$ (Abb. 4.10). Neben geringen Mengen *syn*-Sb können nur die Reflexe von Sb_2S_3 identifiziert werden.

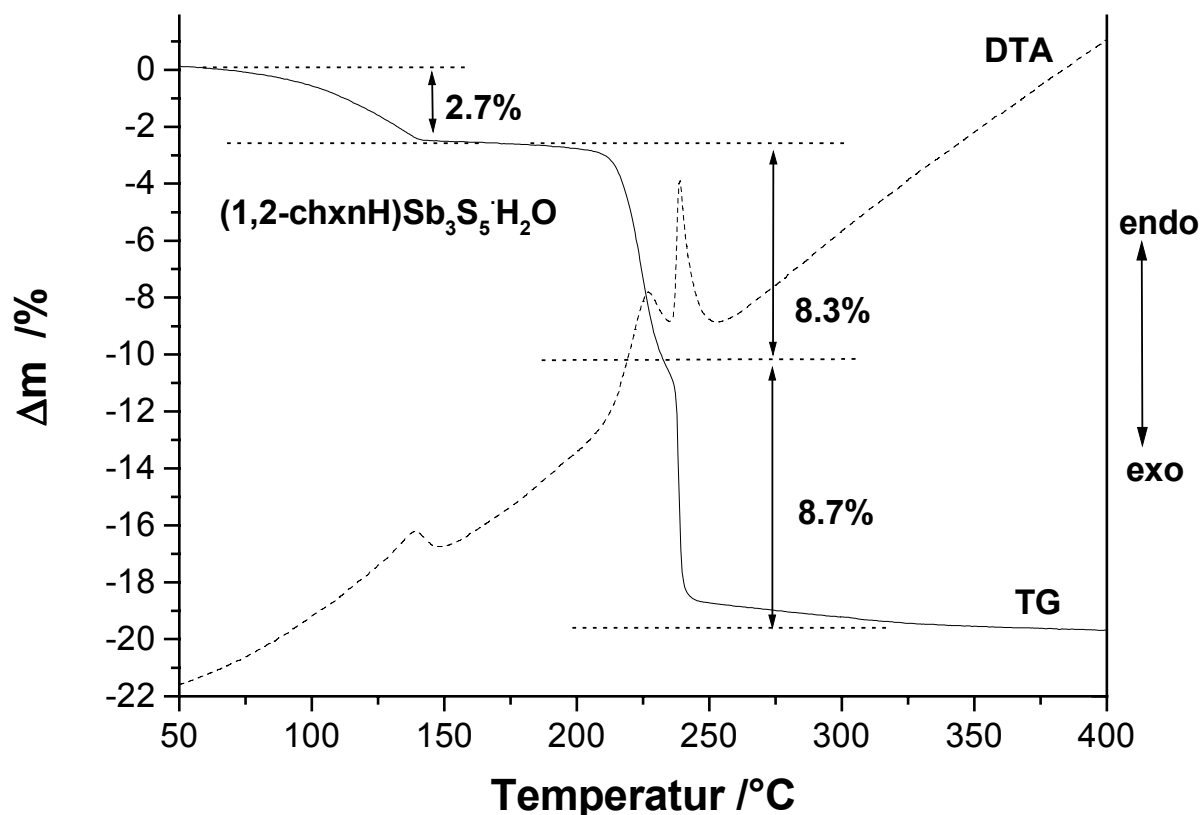


Abb. 4.19: DTA- (gestrichelt) und TG-Kurve der Verbindung $(trans-1,2-chxnH)Sb_3S_5 \cdot H_2O$.

Die Zahlen geben den Massenverlust bezogen auf die Ausgangsverbindung an.

Nach der thermischen Entfernung des Kristallwassers bleiben wesentliche Elemente der Grundstruktur der Verbindung erhalten. Eine auf 170°C erhitzte Probe zeigt die für die Schichtverbindung typischen Reflexe im Pulverdiffraktogramm, aber mit einer deutlichen Verschiebung der (0k0)-Reflexe zu höheren 2θ -Werten. Der Interschichtabstand verringert sich nach der Entfernung des Kristallwassers von 9.95 auf 9.52 Å. Gleichzeitig ändert sich die Farbe der Substanz von gelb nach rot, das heißt es ist ein bathochromer Effekt zu beobachten. Die Wasserabgabe ist zumindest teilweise reversibel. Die entwässerte Verbindung lagert Kristallwasser wieder ein, wenn sie an Luft gelagert wird. Dabei ändert sich die Farbe von rot nach gelb. In Abb. 4.20 sind die Pulverdiffraktogramme einer frisch präparierten Probe, einer entwässerten Probe und einer nach Entwässerung zwei Tage an Luft gelagerten Probe dargestellt. Man erkennt leicht, daß sich der Schichtabstand durch Entwässerung verkleinert, nach Lagerung an Luft aber wieder dem ursprünglichen Wert annähert. Allerdings ist die Reversibilität nicht vollständig. Einen Hinweis darauf liefert die Farbe, welche sich zwar wieder zu einem Gelb-Ton aufhellt, allerdings unterscheidet er sich vom Gelb der Ursprungsverbindung. Zudem weisen die Reflexprofile der Probe nach Wasseraufnahme deutliche Unterschiede zu den Profilen des genuine Materials auf.

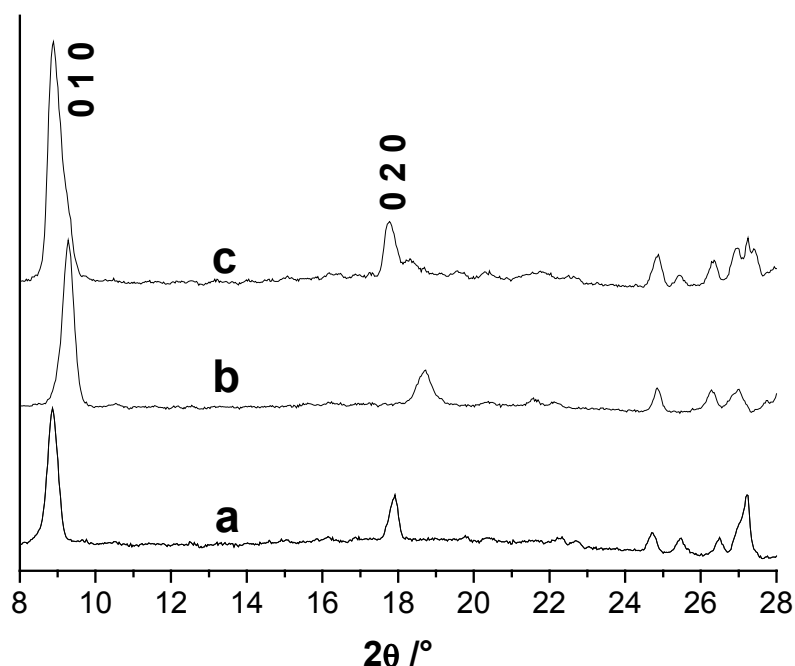


Abb. 4.20: Pulverdiffraktogramme einer frisch präparierten Probe (a), einer bei 170°C entwässerten Probe (b) und der entwässerten Probe nach Lagerung an Luft (c).

Der Vergleich der Raman-Spektren von einer frisch präparierten und einer bei 170°C entwässerten Probe (Abb. 4.21) ergibt, daß das Thioantimonat-Netzwerk keine wesentliche Veränderung durch die Wasserabgabe erfahren hat. Die charakteristischen Sb-S-Moden finden sich nach der Entwässerung bei den Wellenzahlen der wasserhaltigen Probe. Unterschiede sind allerdings im UV-Spektrum zu erkennen, wie die veränderte Farbe bereits vermuten läßt. Die entwässerte Probe zeigt entsprechend ihrer roten Farbe eine Absorptionsbande bei $\lambda = 509.5$ nm. Daraus ergibt sich eine optische Bandlücke von $E_g = 2.43$ eV. Im Vergleich zur Ausgangsverbindung verkleinert sich die optische Bandlücke damit um 0.35 eV. Durch erneute Wasseraufnahme nach Kontakt mit Luftfeuchtigkeit absorbiert die Probe bei $\lambda = 423$ nm. Durch Entwässerung werden in der Verbindung strukturelle Änderungen unter Erhalt der Sb-S-Nahordnungen verursacht. Der Interschichtabstand wird durch die Wasserabgabe kleiner. Bei erneuter Wasseraufnahme vergrößert sich der Schichtabstand wieder, der alte strukturelle Zustand wird aber nicht vollständig wieder hergestellt.

Eine Einlagerung von NH_3 -Molekülen in die entwässerte Probe ist bislang nicht gelungen. Nachdem eine entwässerte Probe einer gesättigten (aber nicht wasserfreien) NH_3 -Atmosphäre ausgesetzt wurde, bildete sich eine gelbe Verbindung. Das Pulverdiffraktogramm entsprach dem einer zuvor entwässerten Probe nach erneuter Wasseraufnahme (Abb. 4.20 c), und auch die C,H,N-Analyse weist nur auf eine erneute Wasseraufnahme hin. Ob sich NH_3 -Moleküle überhaupt einlagern lassen, können nur weitere Versuche unter absolutem Ausschluß von Wasser zeigen.

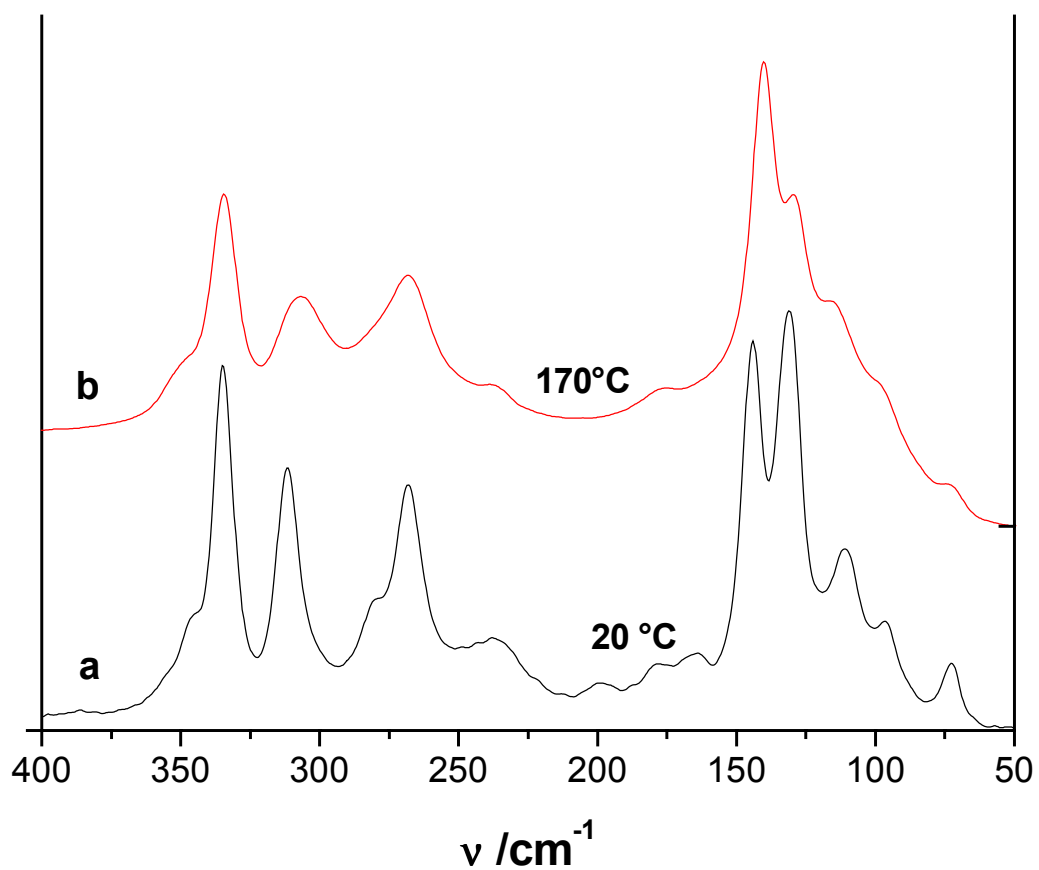


Abb. 4.21: Raman-Spektren von $(1,2\text{-chxnH})\text{Sb}_3\text{S}_5 \cdot \text{H}_2\text{O}$. a) Spektrum der Ausgangsverbindung, b) Spektrum nach Entwässerung.

4.1.3. Vergleich von (1,4-chxnH)Sb₃S₅ und (1,2-chxnH)Sb₃S₅·H₂O

Die Anionenteilstruktur der beiden Verbindungen ist bereits auf den ersten Blick sehr ähnlich. Das Sb₃S₅-Netz ist in beiden Verbindungen topologisch identisch. In Tabelle 4.5. sind die Unterschiede der Sb-S-Bindungslängen und S-Sb-S-Bindungswinkel der beiden Strukturen ausgedrückt als Differenzen zusammengefaßt. Die Unterschiede in den Sb-S-Bindungslängen sind klein, von den zehn Sb-S-Bindungsabständen der primären SbS₃- und SbS₄-Baueinheiten zeigt nur die Sb(3)-S(3)-Bindungslänge eine Differenz von mehr als 0.1 Å. Die Unterschiede in den S-Sb-S-Winkeln betragen zwischen -6.49 für den Winkel S(1)-Sb(3)-S(3a) und +6.62° für den Winkel S(1)-Sb(3)-S(4a). Die großen Variationen in den Bindungswinkeln weisen auf die hohe Flexibilität von Thioantimonat-Netzwerken hin, welche sich den Anforderungen des jeweiligen Strukturdirigenten anpassen können. Die beiden Varianten des Diaminocyclohexans besitzen eine strukturdirigierende Wirkung zur Bildung des $^2[\text{Sb}_3\text{S}_5]^-$ -Netzwerkes, und die beiden Verbindungen (*trans*-1,4-chxnH)Sb₃S₅ und (*trans*-1,2-chxnH)Sb₃S₅·H₂O passen ihr Sb₃S₅-Netz durch die Flexibilität der Bindungswinkel den Anforderungen des strukturdirigierenden "Templats" an.

Die Unterschiede bei den Winkeln führen zu leicht unterschiedlichen Resonanzen in den Raman-Spektren (Abb. 4.22). Die Hauptresonanzen bei 334.5 und 311.6 bzw. 313.1 cm⁻¹ sind den SbS₃- und SbS₄-Einheiten zuzuordnen und weisen auf die grundsätzlichen Gemeinsamkeiten der beiden Verbindungen hin. Eine Schulter auf der hochfrequenten Seite der ersten Resonanz und die Lagen der niederfrequenten Resonanzen weisen aber auf unterschiedliche Umgebungen in den beiden Verbindungen hin. Zusätzlich zu den starken Wasserstoff-Brückenbindungen zwischen den Amino- und Ammoniumfunktionen bzw. den Wassermolekülen gibt es schwache H-Brücken zu Schwefelatomen des Sb₃S₅-Netzes, die für eine unterschiedliche Umgebung insbesondere der S(3)- und S(5)-Atome sorgen. Während im (*trans*-1,4-chxnH)Sb₃S₅ nur eine schwache NH...S(5)-Wechselwirkung mit einem H-S-Abstand von 2.832 Å beobachtet wird, gibt es im (*trans*-1,2-chxnH)Sb₃S₅·H₂O zwei NH...S(5)-Wechselwirkungen mit Abständen von 2.676 und 2.980 Å. Und während das S(3)-Atom im (*trans*-1,4-chxnH)Sb₃S₅ nur von einer Ammoniumfunktion mit einem H-S-Abstand von 2.828 Å beeinflusst wird, wird im (*trans*-1,2-chxnH)Sb₃S₅·H₂O (NH...S(3)Abstand 2.946 Å) noch ein zusätzlicher

schwacher OH...S(3)-Kontakt zum Wassermolekül mit einem Abstand von 2.505 Å beobachtet.

Tabelle 4.5: Differenz der Sb-S-Bindungslängen [Å] und S-Sb-S-Bindungswinkel [°] zwischen den Verbindungen als $\Delta[\text{Sb-S (1,2-chxnH)Sb}_3\text{S}_5\cdot\text{H}_2\text{O} - \text{Sb-S (1,4-chxnH)Sb}_3\text{S}_5]$

Sb(1)-S(1)	-0.004	Sb(1)-S(1a)	-0.075
Sb(1)-S(5)	+0.034	Sb(2)-S(2)	+0.023
Sb(2)-S(3)	-0.003	Sb(2)-S(4)	+0.018
Sb(3)-S(2)	+0.005	Sb(3)-S(3)	+0.131
Sb(3)-S(4)	-0.002	Sb(3)-S(5)	-0.069
sekundäre Kontakte			
Sb(1)-S(2)	+0.028	Sb(1)-S(5a)	+0.161
Sb(2)-S(3a)	-0.047	Sb(2)-S(4a)	+0.122
Sb(3)-S(1)	-0.127		
Winkel			
S(1)-Sb(1)-S(1a)	+0.82	S(1)-Sb(1)-S(2)	+3.49
S(1)-Sb(1)-S(5)	+3.27	S(1)-Sb(1)-S(5a)	-2.47
S(1a)-Sb(1)-S(2)	+0.55	S(1a)-Sb(1)-S(5)	-3.27
S(2)-Sb(1)-S(5a)	-5.67	S(5)-Sb(1)-S(5a)	+2.88
S(1a)-Sb(1)-S(5a)	-3.35	S(2)-Sb(1)-S(5)	+2.35
S(4)-Sb(2)-S(4a)	+1.79	S(2)-Sb(2)-S(4)	+0.47
S(3)-Sb(2)-S(4)	+1.85	S(3)-Sb(2)-S(4a)	+0.22
S(3a)-Sb(2)-S(4a)	-4.10	S(2)-Sb(2)-S(3)	+2.15
S(2)-Sb(2)-S(3a)	+2.13	S(3)-Sb(2)-S(3a)	-1.73
S(2)-Sb(2)-S(4a)	+0.89	S(3a)-Sb(2)-S(4)	+2.35
S(1)-Sb(3)-S(2)	+2.91	S(1)-Sb(3)-S(3a)	-6.49
S(1)-Sb(3)-S(5)	+2.15	S(2)-Sb(3)-S(4a)	-1.11
S(2)-Sb(3)-S(3a)	-1.73	S(2)-Sb(3)-S(5)	+2.62
S(3a)-Sb(3)-S(4a)	+0.14	S(4a)-Sb(3)-S(5)	+4.47
S(1)-Sb(3)-S(4a)	+6.62	S(3a)-Sb(3)-S(5)	+2.35

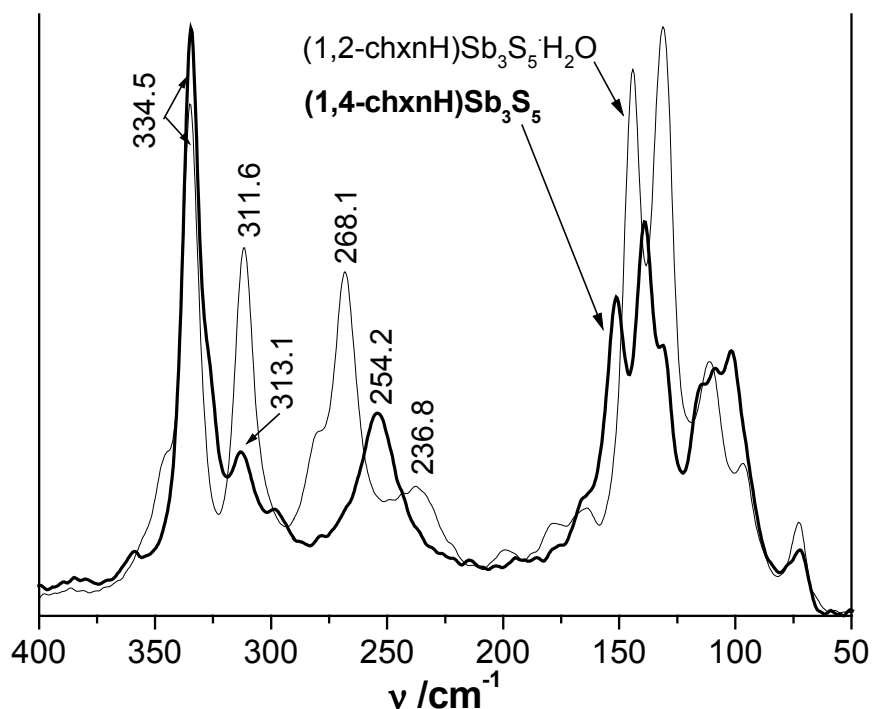


Abb. 4.22: Die Ramanspektren der beiden Verbindungen im Vergleich.

Die Anordnung der Amin-Moleküle in den Kationenschichten unterscheiden sich deutlich, zeigen aber eine ähnliche kettenartige Grundkonstruktion. Während in der Verbindung $(trans\text{-}1,4\text{-chxnH})\text{Sb}_3\text{S}_5$ durch H-Bindungen zwischen benachbarten Molekülen Ketten ausgebildet werden, ordnen sich die Moleküle im $(trans\text{-}1,2\text{-chxnH})\text{Sb}_3\text{S}_5 \cdot \text{H}_2\text{O}$ über H_2O zu Doppelketten an. Beide Kationenanordnungen führen zur Ausbildung eines topologisch identischen Sb_3S_5 -Netzes. Um die Kettenanordnung in der Verbindung $(trans\text{-}1,2\text{-chxnH})\text{Sb}_3\text{S}_5 \cdot \text{H}_2\text{O}$ zu erreichen, muß dabei der "Umweg" über Wassermoleküle gewählt werden. Die Bildung der Kationenteilstruktur muß unter *In-situ*-Bedingungen erfolgen.

Der wesentliche Unterschied zwischen den beiden Verbindungen sind Zahl und Art der Wasserstoffbrückenbindungen in den Kationenteilstrukturen: Die Lage der funktionellen Gruppen im 1,4-substituierten Cyclohexan erlaubt eine Ausbildung von H-Brücken direkt zwischen den Aminogruppen benachbarter Moleküle. Je eine Aminfunktion ist trotz des hohen pH-Wertes protoniert und es können sich starke H-Bindungen ausbilden. Aufgrund der 1,2-Position der Aminogruppen im $(trans\text{-}1,2\text{-chxnH})\text{Sb}_3\text{S}_5 \cdot \text{H}_2\text{O}$ können keine linearen über Wasserstoff verbrückte Ketten ausgebildet werden. Andere, nichtlineare Anordnungen von H-verbrückten Kationen sind zwar denkbar (zum Beispiel Zickzackketten sowohl innerhalb als auch außerhalb einer Ebene), aber durch die Anwesenheit von H_2O wird die beobachtete

Anordnung mit Wassermolekülen als Brücken zwischen den Aminmolekülen favorisiert.

Die Art der Konstruktion des "Templats" ist sicherlich labiler als die direkten Kontakte in der Verbindung (*trans*-1,4-chxnH)Sb₃S₅. Daher werden bei der Synthese von (*trans*-1,2-chxnH)Sb₃S₅·H₂O exaktere Reaktionsbedingungen benötigt.

Ein Vergleich mit bekannten Thioantimonaten und –selenaten gleicher Sb-S-Summenformel weist auf die Einzigartigkeit der vorliegenden Verbindungen hin. RbSb₃S₅·H₂O [72] und RbSb₃Se₅ [71] sind ebenfalls aus zweidimensionalen Thioantimonat-Schichten aufgebaut, die Sb₃- und Sb₄-Einheiten sind aber zu anderen sekundären Baueinheiten verknüpft (siehe Kapitel 1.4). [M^{II}(en)₃]Sb₃S₅ mit M = Ni, Co [62] enthält isolierte ∞ [Sb₃S₅]⁻-Anionen, große organische Kationen wie Tpa (Tetrapropylammonium) oder PPh₄ (Tetraphenylphosphonium) führen zu eindimensionalen Ketten wie in (Tpa)Sb₃S₅ [68] und (PPh₄)Sb₃S₅ [69]. Bei Anwesenheit kleinerer Kationen wie Tma (Tetramethylammonium) oder Thallium erhält man dreidimensional verknüpfte Netzwerke wie in (Tma)Sb₃S₅ [51] und TlSb₃S₅ [115]. Eine Verknüpfung zu sekundären Baueinheiten aus 4er, 8er und 20er Ringen ist bislang noch nicht beobachtet worden und auf einen strukturdirigierenden Effekt der Diaminocyclohexane zurückzuführen.

4.2. *trans*-1,2-chxn-Thioantimonate und Übergangsmetalle

Nach der erfolgreichen Synthese des Sb_3S_5 -Netzwerks mit den zwei Isomeren des Diaminocyclohexans (Kapitel 4.1) wurde die Auswirkung der Anwesenheit von Übergangsmetallen auf die Bildung der Thioantimonatstruktur untersucht. Das Amin *trans*-1,4-Diaminocyclohexan erwies sich jedoch als so stark strukturdirigierend, daß auch bei Anwesenheit von Mangan, Cobalt oder Nickel nur die Verbindung (*trans*-1,4-chxnH) Sb_3S_5 als einziges kristallines Produkt gebildet wurde. Im Pulverdiffraktogramm konnte nur ein geringer Anteil der elementaren Metalle als Verunreinigung beobachtet werden. Selbst bei starker Variation der Reaktionsparameter wie Temperatur und Konzentration wurden Mangan, Nickel oder Cobalt nicht in die Reaktion einbezogen. Nach Reaktionen unter dynamischen Bedingungen und einer Reaktionszeit von 15 Stunden bei 120°C befand sich der Hauptanteil der Metalle in Lösung, es wurde stets die metallfreie Verbindung (*trans*-1,4-chxnH) Sb_3S_5 erhalten.

Andere Ergebnisse erhält man bei dem Einsatz von *trans*-1,2-Diaminocyclohexan. Die Anwesenheit von Übergangsmetallen verhindert die Ausbildung von *trans*-1,2-chxnH) $\text{Sb}_3\text{S}_5 \cdot \text{H}_2\text{O}$, stattdessen werden neue Thioantimonat(V)-Verbindungen unter Einbeziehung des Metalls, aber aus isolierten Ionen gebildet. Mit Nickel und Cobalt gelang die Darstellung der isostrukturellen Verbindungen $[\text{Ni}(\text{C}_6\text{H}_{14}\text{N}_2)_3]_3(\text{SbS}_4)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ und $[\text{Co}(\text{C}_6\text{H}_{14}\text{N}_2)_3]_3(\text{SbS}_4)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$. Der Einsatz von Mangan führte zur Bildung von $[\text{Mn}(\text{C}_6\text{H}_{14}\text{N}_2)_3]_2[\text{Mn}(\text{C}_6\text{H}_{14}\text{N}_2)_2(\text{SbS}_4)_2] \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, einem Thioantimonat, das als Besonderheit das Metallatom als Zentralatom von sowohl Anion als auch Kation aufweist. Eine Integration der Übergangsmetallionen in das Thioantimonat(III)-Netzwerk konnte nicht beobachtet werden, stattdessen bildeten sich ausschließlich Thioantimonat(V)-Verbindungen.

4.2.1. $[M(\text{chxn})_3]_3(\text{SbS}_4)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ mit $M = \text{Ni}, \text{Co}$

Synthese

Die isostrukturellen Verbindungen $[\text{Ni}(\text{chxn})_3]_3(\text{SbS}_4)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ und $[\text{Co}(\text{chxn})_3]_3(\text{SbS}_4)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ mit $\text{chxn} = \textit{trans}$ -1,2-Diaminocyclohexan konnten unter identischen Bedingungen dargestellt werden. Eine Mischung aus 88.5 mg Nickel bzw. Cobalt (1.5 mmol), 122 mg Antimon (1 mmol) und 128 mg Schwefel wurden zusammen mit 5 ml einer 40%igen Amin-Lösung (*trans*-1,2-Diaminocyclohexan) in einen Autoklaven (Innenvolumen 30 ml) gegeben, welcher fünf Tage bei 110°C getempert und danach im Laufe eines Tages auf Raumtemperatur abgekühlt wurde. Die Reaktionsprodukte wurden abgesaugt und nacheinander mit Wasser und Aceton gewaschen. Sie enthielten als Hauptbestandteil blass (Ni-Verbindung) bzw. braune (Co-Verbindung) Kristalle in Form flacher Täfelchen mit Kantenlängen bis 1 mm, an denen eine Einkristallstrukturanalyse durchgeführt werden konnte.

Beide Verbindungen konnten auch unter dynamischen Bedingungen dargestellt werden. Dazu wurden 0.8 mmol der Edukte (bezogen auf die Zielverbindung) stöchiometrisch in Autoklaven mit 30 ml Innenvolumen eingewogen und mit 8 ml einer 50%igen Aminlösung versetzt. Die Reaktionsmischung wurde 16 Stunden bei 120 °C gerührt und nach dem Abkühlen abgesaugt, gewaschen und getrocknet. Die Ausbeute bezogen auf Sb betrug nach der Aufarbeitung etwa 80%. Das kristalline Produkt der Nickel-Verbindung erwies sich als phasenrein, wie Abb. 4.22 belegt, und war damit gut geeignet für weitere Untersuchungen. Bei der Cobalt-Verbindung wurden in den Diffraktogrammen der dynamisch hergestellten Probe trotz großer Ähnlichkeit doch Abweichungen zu dem mit den Einkristallstrukturdaten berechneten Diagramm beobachtet. Abb. 4.23 zeigt die Pulverdiffraktogramme einer statisch (c) und einer dynamisch (b) synthetisierten Probe von $[\text{Co}(\text{chxn})_3]_3(\text{SbS}_4)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ im Vergleich zu einem berechneten Diffraktogramm (a). Der hohe Untergrund ist auf Fluoreszenz zurückzuführen, welche bei Co-haltigen Proben bei Verwendung von Cu-K_α -Strahlung auftritt. Die Intensitätsunterschiede könnten auf Textureffekte zurückzuführen sein. Aufgrund etwas besserer Übereinstimmung wurde die statisch hergestellte Probe für die weiteren Untersuchungen verwendet.

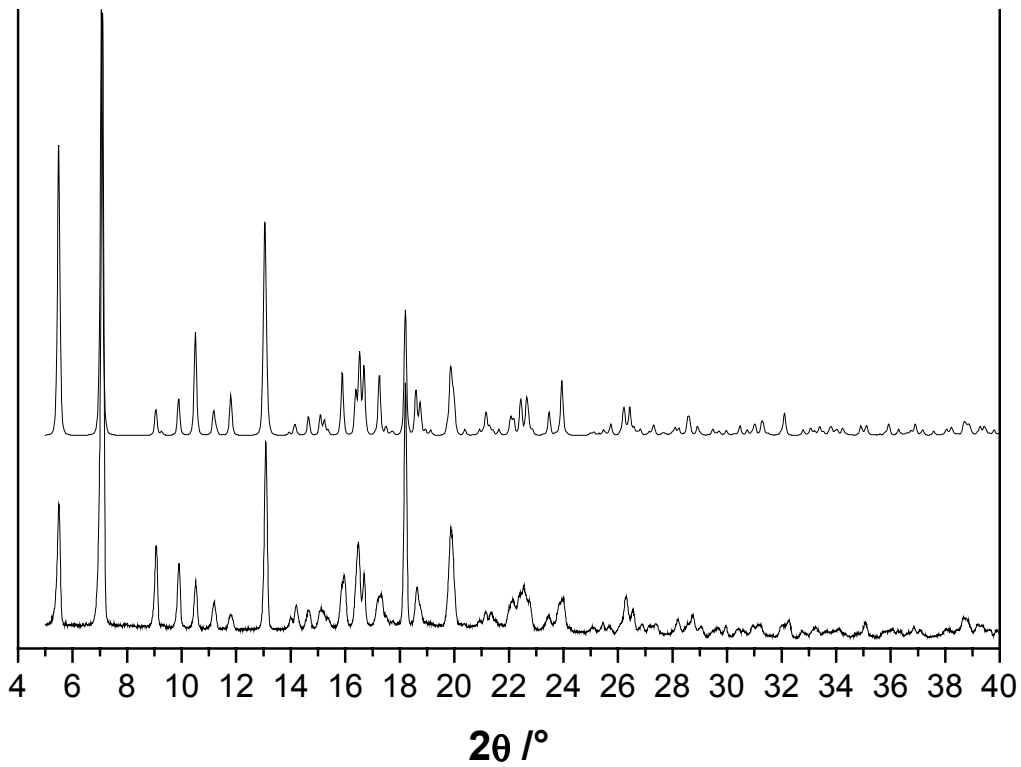


Abb. 4.23: Pulverdiffraktogramm einer dynamisch hergestellten Probe von $[\text{Ni}(\text{chxn})_3]_3(\text{SbS}_4)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (unten) im Vergleich mit dem berechneten Diagramm (oben).

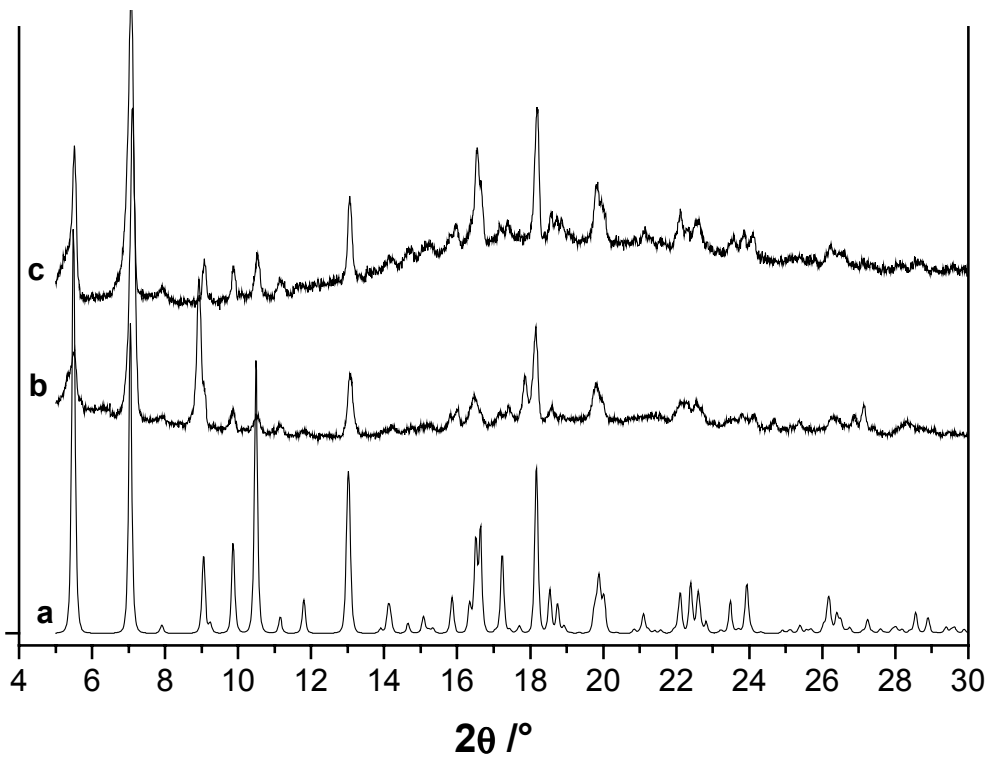


Abb. 4.24: Pulverdiffraktogramme einer dynamisch (b) und einer statisch (c) hergestellten $[\text{Co}(\text{chxn})_3]_3(\text{SbS}_4)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ -Probe im Vergleich mit dem berechneten Diagramm (a).

Die Strukturen von $[\text{Ni}(\text{chxn})_3]_3(\text{SbS}_4)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ und $[\text{Co}(\text{chxn})_3]_3(\text{SbS}_4)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$

Die Kristallstrukturen von $[\text{Ni}(\text{chxn})_3]_3(\text{SbS}_4)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ und $[\text{Co}(\text{chxn})_3]_3(\text{SbS}_4)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ bestehen aus isolierten Kationen $[\text{Ni}(\text{chxn})_3]^{2+}$ und Anionen SbS_4^{3-} . Die Verbindungen kristallisieren in der monoklinen Raumgruppe C2/c mit 8 Formeleinheiten pro Elementarzelle. Einige kristallographische Daten sind in Tabelle 4.6 zusammengefaßt, die Atomkoordinaten und die Auslenkungsparameter sowie die Geometrieparameter können dem Meßprotokoll (Anhang) entnommen werden. Tabelle 4.7 enthält ausgewählte Abstände und Winkel der Verbindungen.

In beiden Strukturen weisen einige der 27 kristallographisch unabhängigen Amin-Kohlenstoffatome eine Fehlordnung auf. In der Nickel-Verbindung sind die Atome C35', C44', C45' und C46' Splitpositionen der Atome C35, C44, C45 und C46. Alle Splitlagen wurden im Verhältnis 50:50 % verfeinert. In der Cobalt-Verbindung weisen die Atome C35, C44, C45 und C46 ebenfalls eine Fehlordnung auf und wurden durch Aufteilung auf entsprechende Splitpositionen C35', C44', C45' und C46' im Verhältnis 50:50 % verfeinert. Zusätzlich sind die Atome C52' und C53' Splitpositionen (Besetzung 50%) der Atome C52 und C53 (Besetzung 50%).

Tabelle 4.6: Einige Kristallographische Daten der Verbindungen $[\text{M}(\text{chxn})_3]_3(\text{SbS}_4)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$.

Die Standardabweichungen sind in Klammern angegeben.

Verbindung	$[\text{Ni}(\text{chxn})_3]_3(\text{SbS}_4)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	$[\text{Co}(\text{chxn})_3]_3(\text{SbS}_4)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$
Formel	$\text{Ni}_3\text{Sb}_2\text{S}_8\text{C}_{54}\text{H}_{134}\text{N}_{18}\text{O}_4$	$\text{Co}_3\text{Sb}_2\text{S}_8\text{C}_{54}\text{H}_{134}\text{N}_{18}\text{O}_4$
Raumgruppe	C2/c (monoklin)	C2/c (monoklin)
a / Å	35.499(7)	35.480(7)
b / Å	13.579(3)	13.616(3)
c / Å	19.728(4)	19.748(4)
$\beta / ^\circ$	115.03(3)	114.84(3)
Zellvolumen / Å ³	8616(3)	8657(3)
Molekulargewicht / g/mol	1775.9	1776.6
berechnete Dichte / g/cm ³	1.369	1.363

Tab. 4.7: Ausgewählte Abstände [Å] und Winkel [°] in $[\text{Ni}(\text{chxn})_3]_3(\text{SbS}_4)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ und $[\text{Co}(\text{chxn})_3]_3(\text{SbS}_4)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$. Geschätzte Standardabweichungen sind in Klammern angegeben.

	$[\text{Co}(\text{chxn})_3]_3(\text{SbS}_4)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	$[\text{Co}(\text{chxn})_3]_3(\text{SbS}_4)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$
Abstände		
Sb-S(1)	2.350(1)	2.351(1)
Sb-S(2)	2.323(1)	2.322(1)
Sb-S(3)	2.322(1)	2.327(1)
Sb-S(4)	2.373(1)	2.323(1)
<M(1)-N>	2.128	2.168
<M(2)-N>	2.128	2.167
Winkel		
S(1)-Sb-S(2)	109.45(5)	109.84(5)
S(1)-Sb-S(3)	112.29(5)	109.30(5)
S(1)-Sb-S(4)	108.64(5)	112.03(6)
S(2)-Sb-S(3)	108.65(5)	108.38(6)
S(2)-Sb-S(4)	108.21(5)	109.30(5)
S(3)-Sb-S(4)	109.51(5)	108.92(5)
N(2)-M(1)-N(3)	171.5(2)	170.6(2)
N(4)-M(1)-N(5)	171.4(2)	170.4(2)
N(1)-M(1)-N(6)	172.3(2)	171.5(2)
N(7)-M(2)-N(9)	171.7(2)	170.7(2)
N(8)-M(2)-N(8a)	172.8(3)	172.7(2)

Das Anion ist ein regulärer $[\text{SbS}_4]^{3-}$ -Tetraeder (Abb. 4.25). Die Sb-S-Abstände liegen zwischen 2.322(1) und 2.349(1) Å in der Ni-Verbindung und zwischen 2.321(1) und 2.351(1) Å in der Co-Verbindung. Die S-Sb-S-Winkel beider Verbindungen betragen zwischen 108.21(5) und 112.29(5) Å. Sowohl die Sb-S-Abstände als auch die Winkel sind typisch für SbS_4^{3-} -Anionen ^[102].

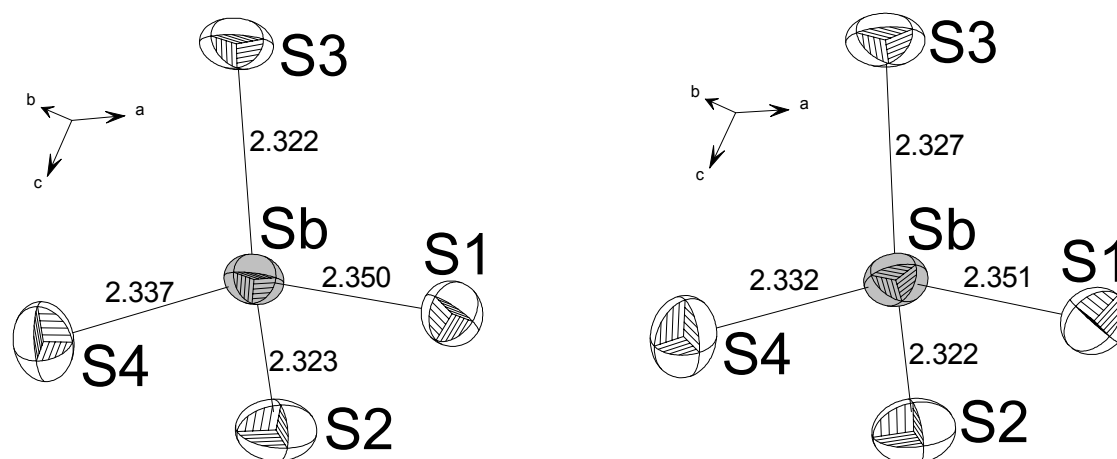


Abb. 4.25: SbS_4^{3-} -Anion mit Bindungslängen in Å der Ni-(links) und Co-Verbindung (rechts).
Darstellung der Auslenkungsellipsoide mit Aufenthaltswahrscheinlichkeiten von 50%.

In den Kationen sind die zweiwertigen Metallionen Ni^{2+} und Co^{2+} von jeweils drei zweizähligen Liganden oktaedrisch umgeben. Die resultierenden Oktaeder sind leicht verzerrt, wie die N-Ni-N-Winkel benachbarter Liganden zwischen $80.8(1)$ und $94.3(1)^\circ$ sowie die N-Co-N-Winkel zwischen $79.6(2)$ und $95.6(2)^\circ$ erkennen lassen (die Winkel der *trans*-ständigen Liganden sind nicht berücksichtigt). Die kleineren Winkel nahe 80° werden zwischen den zwei Zähnen jeweils eines Liganden [N(1)-M(1)-N(2), N(3)-M(1)-N(4) und N(5)-M(1)-N(6) sowie N(7)-M(2)-N(8) und N(9)-M(2)-N(9a)] beobachtet, so daß sterische Gründe die Verzerrung verursachen. Die Ni-N-Abstände zwischen $2.115(4)$ und $2.139(4)$ Å sowie die Co-N-Abstände zwischen $2.152(4)$ und $2.185(4)$ Å liegen im typischen Bereich ^[61,76,116-119]. In der Struktur werden zwei kristallographisch unabhängige Kationenkomplexe gefunden: ein Kation befindet sich auf der allgemeinen Lage und ein Kation auf einer speziellen Lage $(0, y, 1/4)$. Die Ladungskompensation erfolgt durch ein SbS_4^{3-} -Anion. In Abb. 4.26 sind die kristallographisch unabhängigen Kationenkomplexe der beiden Verbindungen mit allen Splitlagen dargestellt.

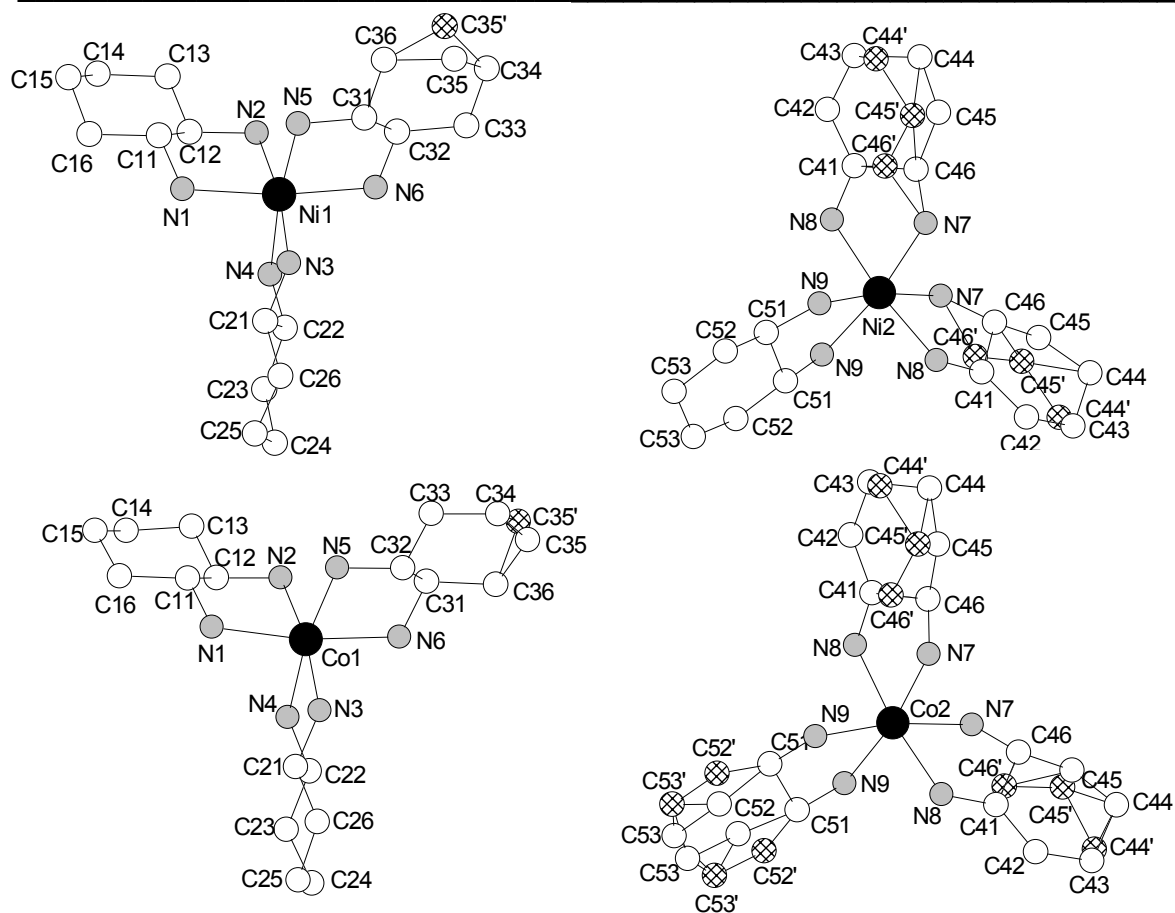


Abb. 4.26: $[M(\text{chxn})_3]^{2+}$ -Kationen der beiden Verbindungen ohne H-Atome.

Atome auf Splitlagen sind schraffiert dargestellt.

Zusätzlich befinden sich zwei Kristallwasser-Moleküle in der asymmetrischen Einheit. Die H_2O -Moleküle stellen dabei "Bindeglieder" zwischen den Komplexen mit den Kationen auf allgemeiner Lage und den Anionen dar. In jedem Ni(1)- und Co(1)-Komplex bilden zwei der drei Stickstoffatompaaire relativ lange Wasserstoffbrückenbindungen zum Sauerstoffatom eines Wassermoleküls aus ($\text{H}\cdots\text{O}$ -Abstände in beiden Verbindungen zwischen 2.12 und 2.46 Å). Die H-Atome des Wassermoleküls gehen schwache H-Bindungen mit Schwefelatomen des Anions ein (typische $\text{H}\cdots\text{S}$ -Abstände ^[120,121] zwischen 2.28 und 2.74 Å). Die Lagen der Wasserstoffatome sind durch die H-Brücken eindeutig fixiert und konnten daher in der Restelektronendichtekarte lokalisiert werden. Abb. 4.27 zeigt die Anordnung der Anionen um ein Kation in der Nickel-Verbindung, in Abb. 4.28 ist am Beispiel der Cobalt-Verbindung die Anordnung der Kationen um ein Anion dargestellt. Durch das H-Brückenmuster werden kettenartige Abfolgen Kation-Anion-Kation in der ac-Ebene gebildet, es ergibt sich eine Stapelung in Richtung der c-Achse.

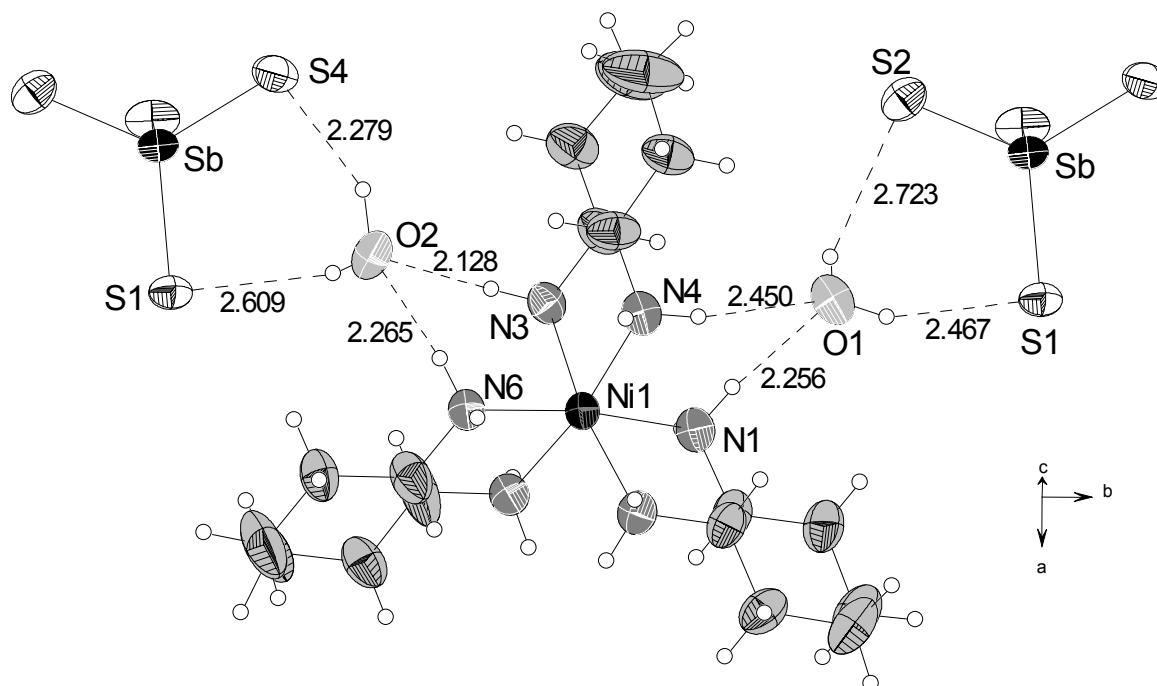


Abb. 4.27: Anordnung der Anionen um ein Kation am Beispiel der Ni-Verbindung. Darstellung der Auslenkungsellipsoide mit Aufenthaltswahrscheinlichkeiten von 50% (ohne Splitlagen). Die Zahlen geben die H \cdots O- bzw. H \cdots S-Abstände der H-Brückenbindungen an. Die H-Atome sind als offene Kreise dargestellt.

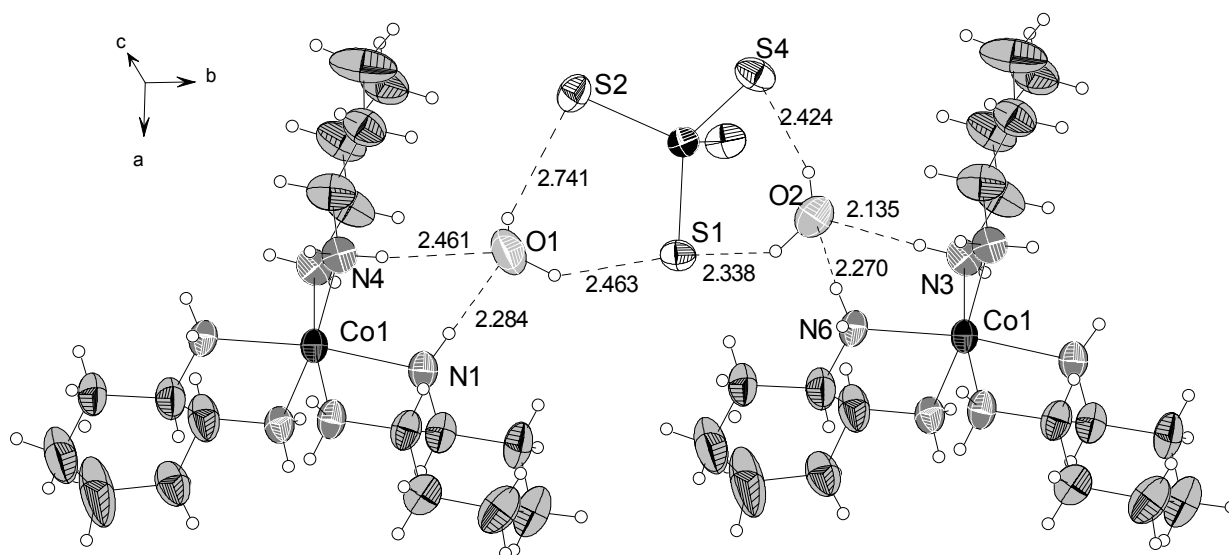


Abb. 4.28: Anordnung der Kationen um ein Anion am Beispiel der Co-Verbindung. Darstellung der Auslenkungsellipsoide mit Aufenthaltswahrscheinlichkeiten von 50% (ohne Splitlagen). Die Zahlen geben die H \cdots O- bzw. H \cdots S-Abstände der H-Brückenbindungen an. Die H-Atome sind als offene Kreise dargestellt.

Die Ni(2)- und Co(2)-Kationenkomplexe bilden "Ketten" aus isolierten Kationen entlang der c-Achse (Abb. 4.29). Im Unterschied zu den M(1)-Kationen liegt die Molekülebene der einzelnen Kationen in der bc-Ebene, die Kationen sind daher nicht gestapelt, sondern unter Ausbildung von Pseudoschichten in der bc-Ebene hintereinander aufgereiht. Zwischen den M(2)-Kationen können keine Wechselwirkungen über H-Brücken ausgemacht werden (Abb. 4.30). Dies kann die Ursache dafür sein, daß für die Cyclohexanringe keine Position eindeutig energetisch bevorzugt ist und daher eine Fehlordnung in zwei Positionen auftritt.

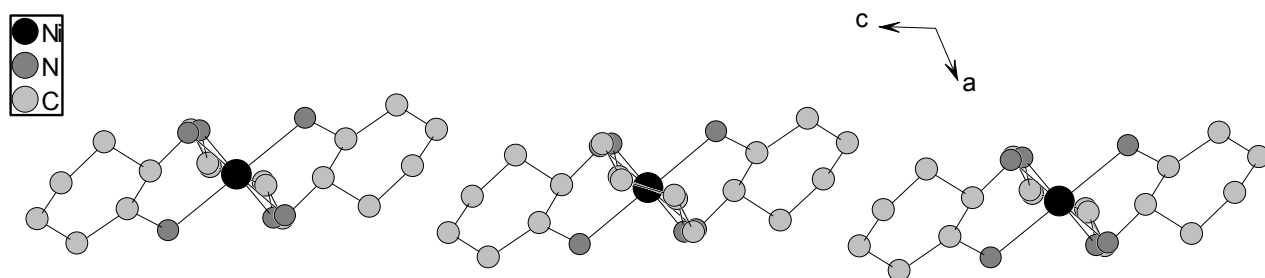


Abb. 4.29: M(2)-Kationenketten am Beispiel der Ni-Verbindung, Blick entlang der c-Achse. Darstellung ohne Splitlagen und H-Atome.

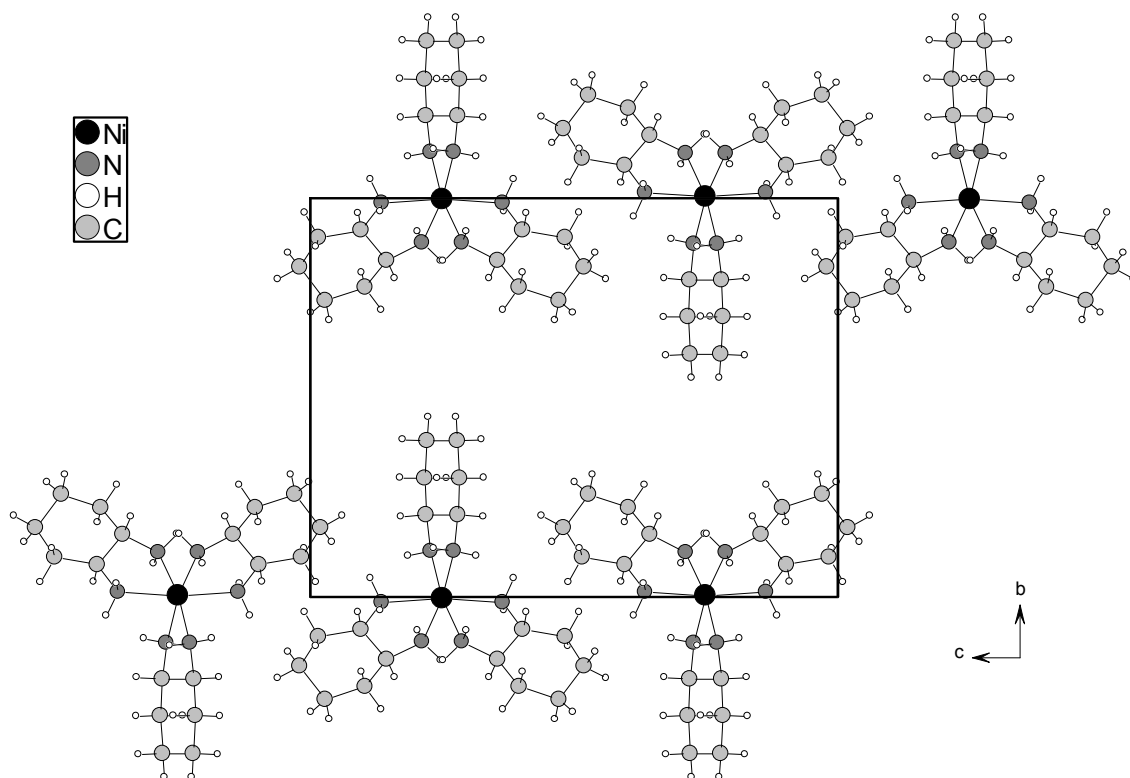


Abb. 4.30: Anordnung der M(2)-Kationen am Beispiel der Ni-Verbindung in Blickrichtung entlang der a-Achse. Darstellung ohne Splitlagen.

In den Abbildungen 4.31 bis 4.33 wird die Anordnung der einzelnen Baueinheiten in der Struktur am Beispiel der Cobalt-Verbindung entlang der drei Achsen dargestellt.

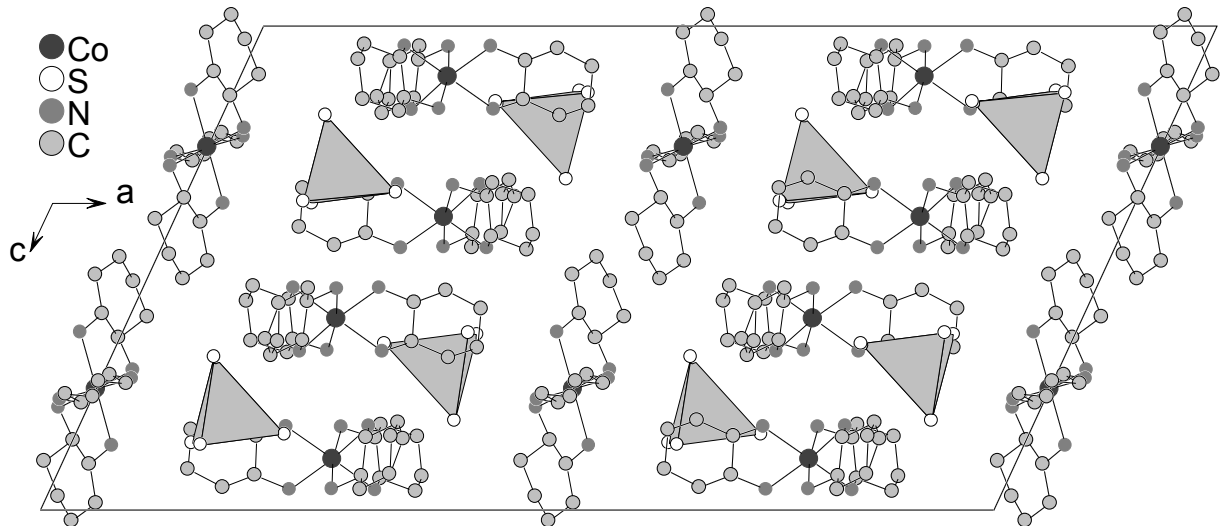


Abb. 4.31: Struktur von $[\text{Co}(\text{chxn})_3]_3(\text{SbS}_4)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, Blick entlang der b-Achse. Darstellung ohne Splitlagen, H-Atome und Wassermoleküle. Die Elementarzelle ist eingezeichnet.

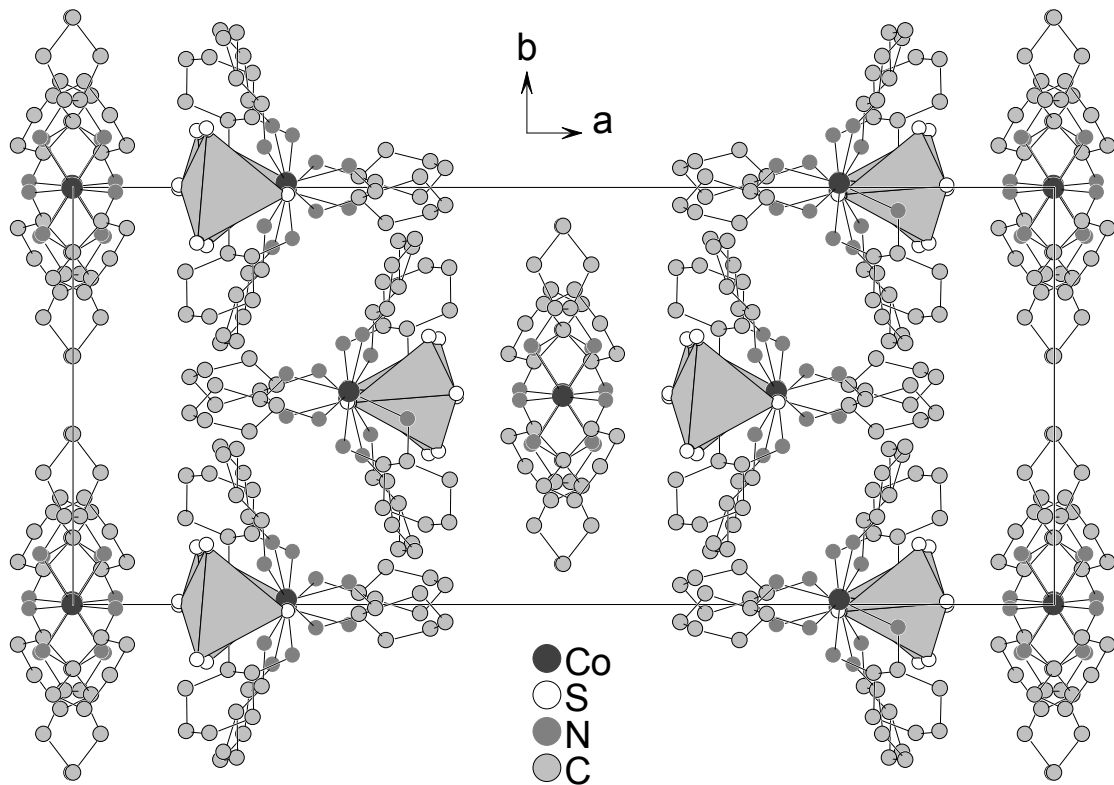


Abb. 4.32: Struktur von $[\text{Co}(\text{chxn})_3]_3(\text{SbS}_4)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, Blick entlang der c-Achse. Darstellung ohne Splitlagen, H-Atome und Wassermoleküle. Die Elementarzelle ist eingezeichnet.

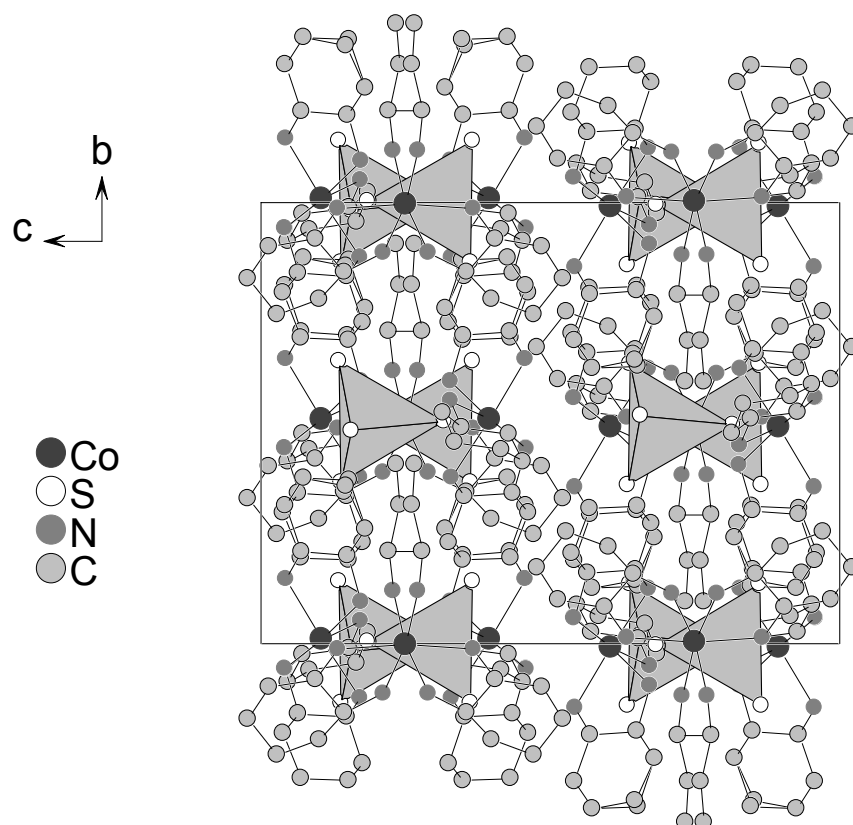


Abb. 4.33: Struktur von $[\text{Co}(\text{chxn})_3]_3(\text{SbS}_4)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, Blick entlang der a-Achse. Darstellung ohne Splitlagen, H-Atome und Wassermoleküle. Die Elementarzelle ist eingezeichnet.

Spektroskopische Untersuchungen

Von beiden Verbindungen wurden UV/VIS- und Raman-Spektren aufgenommen. Während im Raman-Spektrum (Abb. 4.34) der Nickel-Verbindung Banden bei 437.4, 363.8, 352.9 und 235.7 cm^{-1} den Sb-S-Schwingungen im isolierten SbS_4 -Tetraeder und den Ni-N-Schwingungen des Kationenkomplexes zugeordnet werden können, ließ sich das Raman-Spektrum für die Co-Verbindung nicht auswerten. Zur Ergänzung wurden die korrespondierenden FIR-Spektren aufgenommen, die deutlich die Ähnlichkeit der beiden Verbindungen beweisen (Abb. 4.35). Die UV/VIS-Spektren zeigen eine intensive Absorptionsbande knapp oberhalb des sichtbaren Bereichs bei 338 nm ($[\text{Ni}(\text{chxn})_3]_3(\text{SbS}_4)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$) bzw. 345 nm ($[\text{Co}(\text{chxn})_3]_3(\text{SbS}_4)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$), entsprechend relativ großen optischen Bandlücken von 3.67 und 3.59 eV.

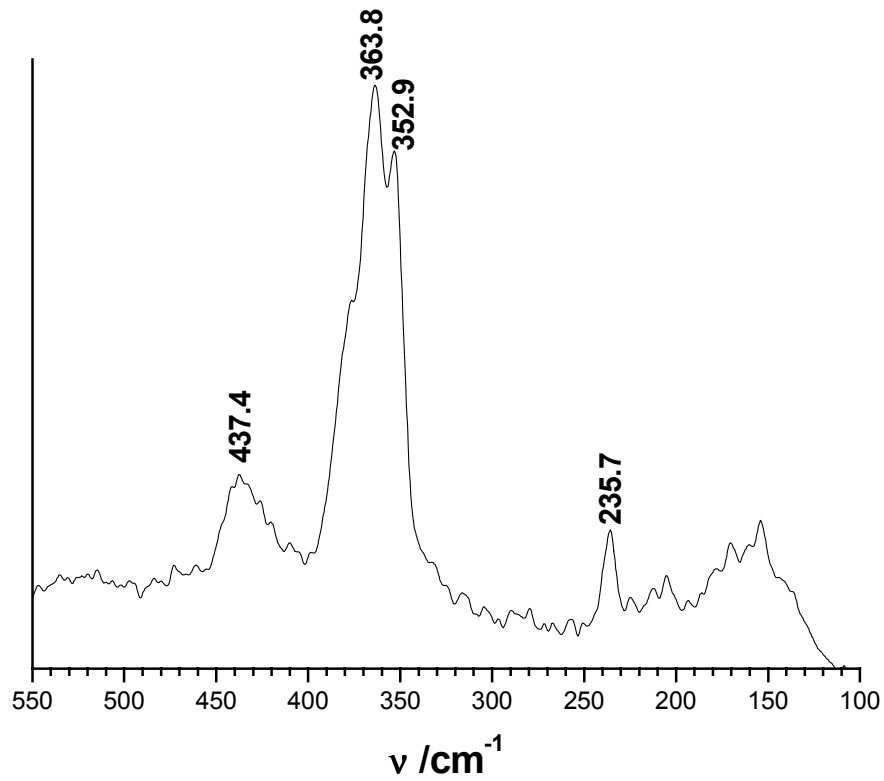


Abb. 4.34: Raman-Spektrum von $[\text{Ni}(\text{chxn})_3]_3(\text{SbS}_4)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$. Die Zahlen geben die Wellenzahlen der Resonanzmaxima an.

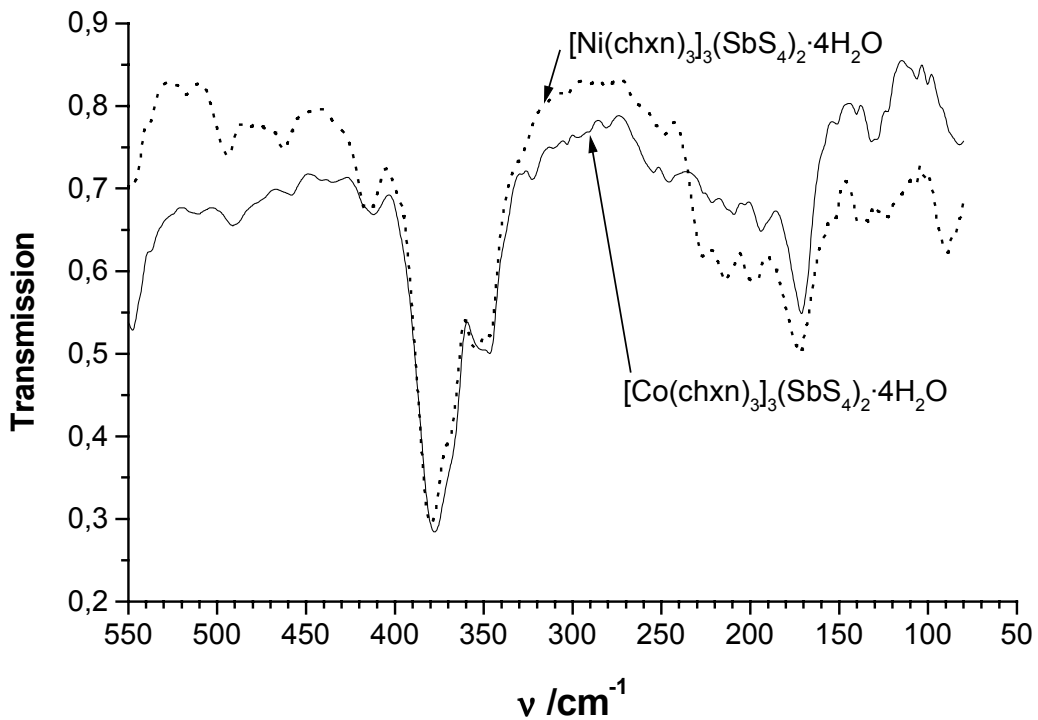


Abb. 4.35: (F)IR-Spektren von $[\text{Ni}(\text{chxn})_3]_3(\text{SbS}_4)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ und $[\text{Co}(\text{chxn})_3]_3(\text{SbS}_4)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$.

Thermische Untersuchungen

Mit 86 mg (0.05 mol) einer unter dynamischen Bedingungen dargestellten Probe von $[\text{Ni}(\text{chxn})_3]_3(\text{SbS}_4)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ wurde eine DTA/TG-Kurve aufgenommen. Die Aufheizrate betrug 3 K/min im Argon-Strom (50 ml/min). Die Kurven (Abb. 4.36) weisen einen mehrstufigen Abbau nach, welcher mit mindestens drei endothermen Ereignissen verbunden ist.

Der Gesamtmassenverlust von 62 % entspricht dem Abbau des organischen Anteils sowie des Wassers (theoretischer Massenverlust $-\Delta m = 61.93 \%$). Bei $T_{\text{onset}} \approx 180^\circ\text{C}$ wird ein intensives endothermes Ereignis beobachtet, welchem ein weniger intensives zweites bei $T_{\text{onset}} \approx 230^\circ\text{C}$ unmittelbar folgt. Die endothermen Ereignisse werden von einem Massenverlust von ca. 43 % begleitet. Dieser Wert entspricht der Summe der sechs Amin-Moleküle und vier Wassermoleküle (theoretischer Massenverlust 42.64 %). Das könnte bedeuten, daß zunächst die Aminmoleküle um Ni(1) auf den allgemeinen Lagen emittiert werden. Auffällig ist, daß die Temperatur für die Entfernung der Amin-Moleküle sehr niedrig ist, für die Emission von Wasser aber ungewöhnlich hoch. Vermutlich sind die Wassermoleküle in die Kristallstruktur stark eingebunden. Erst bei $T_{\text{onset}} \approx 275^\circ\text{C}$ folgt ein weiteres endothermes Ereignis, begleitet von einem Massenverlust von ca. 19 %. Dieser Wert paßt zum Verlust der restlichen drei Amin-Moleküle ($-\Delta m_{\text{theo}} = 19.29\%$), welche an die isolierten Kationen Ni(2) gebunden sind. Das dunkelgraue Zersetzungsprodukt zeigt im Pulverdiffraktogramm Reflexe von Sb_2S_3 , NiS sowie NiSbS (Abb. 4.37). Die C,H,N-Analyse ergibt einen Rest von ca. 3 % Kohlenstoff. Die Abbauvorgänge erfolgen sicher nach komplizierten Mechanismen und die Interpretation der DTA/TG-Kurven liefert nur vage Anhaltspunkte. Es deutet sich an, daß zuerst H_2O und die Aminmoleküle von Ni(1) emittiert werden. Über eine kinetische Kontrolle könnte Ni(1) eine Bindung zu S-Atomen aus der Umgebung eingehen, der Ni(2)-Komplex bleibt zu diesem Zeitpunkt noch erhalten. Aufklärung darüber könnten DTA/TG/MS-Untersuchungen sowie Abbruchreaktionen und heizratenabhängige Experimente liefern.

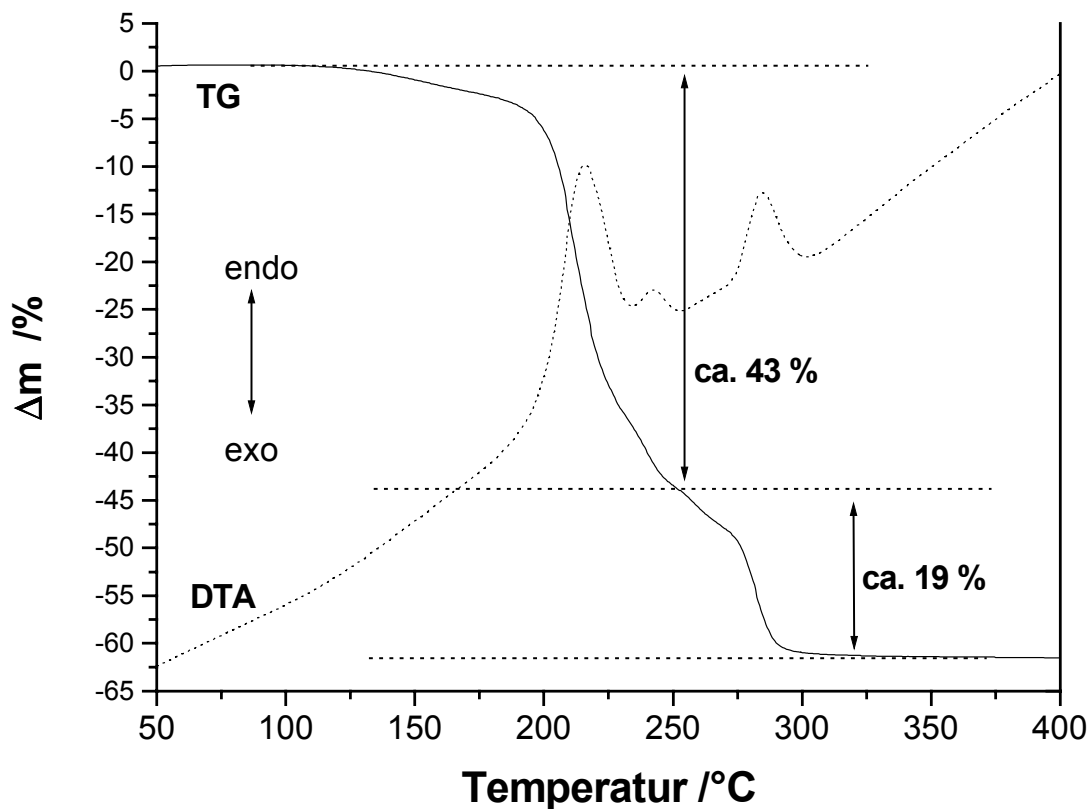


Abb. 4.36: DTA-(gestrichelt) und TG-Kurven von $[\text{Ni}(\text{chxn})_3]_3(\text{SbS}_4)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$. Die Zahlen geben den Massenverlust der Abbaustufen an.

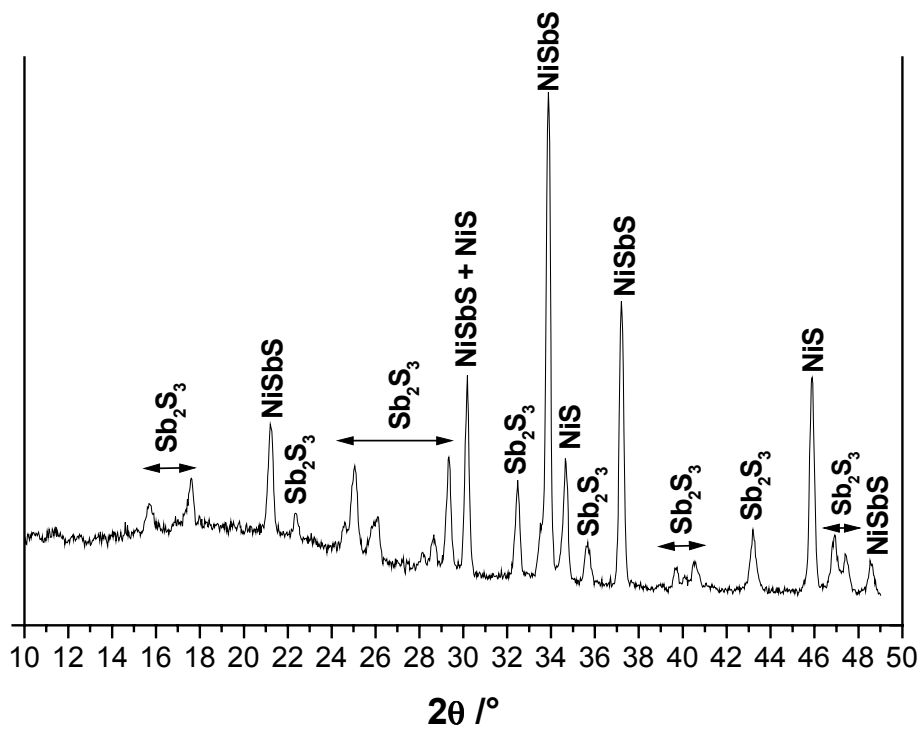


Abb. 4.37: Pulverdiffraktogramm des Abbauproduktes von $[\text{Ni}(\text{chxn})_3]_3(\text{SbS}_4)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ nach thermischer Behandlung bei 400°C .

Ein ähnliches Bild liefert der thermische Abbau von $[\text{Co}(\text{chxn})_3]_3(\text{SbS}_4)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (Abb. 4.38). Es wird wiederum einen mindestens dreistufiger Abbau beobachtet, der Gesamtmassenverlust beträgt ca. 58 %. Wie bei der Ni-Verbindung wird eine Verunreinigung des Abbauproduktes mit C gefunden, welche die Differenz zum theoretischen Massenverlust von $-\Delta m_{\text{theo}} = 61.86\%$ erklärt. Auf den ersten intensiven endothermen Peak der DTA-Kurve bei $T_{\text{onset}} \approx 160^\circ\text{C}$ folgt ein weniger intensives endothermes Ereignis bei $T_{\text{onset}} \approx 230^\circ\text{C}$. Diese beiden Ereignisse werden von einem Massenverlust von ca. 41 % begleitet. Wiederum könnte ein Abbau von sechs der neun Amin-Moleküle und des Kristallwassers vorliegen ($-\Delta m_{\text{theo}} = 42.59\%$). Im dritten Schritt ($T_{\text{onset}} = 250^\circ\text{C}$) werden die verbleibenden drei Amin-Moleküle emittiert, der Massenverlust von etwa 17% liegt in der Größenordnung des Erwartungswertes ($-\Delta m_{\text{theo}} = 19.27\%$).

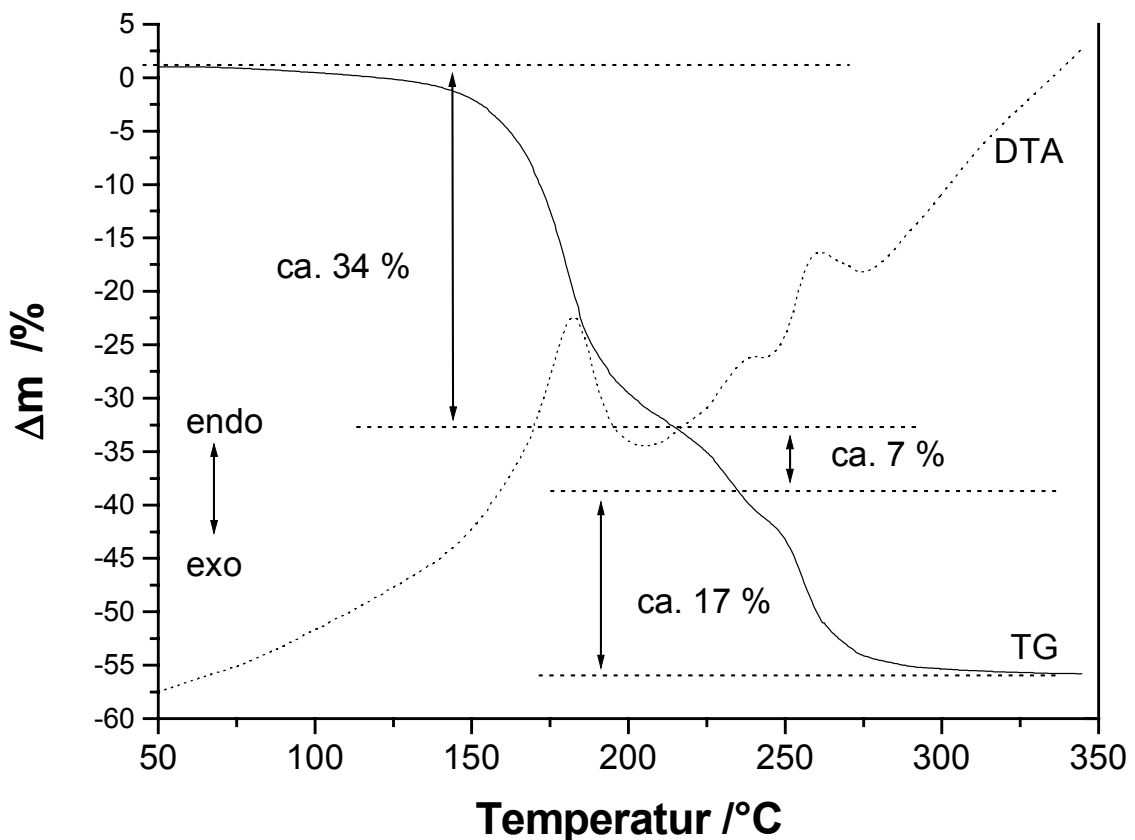


Abb. 4.38: DTA-(gestrichelt) und TG-Kurven von $[\text{Co}(\text{chxn})_3]_3(\text{SbS}_4)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$. Die Zahlen geben den Massenverlust der Abbaustufen an.

4.2.2. $[\text{Mn}(\text{chxn})_3]_2[\text{Mn}(\text{chxn})_2(\text{SbS}_4)_2] \cdot 6\text{H}_2\text{O}$

Der Einsatz von Mangan als Übergangsmetall führte nicht zu einer weiteren zu den Ni- und Co-Verbindungen isostrukturellen Verbindung, sondern zu einer Verbindung mit einer neuen Struktur, die ein weiteres Beispiel für die Sonderrolle des Mangans darstellt.

Synthese

Die Verbindung $[\text{Mn}(\text{C}_6\text{H}_{14}\text{N}_2)_3]_2[\text{Mn}(\text{C}_6\text{H}_{14}\text{N}_2)_2(\text{SbS}_4)_2] \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ($\text{chxn} = \textit{trans}$ -1,2-Diaminocyclohexan) konnte unter statischen und dynamischen Bedingungen dargestellt werden. Eine Mischung aus 55 mg Mangan (1 mmol), 122 mg Antimon (1 mmol) und 80 mg Schwefel (2.5 mmol) wurde in einen Autoklaven (Innenvolumen 30 ml) gegeben. Mit 5 ml einer 50%igen Amin-Lösung wurde der Autoklav vier Tage bei 130°C gehalten und danach im Laufe eines Tages auf Raumtemperatur abgekühlt. Die Reaktionsmischung wurden abgesaugt und nacheinander mit Wasser und Aceton gewaschen. Sie enthielt neben nicht umgesetztem Edukt-Antimon einen größeren Anteil blaßgelber Kristalle, welche für eine Einkristallstrukturanalyse geeignet waren.

Änderungen der Reaktionstemperatur auf 110 und 150°C sowie die Erhöhung der Amin-Konzentration auf 70 und 100% führten nicht mehr zur Bildung der Zielverbindung. Die Verbindung konnte auch unter dynamischen Bedingungen erhalten werden. Dazu wurden 0.8 mmol der Edukte (bezogen auf die Zielverbindung, 132 mg Mn, 195 mg Sb, 210 mg S) stöchiometrisch in 30 ml-Autoklaven eingewogen und mit 8 ml einer 50%igen Aminlösung versetzt. Die Reaktionsmischung wurde 22 Stunden bei 120°C gerührt und nach dem Abkühlen abgesaugt, gewaschen und getrocknet. Die Ausbeute nach der Aufarbeitung betrug etwa 80% bezogen auf die eingesetzten Metallmengen. Das kristalline Pulver erwies sich als phasenrein wie in Abb. 4.39 zu erkennen ist und damit als gut geeignet für weitere Untersuchungen.

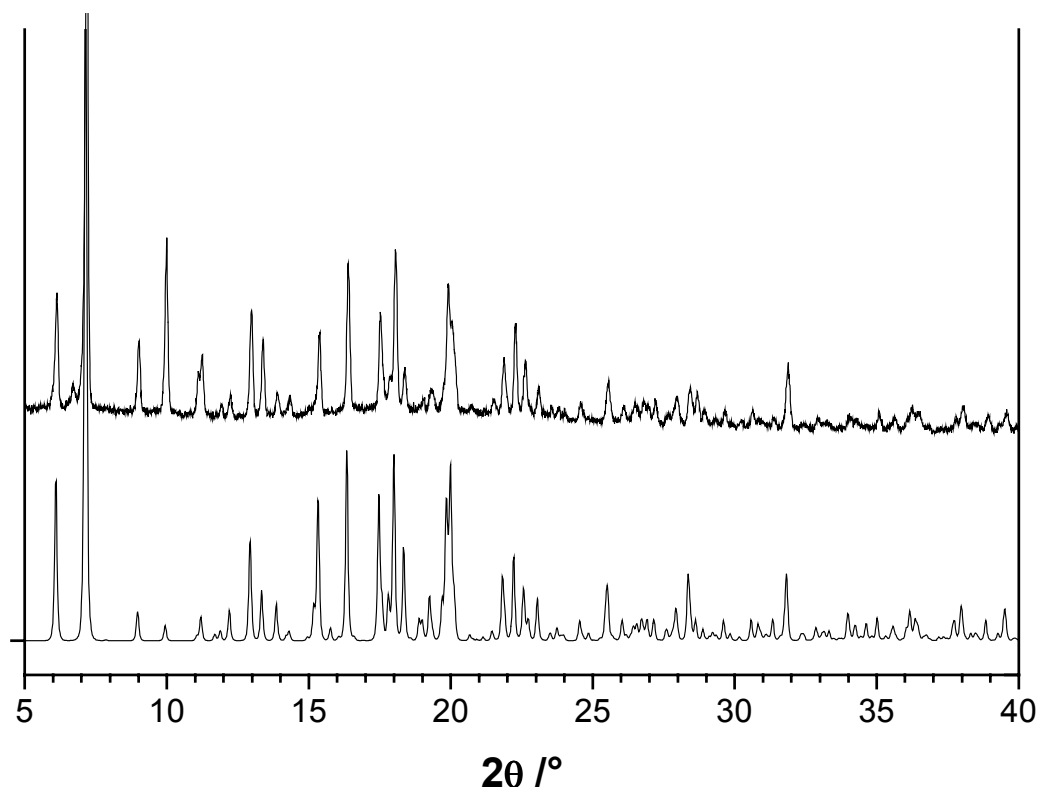


Abb.4.39: Pulverdiffraktogramm von $[\text{Mn}(\text{C}_6\text{H}_{14}\text{N}_2)_3]_2[\text{Mn}(\text{C}_6\text{H}_{14}\text{N}_2)_2(\text{SbS}_4)_2] \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (oben) im Vergleich mit dem aus Einkristalldaten berechneten Diffraktogramm (unten).

Die Struktur von $[\text{Mn}(\text{chxn})_3]_2[\text{Mn}(\text{chxn})_2(\text{SbS}_4)_2] \cdot 6\text{H}_2\text{O}$

Die Verbindung $[\text{Mn}(\text{chxn})_3]_2[\text{Mn}(\text{chxn})_2(\text{SbS}_4)_2] \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ kristallisiert in der Raumgruppe C2/c mit 8 Formeleinheiten pro Elementarzelle. Einige kristallographischen Daten sind in Tabelle 4.8 zusammengefaßt, die Atomkoordinaten und die Auslenkungsparameter sowie die Geometrieparameter können dem Meßprotokoll (Anhang) entnommen werden.

Vier der 24 kristallographisch unabhängigen Kohlenstoffatome der Aminringe waren statisch fehlgeordnet. Die Atome C31', C32', C34' und C36' sind Splitpositionen der Atome C31, C32, C34 und C36, alle Splitlagen wurden mit einer Besetzung von 50 % verfeinert. Auch das Sauerstoffatom O(3) eines Kristallwassermoleküls war fehlgeordnet und wurde als Splitmodell mit einer Besetzung von je 50 % verfeinert.

Tabelle 4.8: Kristallographische Daten von $[\text{Mn}(\text{chxn})_3]_2[\text{Mn}(\text{chxn})_2(\text{SbS}_4)_2] \cdot 6\text{H}_2\text{O}$.

Die Standardabweichungen sind in Klammern angegeben.

Verbindung	$[\text{Mn}(\text{chxn})_3]_2[\text{Mn}(\text{chxn})_2(\text{SbS}_4)_2] \cdot 6\text{H}_2\text{O}$
Summenformel	$\text{Mn}_3\text{Sb}_2\text{S}_8\text{C}_{48}\text{H}_{124}\text{N}_{16}\text{O}_6$
Raumgruppe	C2/c (monoklin, IT.-Nr. 15)
a /Å	32.611(2)
b /Å	13.680(1)
c /Å	19.997(1)
β /°	117.237(5)
Zellvolumen /Å ³	7931.7(8)
Molekulargewicht / g/mol	1686.45
berechnete Dichte / g/cm ³	1.409

Wie die beschriebenen Nickel- und Cobaltverbindungen besteht $[\text{Mn}(\text{C}_6\text{H}_{14}\text{N}_2)_3]_2[\text{Mn}(\text{C}_6\text{H}_{14}\text{N}_2)_2(\text{SbS}_4)_2] \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ aus isolierten Anionen und Kationen, die durch Wasserstoffbrückenbindungen über verbrückende Kristallwassermoleküle zusammengehalten werden. Im Unterschied zu den zuvor beschriebenen Verbindungen fungiert das Metallkation aber als Zentralatom nicht nur im Kation sondern auch im Anion. Die wichtigsten Abstände und Winkel sind in Tab. 4.9 zusammengefaßt.

Tab. 4.9: Ausgewählte Abstände [Å] und Winkel [°] der Verbindung

 $[\text{Mn}(\text{chxn})_3]_2[\text{Mn}(\text{chxn})_2(\text{SbS}_4)_2] \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (geschätzte Standardabweichungen in Klammern).

Sb(1)-S(1)	2.335(1)	Sb(1)-S(2)	2.335(1)
Sb(1)-S(3)	2.329(1)	Sb(2)-S(4)	2.323(1)
<Mn(1)-N>	2.278	<Mn(2)-N>	2.246
Mn(2)-S(1)	2.700(1)		
N(1)-Mn(1)-N(5)	169.3(1)	N(2)-Mn(1)-N(4)	166.0(1)
N(3)-Mn(1)-N(6)	165.7(1)		
N(7)-Mn(2)-N(8)	77.6(1)	N(7)-Mn(2)-N(8a)	102.5(2)
S(1)-Mn(2)-N(7)	85.5(1)	S(1)-Mn(2)-N(8)	89.80(1)
S(1)-Mn(2)-N(7a)	94.5(1)	S(1)-Mn(2)-N(8a)	90.2(1)

Das Kation $[\text{Mn}(\text{chxn})_3]^{2+}$ besteht analog zu den Kationen der Ni-/Co-Verbindungen aus einem Mangan(II)-Ion, das von drei zweizähligen Aminliganden oktaedrisch umgeben ist. Der MnN_6 -Oktaeder ist etwas stärker verzerrt als die NiN_6 - und CoN_6 -Oktaeder. Die Mn-N-Abstände liegen mit Werten zwischen 2.253(3) und 2.283(3) Å im üblichen Bereich ^[122,123], die resultierenden N-Mn-N-Winkel variieren von 76.0(1) bis 99.8(1)° (die Winkel der *trans*-ständigen Liganden sind nicht berücksichtigt). Auch hier resultieren die kleineren Winkel nahe 80° aus einer sterischen Hinderung. Der kristallographisch unabhängige Kationenkomplex ist in Abb. 4.40 dargestellt.

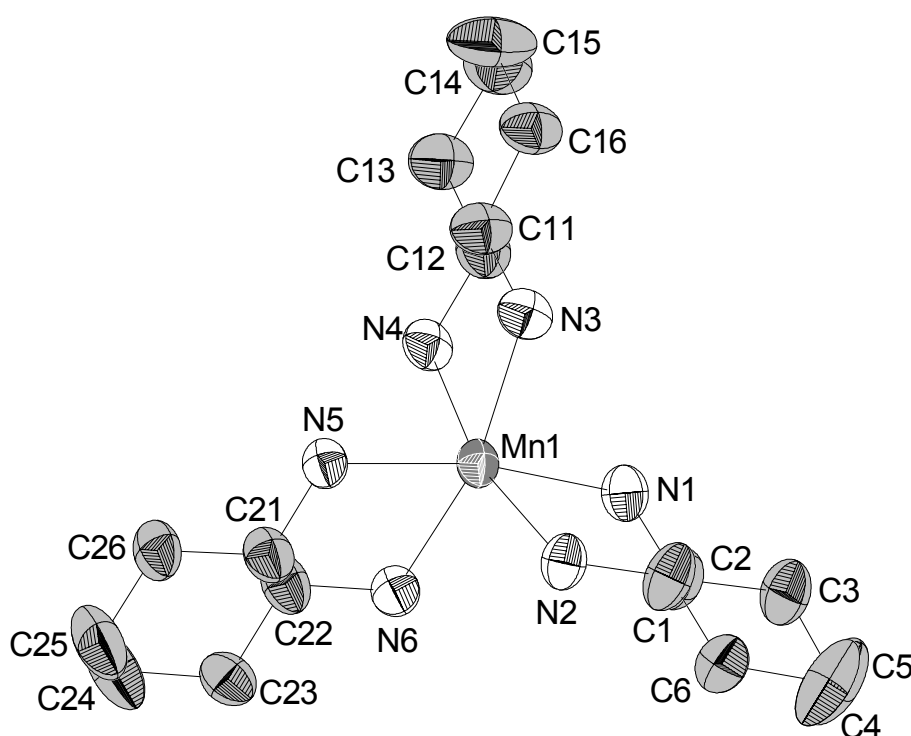


Abb. 4.40: Das Kation $[\text{Mn}(\text{chxn})_3]^{2+}$. Darstellung mit Auslenkungsparametern (Aufenthaltswahrscheinlichkeit 50%) und ohne Wasserstoffatome.

In dem Anion $[\text{Mn}(\text{chxn})_2(\text{SbS}_4)_2]^{4-}$ (Abb. 4.41) wird ebenfalls ein Manganatom in oktaedrischer Umgebung als Zentralatom gefunden. Zwei zweizählige Aminliganden besetzen vier Koordinationsstellen, die letzten beiden werden durch zwei monodentat gebundene $(\text{SbS}_4)^{3-}$ -Einheiten besetzt. Die Werte der Sb-S-Abstände zwischen 2.323(1) und 2.335(1) Å und S-Sb-S-Winkel zwischen 108.51(4) und 110.64(4)° sind im erwarteten Bereich ^[102]. Die beiden SbS_4 -Tetraeder befinden sich in *trans*-Stellung zueinander mit einem Mn(2)-S(1)-Abstand von 2.700(1) Å. Da die Summe der Radien 2.67 Å ^[124] beträgt, liegt dieser Abstand im Erwartungsbereich

einer ionischen Bindung. Die beiden an Mn gebundenen S-Atome sind kristallographisch nicht unabhängig, daher beträgt der S-Mn-S-Winkel genau 180° . Der resultierende MnN_4S_2 -Oktaeder ist etwas verzerrt mit L-Mn-L-Winkeln zwischen $77.6(1)$ und $102.5(1)^\circ$ (ohne Berücksichtigung der *trans*-ständigen Winkel), wobei die Verzerrung hauptsächlich durch den sterischen Anspruch der Diaminmoleküle hervorgerufen wird. Der kleinste Winkel von $77.6(1)^\circ$ findet sich zwischen den Stickstoffatomen, die zu demselben Amin-Molekül gehören, der größte Winkel von $102.5(1)^\circ$ entsprechend zwischen den beiden Stickstoffatomen, die verschiedenen Amin-Molekülen angehören. Die S-Mn-N-Winkel betragen zwischen $85.5(1)$ und $94.5(1)^\circ$, die Mn(2)-N-Abstände $2.235(4)$ und $2.256(4)$ Å.

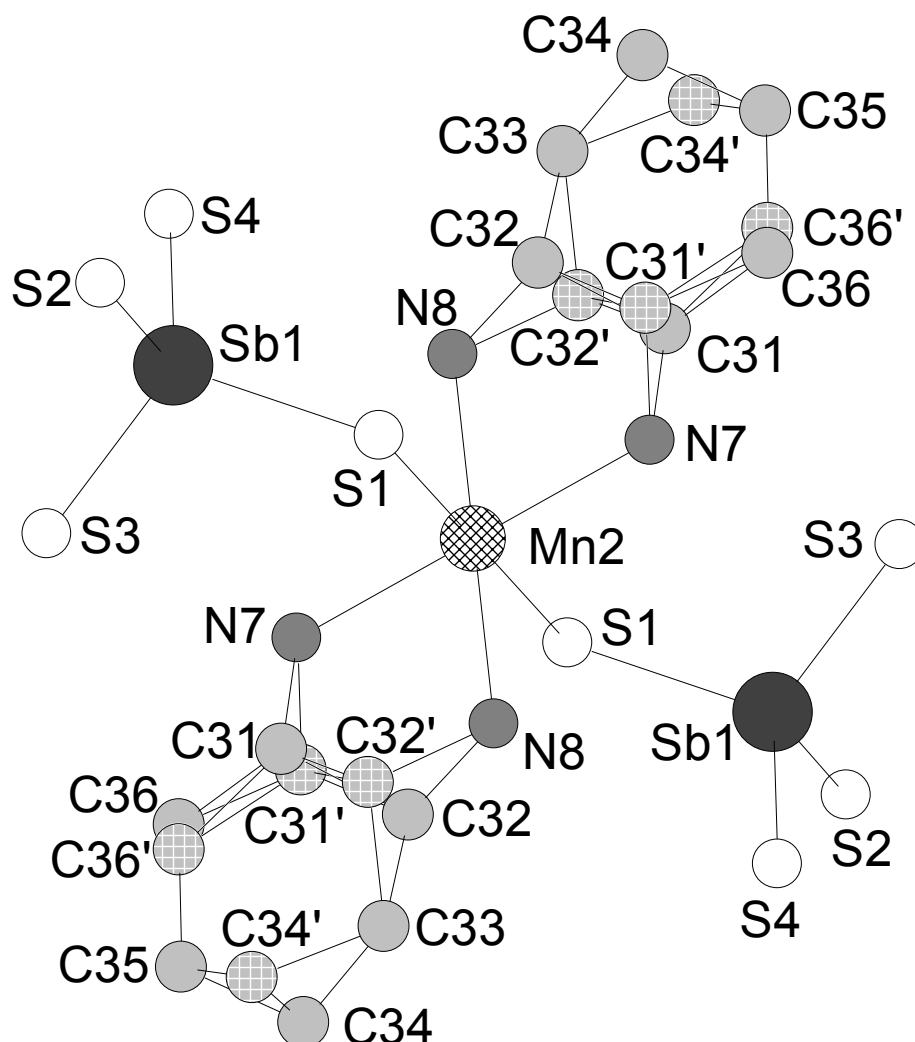


Abb. 4.41: Das Anion $[\text{Mn}(\text{chxn})_2(\text{SbS}_4)_2]^{4-}$. Darstellung mit Splitpositionen und Atomnummerierung, aber ohne Wasserstoffatome.

In der Gesamtstruktur werden die Anionen und Kationen durch Kristallwassermoleküle, welche H-Brücken ausbilden, zusammengehalten. Die Lage von zwei Kristallwassermolekülen konnte inclusive der Wasserstoffatome in der Differenzfourierkarte eindeutig bestimmt werden. Diese verbinden durch schwache Wasserstoffbrückenbindungen den Kationenkomplex mit je einem benachbartem Anionenkomplex (siehe Abb 4.42). Dabei werden jeweils zwei OH...S-Brücken mit Abständen zwischen 2.29 und 2.75 Å und korrespondierenden O-H-S-Winkeln zwischen 134.3 und 160.5° sowie zwei NH...O-Brücken mit Abständen zwischen 2.22 und 2.48 Å und N-H-O-Winkeln zwischen 148.9 und 167.0° ausgebildet. Diese Abstände stimmen auch mit Literaturwerten für schwache Wasserstoffbrückenbindungen überein ^[120,121].

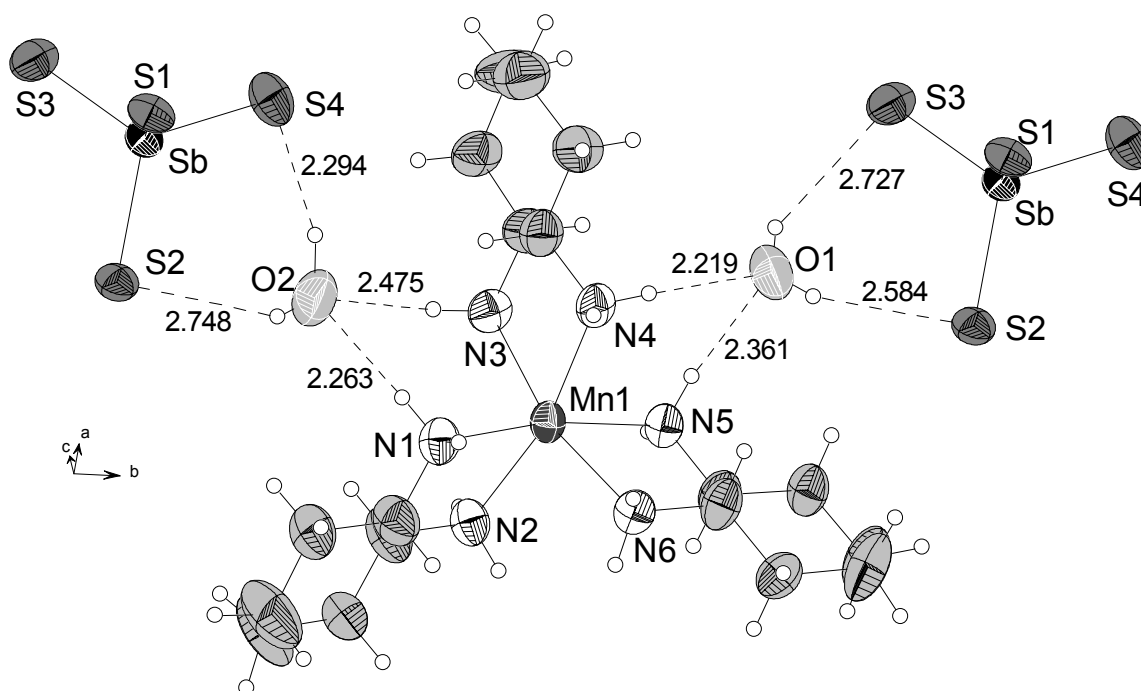


Abb. 4.42: Anordnung der Anionen (Ausschnitt) um das Kation. Die Zahlen geben die H-O- bzw. H-S-Abstände der H-Brücken in Å an. Darstellung der Auslenkungsellipsoide mit 50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit. Die H-Atome sind als offene Kreise dargestellt.

Während O(1) und O(2) nur mit jeweils einem Anion und Kation H-Bindungen eingehen, zeigt das dritte Wassermolekül gleichzeitig H-Brücken zu zwei Anionen und einem Kation. Allerdings ist O(3) fehlgeordnet (Besetzung 50:50%), eine Lokalisierung der Wasserstoffatome war nicht möglich. Die Angabe von H-N- bzw. H-S-Abständen der Wasserstoffbrückenbindungen ist daher nicht möglich. In Abb. 4.43

ist die Umgebung des dritten Wassermoleküls dargestellt. Es bildet vermutlich H-Brücken zu einem Schwefelatom S(3) und einem Stickstoffatom N(2) des Kations und zu zwei weiteren Stickstoffatomen N(7) des Anions. Die relativ langen O-N-Abstände von über 3 Å lassen entsprechend schwache N··H··O-Brückenbindungen erwarten. Das ist vermutlich der Grund für die flexible Wasser-Position und das Auftreten einer Splitlage. Die Abstände 3.24 und 3.27 Å von S(3) zu den beiden Splitlagen des Sauerstoffatoms lassen zusätzlich eine S··H-Brückenbindung vermuten.

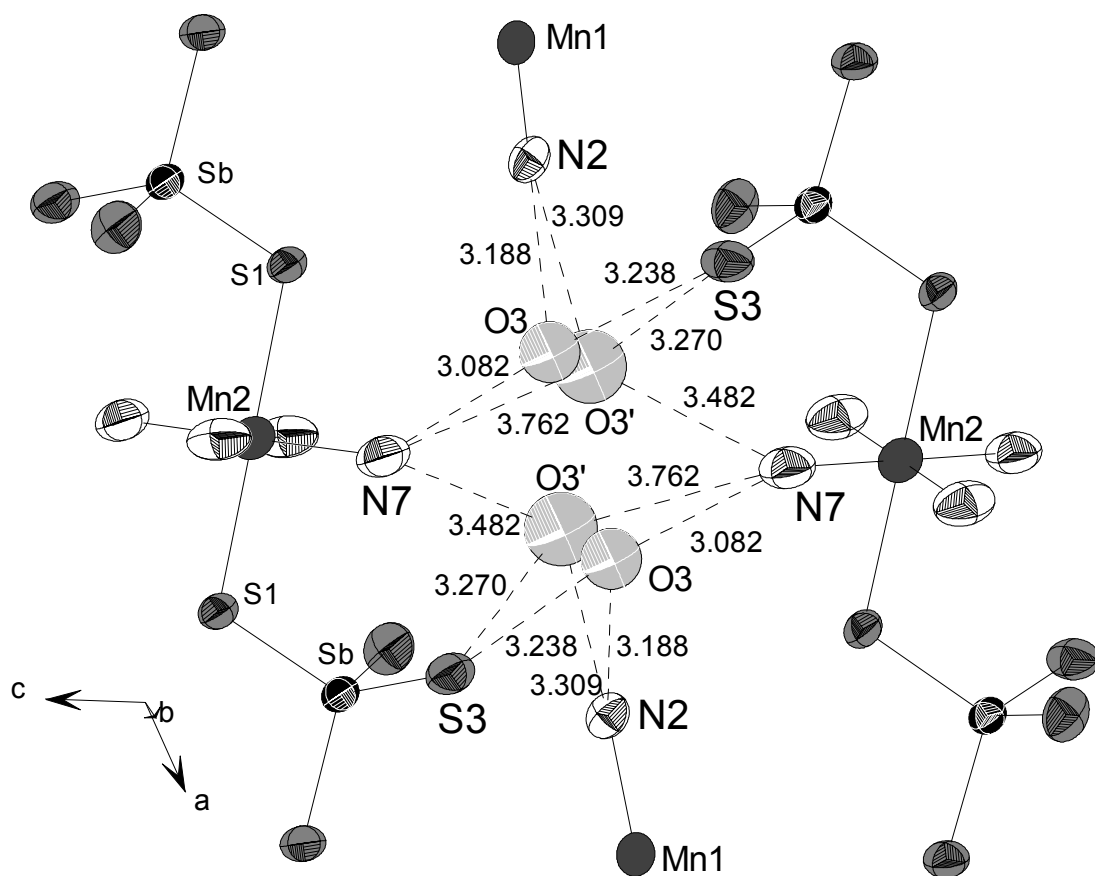


Abb. 4.43: Anordnung der Anionen und Kationen (Ausschnitt) um zwei Sauerstoffatome O3.

Die Zahlen geben die N-O- bzw. O-S-Abstände der H-Brücken in Å an. Darstellung mit Splitlagen O3' und Auslenkungsellipsoiden mit 50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit.

Die Gesamtstruktur ist in den Packungsbildern von Abbildung 4.44 und 4.45 in zwei verschiedenen Blickrichtungen dargestellt. Aus Gründen der Übersichtlichkeit wurde auf die Darstellung der Atome, welche sich auf Splitlagen befinden, sowie die Wasserstoffatome und Kristallwassermoleküle verzichtet. In beiden Abbildungen ist

die Verwandtschaft zu den Nickel- und Cobalt-Verbindungen zu erkennen. Die Anordnung der Aminmoleküle im Anion erinnert deutlich an die Kationenanordnung um Ni(2) und Co(2) auf den speziellen Lagen in der Ni- und Co-Verbindung. Durch die Bindung der SbS_4 -Anionen an dieses Zentralatom wird in der Mangan-Verbindung aber ein Amin-Molekül "eingespart".

Der Aufbau der Struktur ist ungewöhnlich, da in der Literatur Sb(V)S_4 -Tetraeder bislang nur isoliert beschrieben worden sind. Die vorliegende Verbindung ist das erste Beispiel für eine direkte, monodentate Bindung von SbS_4 -Anionen an ein Übergangsmetall-Kation. Kürzlich ist in der Arbeitsgruppe die Darstellung einer weiteren Verbindung mit monodentat an Mn gebundenen SbS_4 -Baeinheiten gelungen ^[125]. Grundsätzlich ist aber nicht ersichtlich, warum das Manganion in einer Lösung mit einem derart großen Aminüberschuß, seine Koordinationsstellen nicht durch Amin-Stickstoff absättigt, wie dies im Fall der Nickel- und Cobaltverbindungen auch beobachtet wird. Der dort beobachtete Aufbau der Struktur aus einem isolierten zweiten, kristallographisch unabhängigen Kationenkomplex und isolierten $[\text{SbS}_4]^{3-}$ -Anionen wird in der Mn-Verbindung durch einen gemeinsamen anionischen Komplex ersetzt.

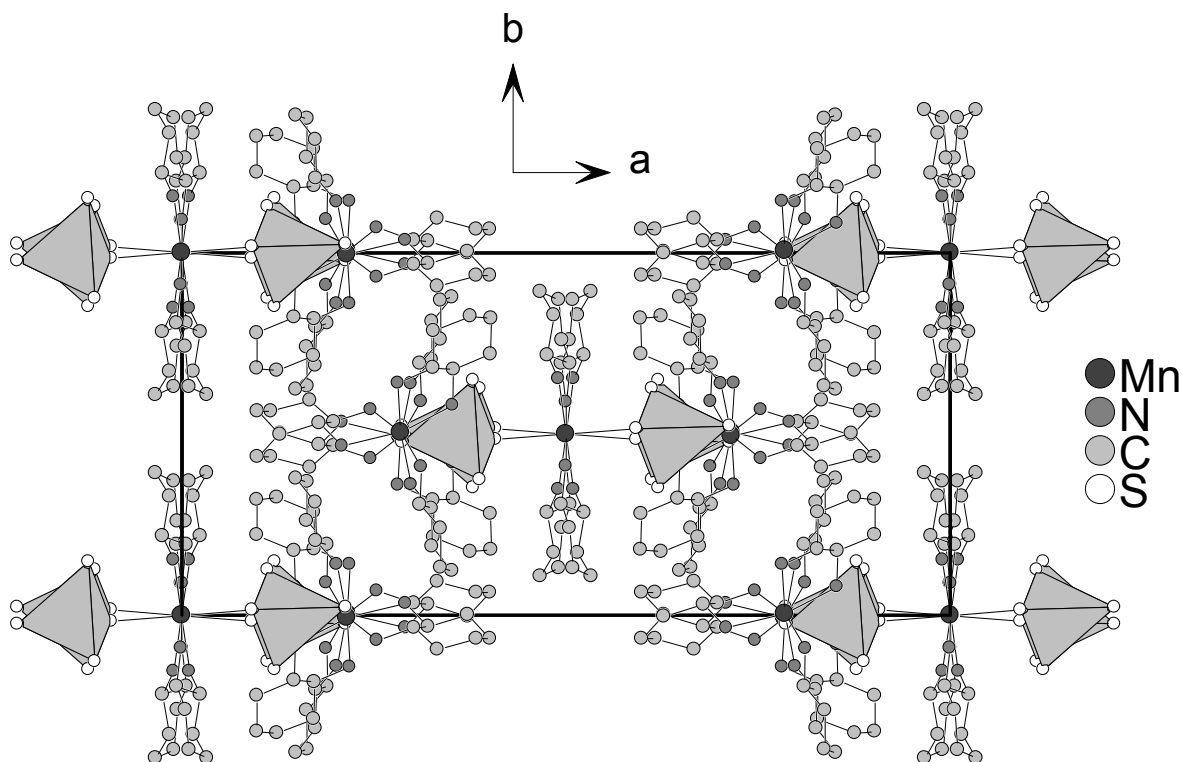


Abb. 4.44: Struktur von $[\text{Mn}(\text{chxn})_3]_2[\text{Mn}(\text{chxn})_2(\text{SbS}_4)_2] \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, Blick entlang der c-Achse.

Darstellung ohne Splittlagen, H-Atome und Wassermoleküle.

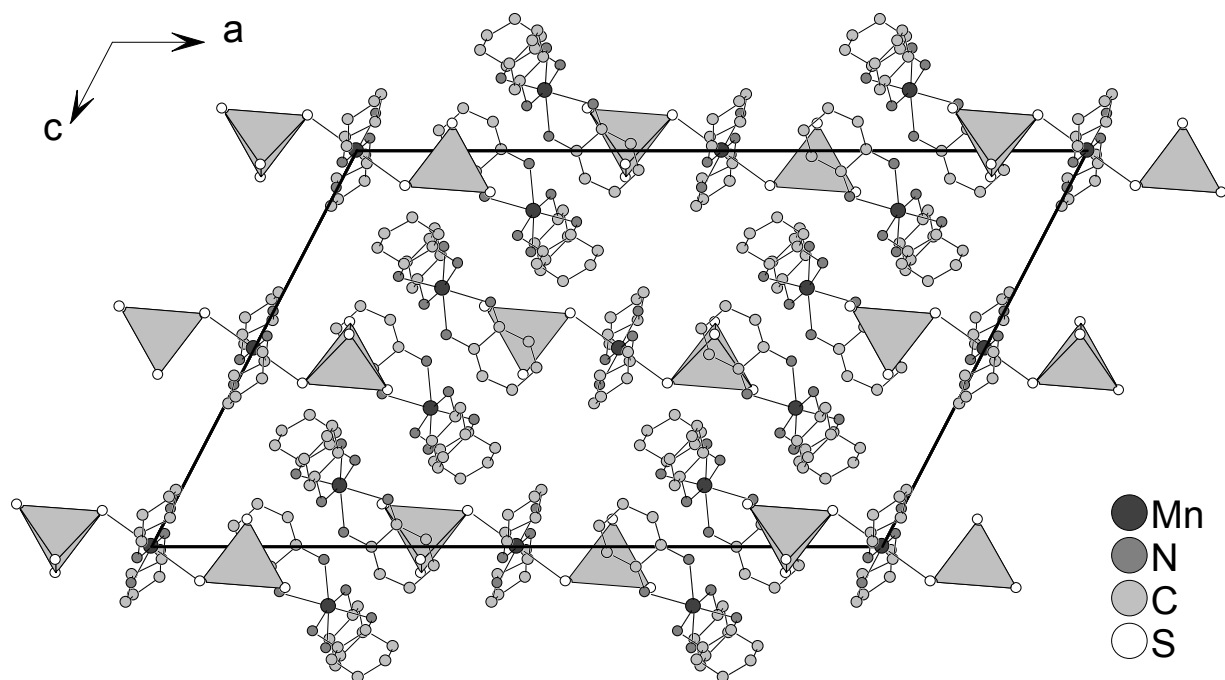


Abb. 4.45: Struktur von $[\text{Mn}(\text{chxn})_3]_2[\text{Mn}(\text{chxn})_2(\text{SbS}_4)_2] \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, Blick entlang der b-Achse.

Darstellung ohne Splitlagen, H-Atome und Wassermoleküle.

Thermische und spektroskopische Untersuchungen

Das Raman-Spektrum (Abb. 4.46) von $[\text{Mn}(\text{chxn})_3]_2[\text{Mn}(\text{chxn})_2(\text{SbS}_4)_2] \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ weist charakteristische Banden bei 375.5 und 357.6 cm^{-1} auf, die sich analog zu den zuvor beschriebenen Verbindungen Sb-S- und Mn-N-Schwingungen zuordnen lassen. Hinweise auf die Metall-Schwefel-Resonanzen können jedoch nicht gefunden werden. Das UV/VIS-Spektrum weist einen klaren Unterschied zu denen der Ni- und Co-Verbindung auf. Die Hauptabsorptionsbande ist zu höheren Wellenlängen verschoben und liegt bei $\lambda = 430 \text{ nm}$. Dies korreliert auch mit der gelben Farbe, während den knapp oberhalb des sichtbaren Bereichs absorbierenden Ni- und Co-Verbindungen keine Farbe zugeordnet werden kann. Die optische Bandlücke verringert sich im Vergleich zu den Ni-/Co-Verbindungen auf 2.88 eV .

Mit einer unter dynamischen Bedingungen gewonnenen Probe wurde ein thermischer Abbau durchgeführt. Von 76 mg (0.045 mol) $[\text{Mn}(\text{chxn})_3]_2[\text{Mn}(\text{chxn})_2(\text{SbS}_4)_2] \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ wurde eine DTA/TG-Kurve aufgenommen, die Aufheizrate betrug 3 K/min im Argon-Strom (50 ml/min). In den DTA/TG-Kurven (Abb. 4.47) wird wiederum ein mehrstufiger Abbau mit mindestens drei endothermen Ereignissen gefunden.

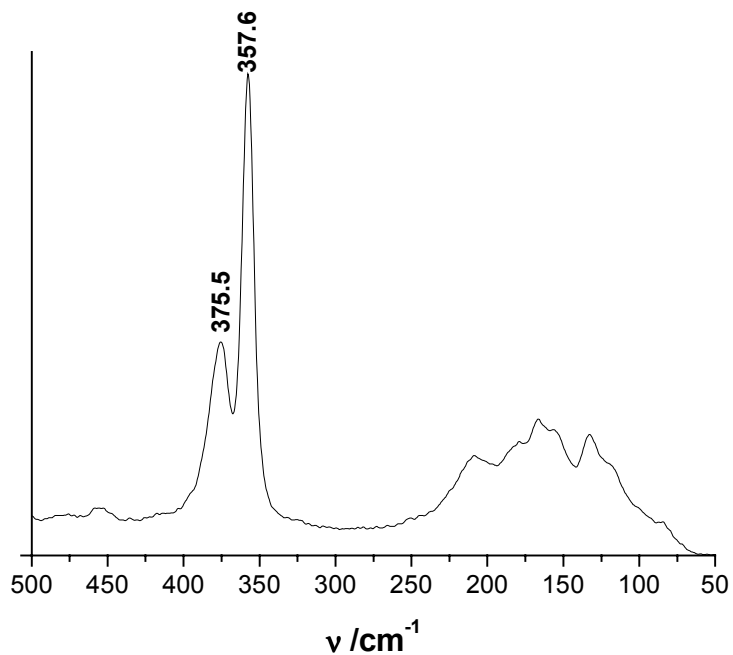


Abb. 4.46: Raman-Spektrum der Verbindung $[\text{Mn}(\text{chxn})_3]_2[\text{Mn}(\text{chxn})_2(\text{SbS}_4)_2] \cdot 6\text{H}_2\text{O}$. Die Zahlen geben die Wellenzahlen der Resonanzmaxima an.

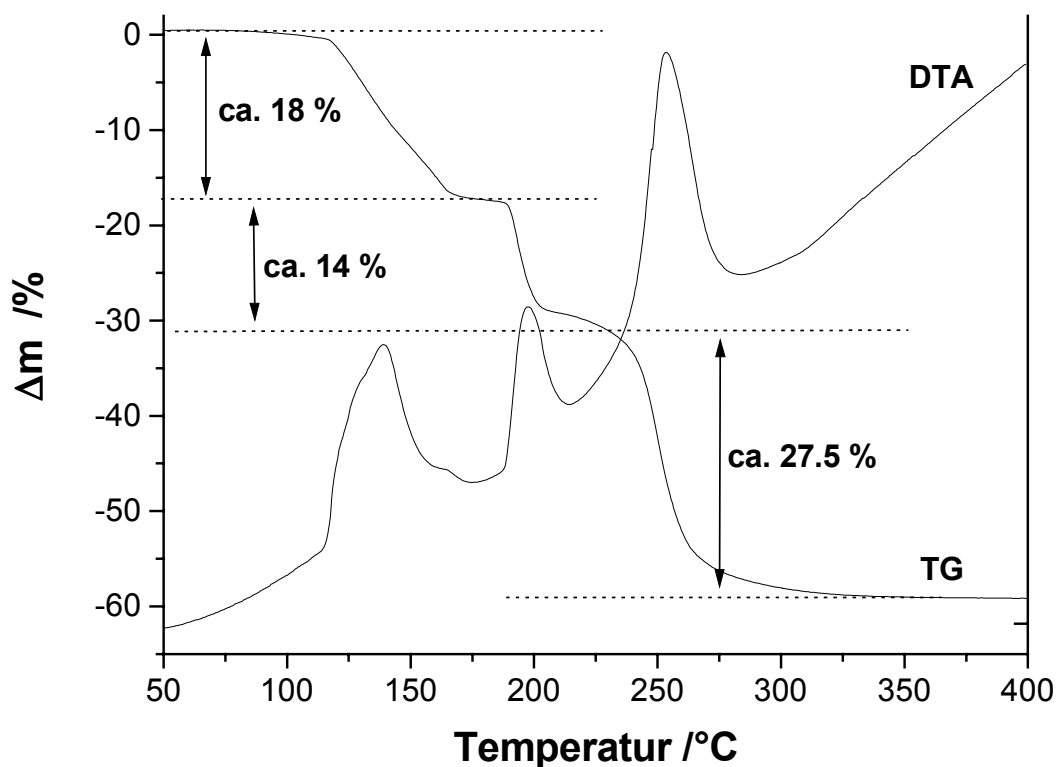


Abb. 4.47: DTA/TG-Kurven von $[\text{Mn}(\text{chxn})_3]_2[\text{Mn}(\text{chxn})_2(\text{SbS}_4)_2] \cdot 6\text{H}_2\text{O}$. Die Zahlen bezeichnen den Massenverlust der Abbaustufen.

Der Gesamtmassenverlust von rund 60 % entspricht dem Abbau des organischen Anteils inklusive der Wassermoleküle (theoretischer Massenverlust $-\Delta m = 60.58 \%$). Bei $T_{\text{onset}} \approx 120^\circ\text{C}$ wird ein intensives endothermes Signal mit einer Schulter auf der Hochtemperaturseite beobachtet. Der Massenverlust von ca. 18 % liegt in der Größenordnung des Abbaus von zwei Amin-Molekülen zuzüglich der Kristallwassermoleküle ($-\Delta m_{\text{theo}} = 19.9 \%$). Es folgt ein zweites endothermes Ereignis mit $T_{\text{onset}} \approx 190^\circ\text{C}$, welches mit einem Massenverlust von ca. 14% einhergeht. Diesem Wert könnte der Verlust von zwei weiteren Amin-Molekülen ($-\Delta m_{\text{theo}} = 13.54 \%$) zugeordnet werden.

Dem zweiten Signal folgt unmittelbar ein drittes intensives Ereignis bei einer Onset-Temperatur von 225°C und einem Massenverlust von 27.5 % passend zu dem Abbau der restlichen vier Amin-Moleküle ($-\Delta m_{\text{theo}} = 27.08 \%$). Ein Blick auf die Kristallstruktur zeigt, daß tatsächlich drei unterschiedliche Gruppen von Amin-Molekülen vorhanden sind. Zwei chxn-Moleküle sind dem Anion zuzuordnen, ein Amin-Molekül (N(5), N(6)) des Kations bildet Wasserstoff-Brückenkontakte nur zu einem Kristallwasser, und die N-Atome der beiden anderen Amin-Moleküle des Kations bilden H-Brücken zu je zwei Wassermolekülen aus (siehe Abb. 4.42 und 4.43). Da doppelt so viele Kationen wie Anionen vorhanden sind, lassen sich die 8 Amin-Moleküle demnach in drei Gruppen und der Zuordnung 2+2+4 aufteilen.

Die Zuordnung der Emission der Aminmoleküle zu diesen Gruppen ist allerdings sehr spekulativ. Vermutlich verläuft der Abbau in der Realität deutlich komplizierter. Dies wird durch die Untersuchungen von Abbauprodukten nach dem ersten bzw. zweiten Ereignis bestätigt. Das Edukt wurde in zwei Experimenten auf 170°C bzw. 220°C aufgeheizt und das Experiment dann abgebrochen. Im EDX wurden für beide Proben im Verhältnis zu Mangan bzw. Antimon leicht verminderte Schwefelanteile bestimmt, die Mn:Sb:S-Zusammensetzung beträgt ca. 3:2:7,2 (das Ausgangsprodukt hat eine Zusammensetzung von 3:2:8). Das Ergebnis liefert bereits einen Hinweis, daß bei der thermischen Zersetzung nicht nur organische Anteile abgebaut wurden. Die Diffraktogramme der beiden Abbaustufen sind in Abb. 4.48 dargestellt. Nach der ersten Stufe ist das Material noch kristallin, die Zahl der Reflexe und deren Lagen weisen kaum Ähnlichkeit mit der Ausgangsverbindung auf. Ein sehr intensiver Reflex bei einem d-Wert von 13.1 \AA deutet auf einen großen Schichtabstand hin. Das Abbauprodukt der zweiten Stufe ist nur mäßig kristallin. Eine C,H,N,S-Elementaranalyse läßt sich nicht mit der aufgestellten Abbautheorie in

Übereinstimmung bringen. In Tabelle 4.10 sind die Ergebnisse der Analysen im Vergleich zu den nach obigen Überlegungen theoretisch berechneten Zahlen zusammengefaßt.

Tab. 4.10: Elementanteile in % für die Verbindung $[\text{Mn}(\text{chxn})_3]_2[\text{Mn}(\text{chxn})_2(\text{SbS}_4)_2] \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ und ihrer ersten beiden Abbaustufen im Vergleich zu der diskutierten "Abbautheorie".

	C	H	N	S
$[\text{Mn}(\text{chxn})_3]_2[\text{Mn}(\text{chxn})_2(\text{SbS}_4)_2] \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	32,8	7,3	12,7	15,1
berechnet für $[\text{Mn}(\text{chxn})_3]_2[\text{Mn}(\text{chxn})_2(\text{SbS}_4)_2] \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	34,1	7,4	13,2	15,2
1. Abbaustufe	20,7	4,1	7,8	20,5
berechnet, nach Emission von 2x chxn und 6x H ₂ O	32,0	6,2	12,4	19,0
2. Abbaustufe	24,0	5,2	9,1	14,3
berechnet, nach Emission von weiteren 2x chxn	25,7	5,0	10,0	22,8

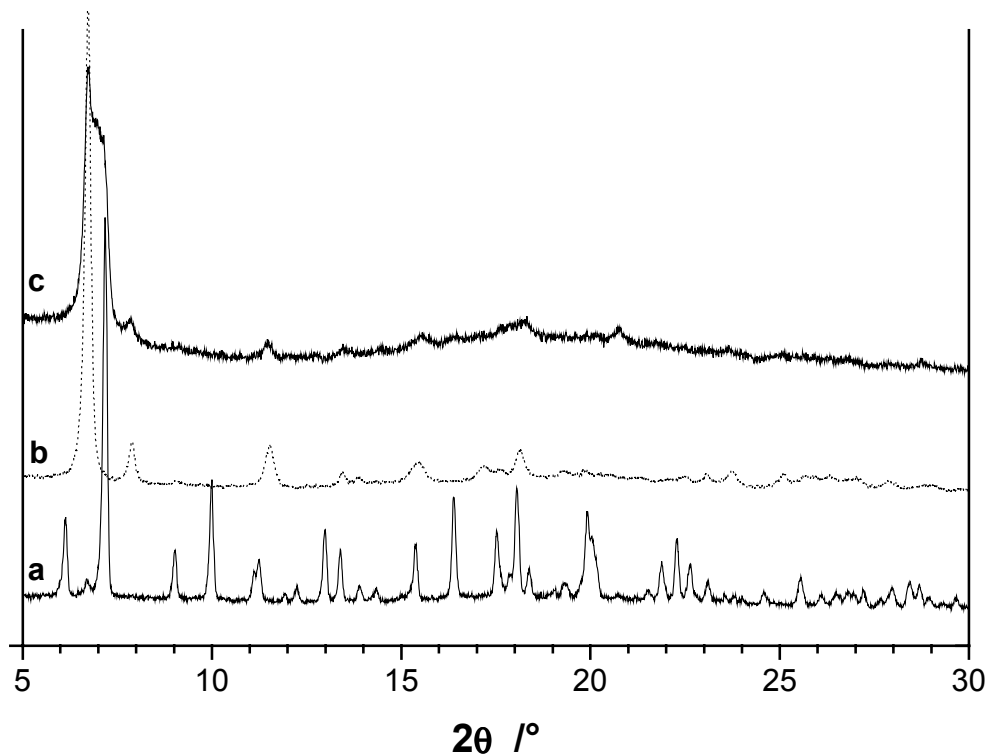


Abb. 4.48: Pulverdiffraktogramme der Verbindung $[\text{Mn}(\text{chxn})_3]_2[\text{Mn}(\text{chxn})_2(\text{SbS}_4)_2] \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (a) und ihrer Abbauprodukte nach thermischer Behandlung bei 170°C (b) sowie 220°C (c).

4.3. $[\text{Mn}(\text{pn})_3]_2\text{Sb}_4\text{S}_8 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$

Bei der Suche nach weiteren Vertretern mit der $\text{Mn}_2\text{Sb}_2\text{S}_5$ -L-Struktur wurde auch 1,2-Diaminopropan als "Templat" eingesetzt. Dabei gelang die Darstellung der Verbindung $[\text{Mn}(\text{pn})_3]_2\text{Sb}_4\text{S}_8 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ mit $\text{pn} = 1,2$ -Diaminopropan. In dem Produkt liegen voneinander isolierte Ionen vor, die Manganatome sind ausschließlich von Stickstoff koordiniert. Die Verbindung ist neben dem in der Arbeitsgruppe dargestellten $[\text{Ni}(\text{C}_4\text{H}_{13}\text{N}_3)_2]_2\text{Sb}_4\text{S}_8$ ^[61] das zweite Beispiel für eine Thioantimonatstruktur mit cyclischem $[\text{Sb}_4\text{S}_8]^{4-}$ -Anion. Die Verbindung ist ungewöhnlich, da nur sehr wenige Thioantimonat(III)-Verbindungen mit isolierten Anionen bekannt sind (siehe Kapitel 1.4).

Synthese

Die Verbindung $[\text{Mn}(\text{pn})_3]_2\text{Sb}_4\text{S}_8 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ($\text{pn} = 1,2$ -Diaminopropan) konnte unter statischen solvothermalen Bedingungen dargestellt werden. Eine Mischung aus 55 mg Mangan (1 mmol), 122 mg Antimon (1 mmol) und 80 mg Schwefel (2.5 mmol) wurde in einem Autoklaven (Innenvolumen 30 ml) mit 5 ml einer 70%igen Amin-Lösung (1,2-Diaminopropan) 7 Tage bei 110°C getempert und danach im Laufe von zwei Stunden auf Raumtemperatur abgekühlt. Die Reaktionsmischung wurden abgesaugt und nacheinander mit Wasser und Aceton gewaschen. Sie enthielt in einer Ausbeute von 75% (bezogen auf Sb) gelbe Kristalle mit Kantenlängen bis zu 2 mm, welche für eine Einkristallstrukturanalyse geeignet waren. Eine EDX-Analyse der Kristalle ergab die Zusammensetzung $\text{Mn}:\text{Sb}:\text{S} = 1:2:4$.

Analoge Nickel- und Cobalt-Verbindungen konnten nicht dargestellt werden. Bisher gelang die Synthese der Verbindung unter dynamischen Bedingungen nicht. Die unter statischen Bedingungen erhaltenen Kristalle konnten aber gut von den Nebenprodukten getrennt werden. Das Pulverdiffraktogramm der gereinigten Probe belegt die Phasenreinheit, wie aus dem Vergleich mit dem aus Einkristallstrukturdaten berechneten Diffraktogramm (Abb. 4.49) ersichtlich wird.

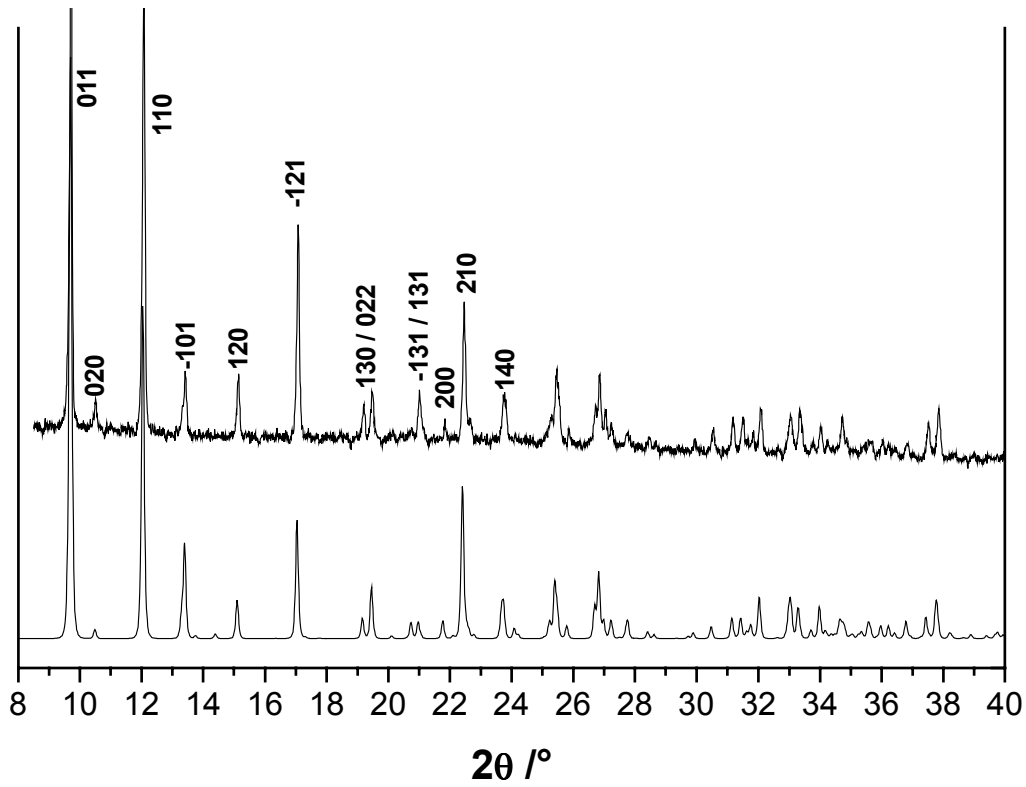


Abb. 4.49: Pulverdiffraktogramm der Verbindung $[\text{Mn}(\text{pn})_3]\text{Sb}_2\text{S}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (oben) im Vergleich mit dem aus Einkristallstrukturdaten berechneten Diffraktogramm (unten). Die Zahlen geben die Miller'schen Indizes der Reflexe an.

Die Struktur von $[\text{Mn}(\text{pn})_3]_2\text{Sb}_4\text{S}_8 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$

Die Kristallstruktur von $[\text{Mn}(\text{pn})_3]_2\text{Sb}_4\text{S}_8 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ mit $\text{pn} = 1,2\text{-Diaminopropan}$ besteht aus isolierten Kationen $[\text{Mn}(\text{pn})_3]^{2+}$ und Anionen $[\text{Sb}_4\text{S}_8]^{4-}$. Die Verbindung kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe $P2_1/n$ mit vier Formeleinheiten pro Elementarzelle. Die Struktur enthält in der asymmetrischen Einheit zwei Antimon-, ein Mangan- und vier Schwefelatome sowie drei Amin-Moleküle. Dazu kommt ein Kristallwasser, welches fehlgeordnet ist. Das Sauerstoffatom O' ist eine Splitposition (Besetzung 30 %) des Sauerstoffatoms O (Besetzung 70 %). Die H-Atome des Wassermoleküls wurden nicht in der Differenzfourierkarte gefunden.

Tabelle 4.11 enthält die wichtigsten kristallographischen Daten, die Atomkoordinaten und die Auslenkungsparameter sowie die Geometrieparameter können dem Meßprotokoll (Anhang) entnommen werden. Tabelle 4.12 enthält ausgewählte Abstände und Winkel der Verbindungen.

Tabelle 4.11: Kristallographische Daten der Verbindung $[\text{Mn}(\text{pn})_3]_2\text{Sb}_4\text{S}_8 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. Standardabweichungen sind in Klammern angegeben.

Verbindung	$[\text{Mn}(\text{pn})_3]_2\text{Sb}_4\text{S}_8 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$
Formel	$\text{Mn}_2\text{Sb}_4\text{S}_8\text{C}_{18}\text{H}_{64}\text{N}_{12}\text{O}_2$
Raumgruppe	$P2_1/n$
$a / \text{Å}$	9.477(2)
$b / \text{Å}$	19.579(4)
$c / \text{Å}$	12.592(3)
$\beta / ^\circ$	91.56(3)
Zellvolumen / Å^3	2335.6(8)
Molekulargewicht / g/mol	1330.14
berechnete Dichte / g/cm^3	1.897

Tab. 4.12: Ausgewählte Abstände [\AA] und Winkel [$^\circ$] der Verbindung $[\text{Mn}(\text{pn})_3]\text{Sb}_2\text{S}_4\cdot\text{H}_2\text{O}$. Geschätzte Standardabweichungen sind in Klammern angegeben.

Bindungsabstände			
Sb(1)-S(1)	2.492(1)	Sb(1)-S(2)	2.344(1)
Sb(1)-S(3)	2.459(1)	Sb(2)-S(1)	2.460(1)
Sb(2)-S(3)	2.460(1)	Sb(2)-S(4)	2.333(1)
Mn(1)-N(1)	2.323(3)	Mn(1)-N(2)	2.262(3)
Mn(1)-N(3)	2.313(3)	Mn(1)-N(4)	2.264(3)
Mn(1)-N(5)	2.280(3)	Mn(1)-N(6)	2.277(4)
Bindungswinkel			
S(1)-Sb(1)-S(2)	104.36(3)	S(1)-Sb(1)-S(3)	92.33(4)
S(2)-Sb(1)-S(3)	97.25(4)	S(1)-Sb(2)-S(3)	101.29(4)
S(1)-Sb(2)-S(4)	101.33(4)	S(3)-Sb(2)-S(4)	101.16(4)
Sb(1)-S(1)-Sb(2)	98.07(4)	Sb(1)-S(3)-Sb(2)	107.04(4)
N(1)-Mn(1)-N(2)	76.6(1)	N(1)-Mn(1)-N(4)	99.1(1)
N(1)-Mn(1)-N(5)	98.7(1)	N(1)-Mn(1)-N(6)	91.3(1)
N(2)-Mn(1)-N(3)	97.1(1)	N(2)-Mn(1)-N(4)	95.9(1)
N(2)-Mn(1)-N(5)	98.7(1)	N(3)-Mn(1)-N(4)	76.5(1)
N(3)-Mn(1)-N(5)	90.8(1)	N(3)-Mn(1)-N(6)	95.4(1)
N(4)-Mn(1)-N(6)	91.1(1)	N(5)-Mn(1)-N(6)	76.8(1)
N(1)-Mn(1)-N(3)	172.0(1)	N(2)-Mn(1)-N(6)	166.8(1)
N(4)-Mn(1)-N(5)	161.8(1)		

Das Kation $[\text{Mn}(\text{C}_3\text{H}_{10}\text{N}_2)_3]^{2+}$ enthält ein Mangan(II)-Ion als Zentralatom, das verzerrt oktaedrisch von drei zweizähligen Amin-Liganden umgeben ist. Die Mn-N-Abstände betragen zwischen 2.262(3) und 2.323(3) \AA , die N-Mn-N-Winkel liegen zwischen 76.5(1) und 99.1(1) $^\circ$ (*trans*-ständige Winkel sind nicht berücksichtigt). Diese Werte bewegen sich im üblichen Bereich für oktaedrisch koordinierte Mangan-Stickstoff-Komplexe ^[122,123], die Verzerrung ist durch die Ligandengeometrie bedingt. In Abb. 4.50 ist das auf allgemeinen (vierzähligen) Lagen lokalisierte Kation dargestellt.

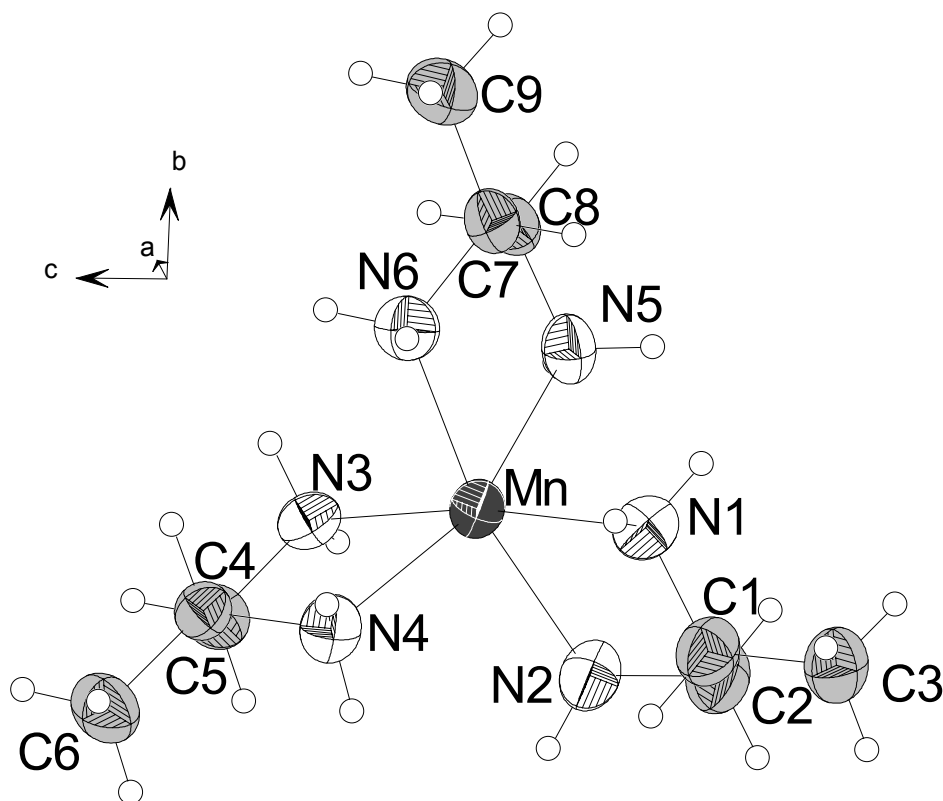


Abb. 4.50: Das Kation $[\text{Mn}(\text{pn})_3]^{2+}$ mit Atomnummerierung. Darstellung der Auslenkungsellipsoide mit einer Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 50%. Die H-Atome sind durch offene Kreise dargestellt.

Das Anion $[\text{Sb}_4\text{S}_8]^{4-}$ wird aus zwei kristallographisch unabhängigen trigonal-pyramidalen SbS_3 -Einheiten aufgebaut. Die beiden SbS_3 -Pyramiden sind über eine Ecke verknüpft und mit zwei weiteren durch Symmetrie erzeugten SbS_3 -Gruppen ebenfalls über Ecken zu dem achtgliedrigen Sb_4S_4 -Ring in Sessel-Konformation verbunden. Jedes Antimon-Atom ist noch an ein endständiges Schwefelatom gebunden (Abb. 4.51). Sekundäre Sb-S-Abstände werden nicht beobachtet. Die Sb-S-Abstände betragen zwischen 2.333(1) und 2.492(1) Å, wobei die terminalen Sb-S-Bindungen mit 2.333(1) und 2.344(1) erwartungsgemäß^[73] kürzer sind als die Sb- μ_2 -S-Bindungen innerhalb des Sb_4S_4 -Rings. Die S-Sb-S-Winkel betragen zwischen 92.33(4) und 104.36(3)°. Die Werte sind typisch für SbS_3 -Pyramiden^[102] und stimmen auch mit den Werten der einzigen bekannten Verbindung, die ein isoliertes $[\text{Sb}_4\text{S}_8]^{4-}$ -Anion enthält, überein^[61]. Das trikline $[\text{Ni}(\text{C}_4\text{H}_{13}\text{N}_3)_2]_2\text{Sb}_4\text{S}_8$ enthält zwei kristallographisch unabhängige $[\text{Sb}_4\text{S}_8]^{4-}$ -Anionen, welche ebenfalls aus zwei

kristallographisch unabhängigen SbS_3 -Pyramiden sowie zwei durch Symmetrie erzeugten SbS_3 -Gruppen mit gemeinsamen Ecken aufgebaut sind.

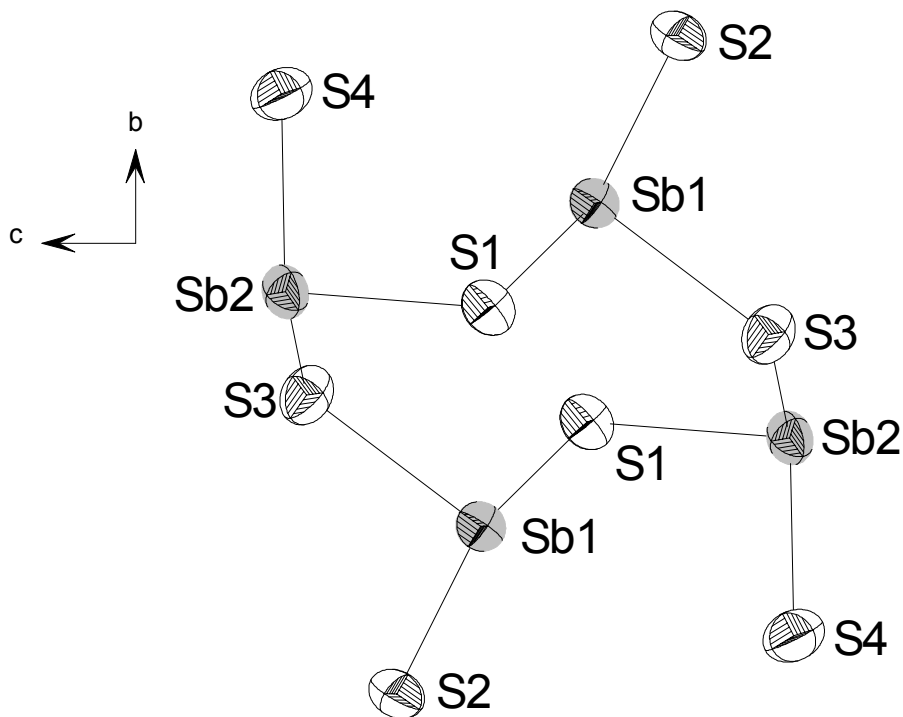


Abb. 4.51: Das Anion $[\text{Sb}_4\text{S}_8]^{4-}$ mit Atomnummerierung. Darstellung der Auslenkungsellipsoide mit einer Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 50%.

Sowohl die Kationen als auch die Anionen sind entlang der a -Achse in Form von Strängen gestapelt (Abb. 4.52). Dabei bilden sich in $[100]$ -Richtung Kanäle mit den Abmessungen von ca. $6.6 \times 2.3 \text{ \AA}$. Gemessen wurden die kleinsten Abstände benachbarter Anionen in Richtung der c -Achse bzw. Kationen in Richtung der b -Achse projiziert auf die bc -Ebene. Die Kanäle befinden sich in der Mitte der Elementarzelle und sind im Packungsbild (Abb. 4.53) gut sichtbar.

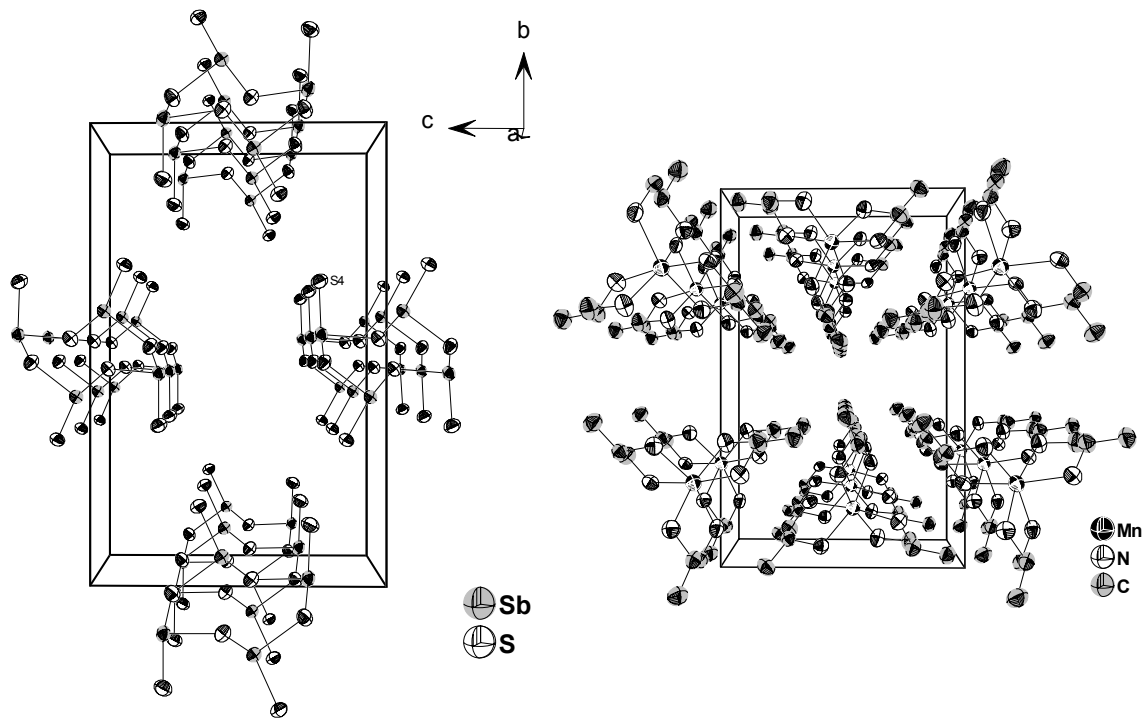


Abb. 4.52: Stapelung der Anionen (links) und Kationen (rechts, ohne H-Atome) in Richtung der a-Achse. Darstellung der Ellipsoide mit Aufenthaltswahrscheinlichkeiten von 50%.

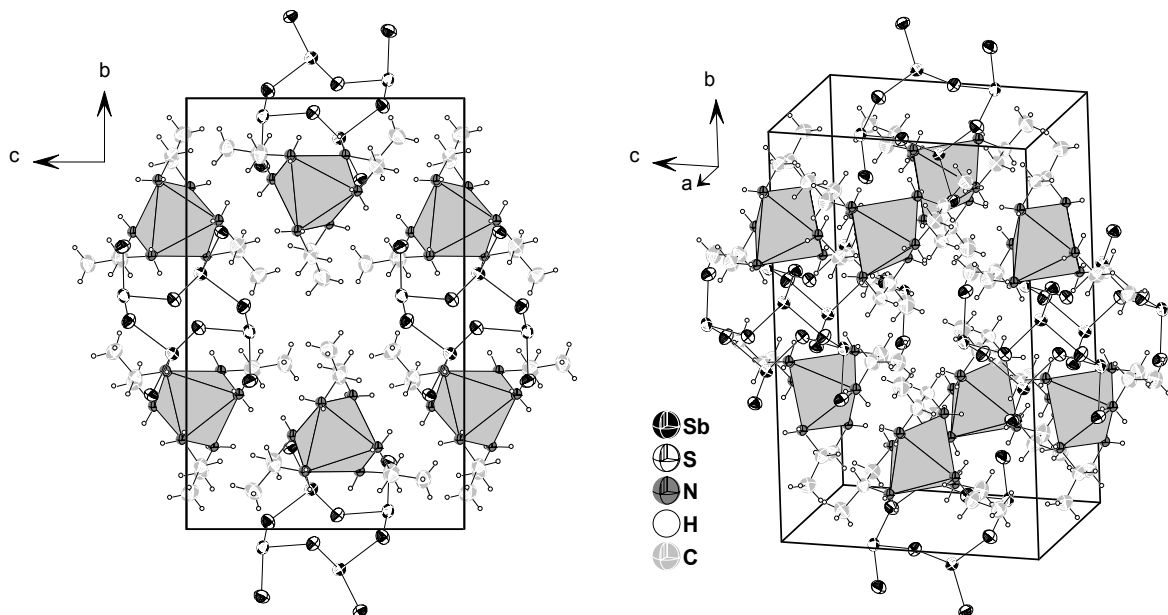


Abb. 4.53: Packungsbilder von $[\text{Mn}(\text{pn})_3]\text{Sb}_2\text{S}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$. Links ist der Kanal in [100]-Richtung zu erkennen. Darstellung der Ellipsoide mit Aufenthaltswahrscheinlichkeiten von 50%.

Die Kationen und Anionen werden durch schwache S···H-N-Wasserstoffbrücken zwischen den endständigen Schwefelatomen und den Aminfunktionen des Kations zusammengehalten. Dabei bildet jedes Schwefelatom mit Amingruppen zweier Kationen H-Bindungen, so daß der Sb_4S_8 -Ring über seine vier endständigen Schwefelatome an insgesamt acht Kationenkomplexe über H-Brücken gebunden ist. Abb. 4.54 zeigt die Koordination über die N-H···S-Brückenbindungen. Die Abstände jeweils einer der Wasserstoffbrückenbindungen zwischen den S-Atomen und jedem Kation liegen mit Werten zwischen 2.613 und 2.697 Å im typischen Bereich ^[120,121]. Dazu kommen weitere drei H-Brückenbindungen mit längeren H-S-Abständen zwischen 2.805 und 2.973 Å. Die Abstände und Winkel der H-S-Brückenbindungen sind in Tabelle 4.13 zusammengefaßt. Die S-H-Bindungen sind zwar schwach, die relativ kleinen Auslenkungsparameter für die terminalen S-Atome deuten jedoch darauf hin, daß die H-Bindungen zu einer Fixierung der Lagen der S-Atome beitragen.

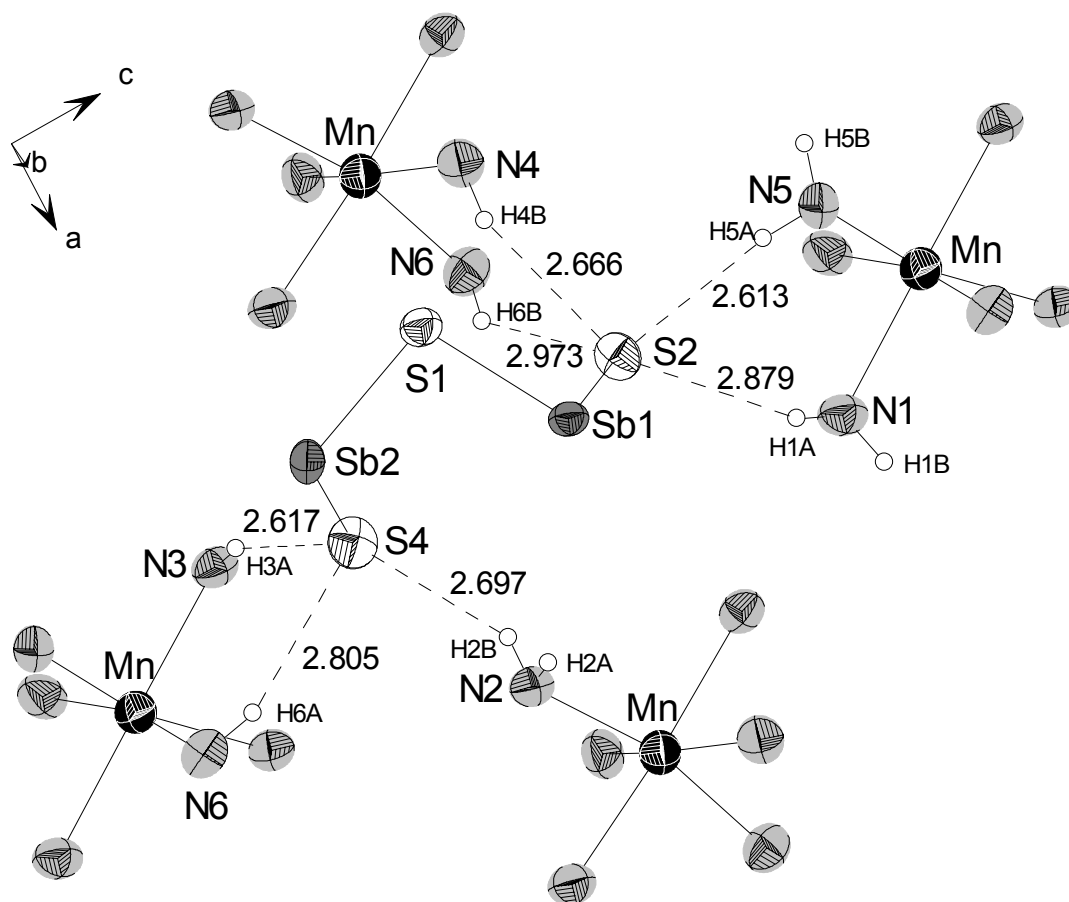


Abb. 4.54: Mögliche H-Bindungen der endständigen Schwefelatome des $[\text{Sb}_4\text{S}_8]^{4-}$ -Anions mit den Amingruppen von je zwei Kationen (als Ausschnitt dargestellt), die Zahlen geben die H-S-Abstände an. Darstellung der Ellipsoide mit Aufenthaltswahrscheinlichkeiten von 50%.

Tab. 4.13: Bindungslängen und Winkel der H-Brückenbindungen

H-Brückenbindung	Abstand H-S / Å	Winkel N-H-S / °
N(2)-H-S(4)	2.697	147.1
N(3)-H-S(4)	2.617	157.0
N(4)-H-S(2)	2.665	151.5
N(5)-H-S(2)	2.612	171.8
N(1)-H-S(2)	2.878	150.7
N(6)-H-S(2)	2.973	136.3
N(6)-H-S(4)	2.803	159.7

In der Struktur wird ein Kristallwasser-Molekül über schwache H-Brücken-Wechselwirkungen an die endständigen Schwefelatome der Anionen gebunden. Die Wassermoleküle befinden sich nicht in den Kanälen entlang der a-Achse, die Kanäle bleiben "frei". Das Wassermolekül ist von zwei endständigen Schwefelatomen desselben Anions und drei Amingruppen aus zwei verschiedenen Kationen über H-Bindungen "fixiert" (siehe Abb. 4.55). Da die Wechselwirkungen relativ schwach sind, ist die genaue Lage des Wassermoleküls nur schwer zu bestimmen. Das beste Verfeinerungsergebnis lieferte eine Aufspaltung der O-Lage mit der Besetzung 70:30%, eine Lokalisierung der Protonen war nicht möglich. Jedes O-Atom auf den Splitlagen kann zwei H-Brücken zu den Schwefelatomen und zwei H-Brücken zu Amingruppen ausbilden. Die ungleiche Besetzung der beiden O-Lagen erscheint plausibel, da in der höher besetzten Lage neben einem längeren O-N(3)-Abstand von 3.6 Å ein kürzerer O-N(5)-Abstand von 3.1 Å beobachtet wird. Das O-Atom auf der zweiten Lage ist zwar über eine H-Bindung an ein zweites Kation gebunden, weist aber zwei O-N-Abstände von ca. 3.6 Å auf, welche für schwache Wechselwirkungen sprechen. Die O-S-Abstände für beide O-Atome liegen im für OH...S-Wasserstoffbrückenbindungen üblichen Bereich um 3.2 Å ^[120]. Die H-Wechselwirkungen zwischen den H₂O-Molekülen und den Anionen und Kationen sind in Abb. 4.56 dargestellt. Die zentrale Rolle spielen die beiden endständigen Schwefelatome S(2) und S(4), die mit den Protonen sowohl der Amingruppen als auch aus der Wassermoleküle Wasserstoffbrückenbindungen ausbilden, sowohl direkt zwischen Kationen und Anionen als auch indirekt über das Kristallwassermolekül.

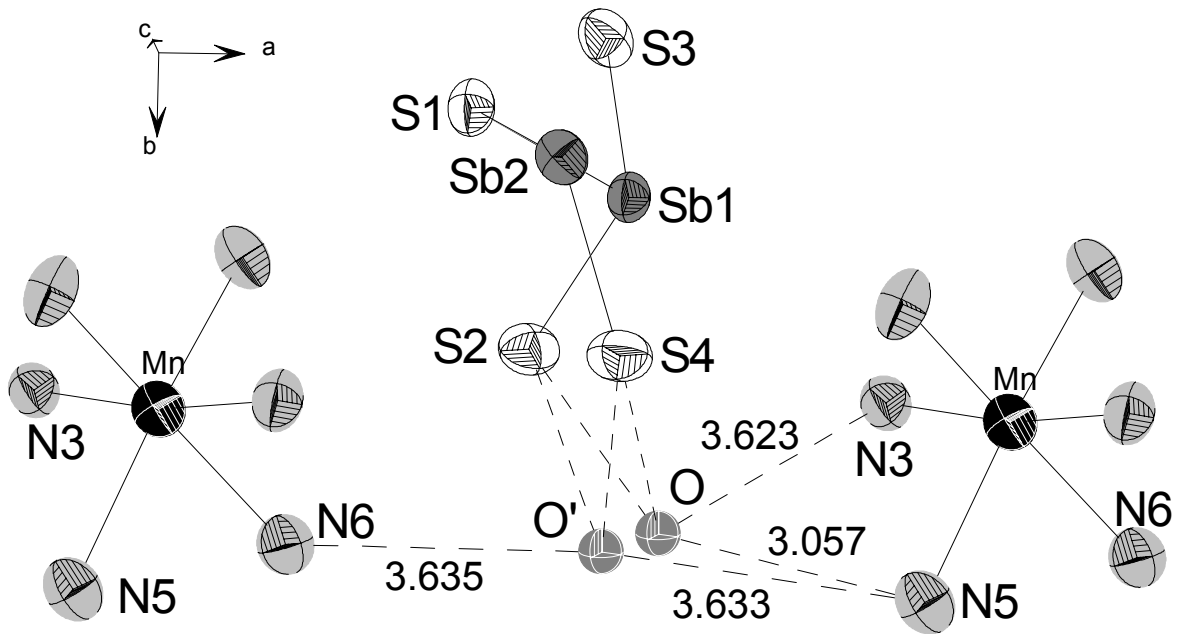


Abb. 4.55: Anordnung der Anionen und Kationen (ohne C- und H-Atome) um das O-Atom (mit Splitlage O'). Die Zahlen geben die N-O- bzw. O-S-Abstände der H-Brücken in Å an. Darstellung der Auslenkungsellipsoide mit 50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit.

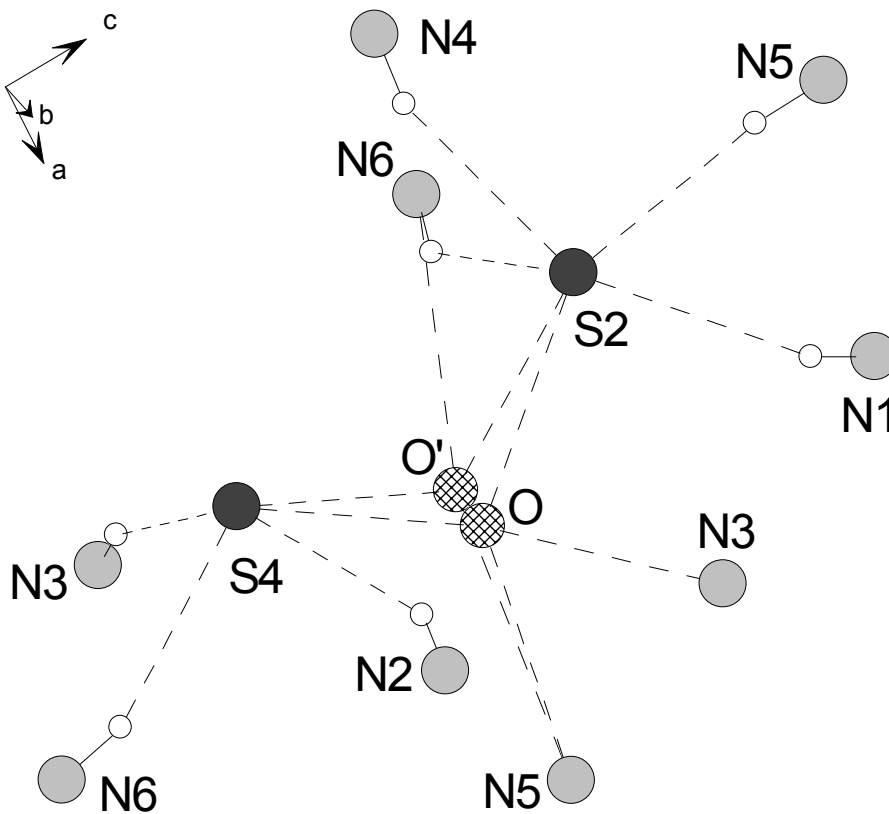


Abb. 4.56: Die möglichen H-Brückenbindungen (gestrichelt) in der Verbindung $[\text{Mn}(\text{pn})_3]_2\text{Sb}_4\text{S}_8 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. Die offenen Kreise bezeichnen H-Atome.

Spektroskopie

Das Raman-Spektrum (Abb. 4.57) zeigt intensive Resonanzen zwischen 400 und 200 cm^{-1} . Die beiden intensivsten Banden bei 382.2 und 313.4 cm^{-1} können Schwingungen der Sb-S- und Mn-N-Bindungen zugeordnet werden. Das Sb_4S_8 -Anion enthält ausschließlich SbS_3 -Polyeder. Da die terminalen Sb-S-Bindungen kürzer sind als die Sb-S-Bindungen innerhalb des Rings und da die S-Sb-S-Winkel des Anions unterschiedlich sind, ist die Resonanz recht breit mit einer Schulter auf der energieärmeren Seite. Die Abwesenheit sekundärer Sb-S-Kontakte läßt eine energiereiche Lage der zugehörigen Raman-Banden bei hohen Wellenzahlen annehmen. Daher kann die Bande bei 382.2 cm^{-1} den Sb-S-Moden in den SbS_3 -Polyedern zugeordnet werden. Die Schwingungen der Mn-N-Bindungen lassen sich demzufolge bei 313.4 cm^{-1} lokalisieren. Die Absorptionen unterhalb von 200 cm^{-1} können Schwingungen innerhalb des Amin-Moleküls zugeordnet werden.

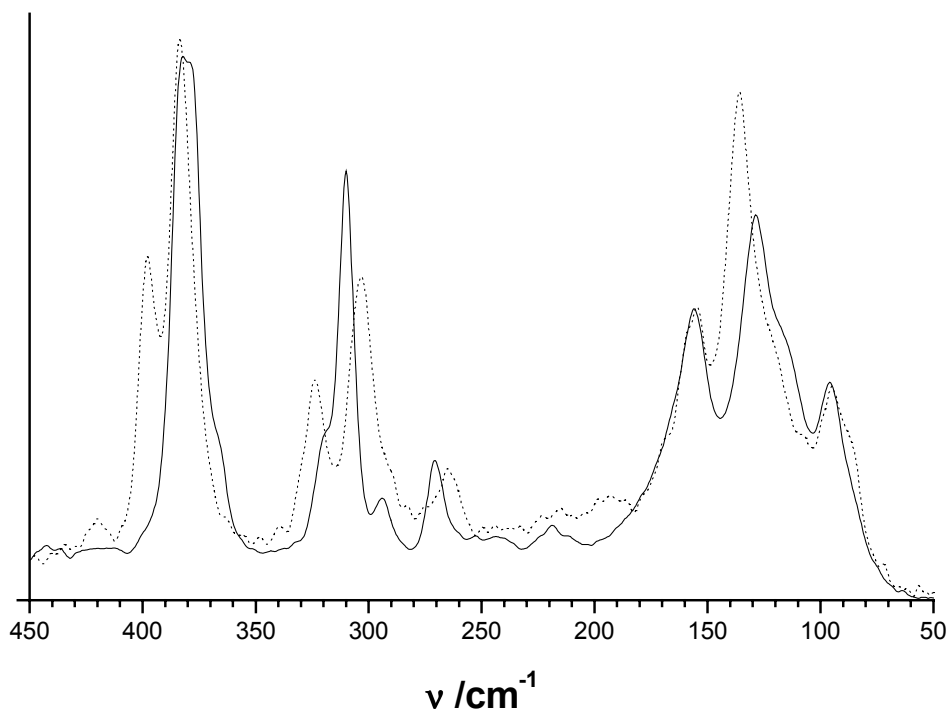


Abb. 4.57: Raman-Spektren der Verbindungen $[\text{Mn}(\text{pn})_3]_2\text{Sb}_4\text{S}_8 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ und $[\text{Ni}(\text{C}_4\text{H}_{13}\text{N}_3)_2]_2\text{Sb}_4\text{S}_8$ [61] (gestrichelt).

In Abb. 4.57 ist das Ramanspektrum im Vergleich mit der Verbindung $[\text{Ni}(\text{C}_4\text{H}_{13}\text{N}_3)_2]_2\text{Sb}_4\text{S}_8$ [61] dargestellt. Beide Spektren weisen eine große Ähnlichkeit auf, die Resonanzen der Sb-S- und Metall-N-Schwingungen werden bei ähnlichen Lagen beobachtet. Die Unterschiede zwischen den beiden Spektren sind auf das

unterschiedliche H-Brückenbindungsmuster der beiden Verbindungen zurückzuführen. $[\text{Ni}(\text{C}_4\text{H}_{13}\text{N}_3)_2]_2\text{Sb}_4\text{S}_8$ enthält kein Kristallwasser und weist andere $\text{H}\cdots\text{S}$ -Brückenbindungen auf. Zudem enthält die Verbindung ein zweites kristallographisch unabhängiges $[\text{Sb}_4\text{S}_8]^{4-}$ -Anion.

Im UV/VIS-Spektrum wird eine intensive Absorption bei $\lambda = 398$ nm gefunden. Daraus läßt sich für die blaßgelbe Verbindung eine optische Bandlücke von 3.12 eV berechnen.

Thermische Untersuchungen

Von aussortierten Einkristallen mit einem Gesamtgewicht von 51 mg (0.075 mmol) wurde eine DTA/TG-Kurve aufgenommen. Die Aufheizrate betrug 3 K/min im Argon-Strom (100 ml/min). Die erhaltenen Kurven (Abb. 4.58) weisen auf einen komplexen mehrstufigen Abbau mit mindestens vier endothermen Ereignissen hin.

Zunächst wird bei $T_{\text{onset}} \approx 110^\circ\text{C}$ ein endothermes Ereignis beobachtet ($T_p \approx 125^\circ\text{C}$), das vermutlich dem Verlust des Kristallwassers entspricht und von einem Massenverlust $-\Delta m = 2.5\%$ begleitet wird. Bei Onset-Temperaturen von ca. 150 und 200°C folgen zwei intensive endotherme Ereignisse mit Peaktemperaturen von 175 und 215°C . Der Massenverlust in der zweiten Stufe ist doppelt so hoch wie der Massenverlust der dritten Stufe. Die Summe beider Stufen beträgt etwa 33 %. Dieser Wert paßt gut zur Emission aller Aminmoleküle. Das Ergebnis spricht für einen zweistufigen Aminabbau im Verhältnis 2:1. Dies ist auf der Grundlage der diskutierten schwachen Wechselwirkungen zwischen den Aminmolekülen und den S-Atomen des Anions sowie dem Kristallwassermolekül erklärbar. Zwei der drei an das zentrale Mangan-Atom gebundenen Diaminmoleküle bilden über N(1) bis N(4) nur direkte $\text{NH}\cdots\text{S}$ -Wasserstoffbrücken aus, werden jedoch nicht durch das Kristallwassermolekül beeinflusst. Das dritte Diaminmolekül bildet zwar weniger $\text{NH}\cdots\text{S}$ -Brücken aus, ist aber über N(5) und N(6) mit H-Brücken an das Kristallwasser gebunden. Nach der Entfernung des Kristallwassers im ersten Abbauschritt fehlt der elektronenziehende Einfluß des Sauerstoffs, die Bindung von N(5) und N(6) an das Zentralatom wird "fester". Die beiden anderen Diamine sind auch nach der Wasserentfernung dem elektronenziehenden Einfluß der endständigen Schwefelatome ausgesetzt und damit etwas schwächer an das Zentralatom gebunden. Ihre Bindungen können bereits bei niedrigeren Temperaturen gelöst

werden. Es ist also zu vermuten, daß zunächst die beiden Diaminmoleküle mit N(1) bis N(4) abgebaut werden, etwas später das dritte Diamin mit N(5) und N(6).

In dem vierten Abbauschritt bei $T_{\text{onset}} \approx 240^\circ\text{C}$ ($T_p \approx 260^\circ\text{C}$) wird ein weiterer Massenverlust von $-\Delta m \approx 5\%$ beobachtet. Vermutlich wird das Anion unter Bildung einer flüchtigen Verbindung wie H_2S abgebaut (theoretischer Massenverlust $-\Delta m = 5.1\%$). Das Ergebnis wird durch eine EDX-Analyse unterstützt. Das Abbauprodukt hat eine Zusammensetzung von $\text{Mn}:\text{Sb}:\text{S} \approx 2:4:6$ und ist damit um den erwarteten Anteil schwefelärmer als die Ausgangsverbindung $[\text{Mn}(\text{pn})_3]_2\text{Sb}_4\text{S}_8 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ($\text{Mn}:\text{Sb}:\text{S} = 2:4:8$). Die Vermutung wird auch durch eine C,H,N,S-Analyse unterstützt, welche eine Verringerung des Schwefelanteils gegenüber der Ausgangsverbindung bestätigt. Das Abbauprodukt enthält einen S-Anteil von 25.4 %. Nach Emission der Amin- und Wassermoleküle würde der S-Anteil der Verbindung ohne Emission schwefelhaltiger Bestandteile 30.1 % betragen, nach Emission von zwei H_2S -Molekülen resultiert ein S-Gehalt von 24.6 %.

Im Diffraktogramm des graubraunen Zersetzungsproduktes werden neben Reflexen von *syn*-MnS (JCPDS-Nr. [6-518]) Reflexe einer unbekannt Substanz beobachtet.

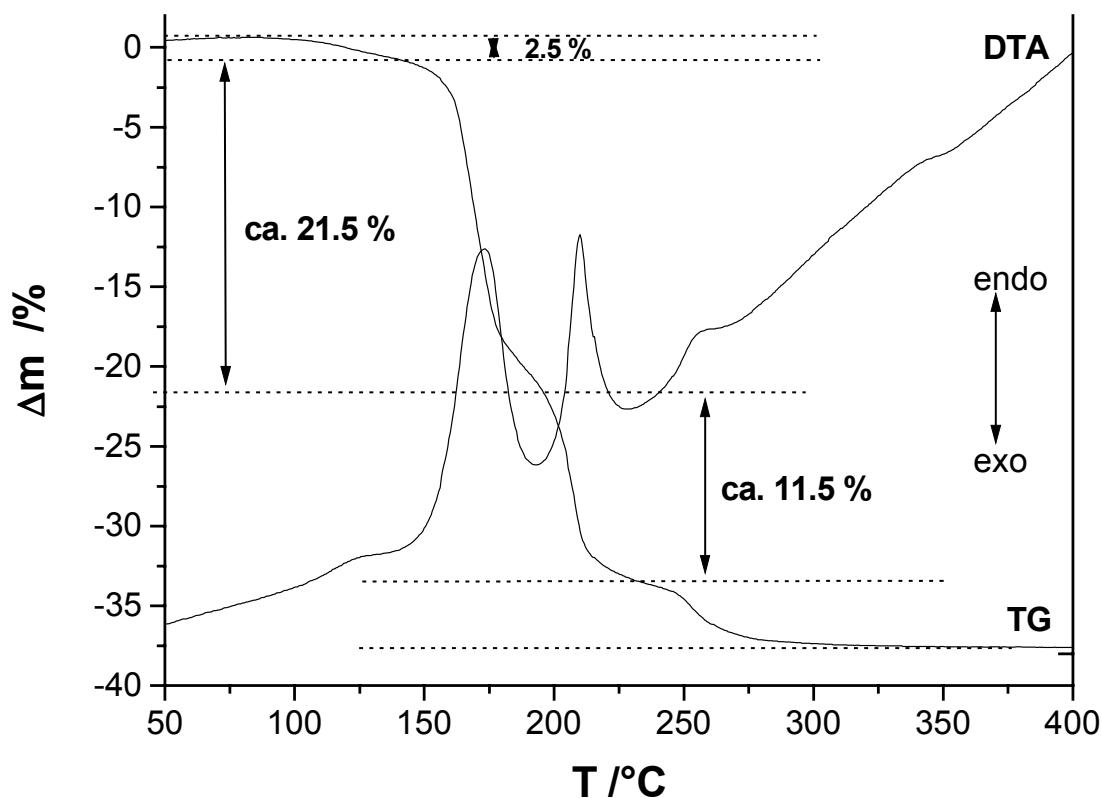


Abb. 4.58: DTA/TG-Kurven $[\text{Mn}(\text{pn})_3]_2\text{Sb}_4\text{S}_8 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. Die Zahlen geben den Massenverlust der Abbaustufen an.

5. Zusammenfassung und Ausblick

Zusammenfassung

Das Ziel der Arbeit war Erkenntnisse über den Ablauf solvothormaler Reaktionen, besonders über zugrundeliegende Reaktionsmechanismen und Kinetiken zu gewinnen. Dazu wurde die Kristallisation bekannter Verbindungen mit energieaufgelöster *In-situ*-Röntgendiffraktometrie untersucht. Die Reaktion der Elemente Mangan, Antimon und Schwefel in einer wäßrigen Amin-Lösung zu der Schichtverbindung $\text{Mn}_2\text{Sb}_2\text{S}_5(\text{L})$ wurde untersucht, L bezeichnet die als bidentate Liganden eingesetzten Amine 1,3-Diaminopropan (DAP), *N*-Methyl-1,3-Diaminopropan (MDAP) und Diethylentriamin (DIEN). Das Thioantimonat-Netzwerk der Verbindungen enthält Mangan-Atome, deren Koordinationssphären trotz eines deutlichen Überschusses an Aminmolekülen unerwartet aufgebaut sind: Es werden MnS_6^- - und MnS_4N_2 -Oktaeder gebildet. Mit Hilfe von Synchrotronstrahlung konnte die Bildung der kristallinen Phasen während der Reaktion mit einer Zeitauflösung von 120 Sekunden pro Spektrum verfolgt werden, ohne die Reaktion unterbrechen zu müssen. Ohne Isolation der Produkte und nachfolgende Aufarbeitung konnten Informationen über Ablaufdetails der Reaktion gewonnen werden.

Die Aufnahme von energiedispersiven Spektren erfolgte mit einem Detektorwinkel von 1.8 bis 2.0° , so daß ein Energiebereich von 13 bis 65 keV entsprechend d -Werten von 13 bis 2.8 \AA erfaßt werden konnte. Die ebenfalls erfasste K_α -Fluoreszenzlinie von Antimon diente als „interner Standard“ zur Normierung der Reflexintensitäten. Unter ständigem Rühren betrug die Reaktionsdauer einige Stunden und wurde zeitaufgelöst in Intervallen von zwei und fünf Minuten bis zur Vollständigkeit verfolgt.

Mit Hilfe der *In-situ*-EDXRD-Technik konnte zunächst für jedes der drei Systeme geklärt werden, ob während der Reaktion kristalline Precursoren oder Intermediate auftreten. Dann konnte durch einen Vergleich der Wachstumskurven verschiedener Produktreflexe überprüft werden, ob ein richtungsisotropes Kristallwachstum vorliegt. Da sich für alle drei Systeme ein in alle Raumrichtungen isotropes Kristallwachstum ergab, genügte für eine quantitative Auswertung des Kristallwachstums die Auswertung des intensivsten Reflexes. In Abhängigkeit von der Reaktionstemperatur

wurden Wachstumskurven aufgenommen und in Form des Reaktionsfortschritts α gegen die Reaktionszeit t aufgetragen. Durch quantitative Auswertung der Wachstumskurven konnten Rückschlüsse auf die Reaktionsmechanismen und die Kinetik der Reaktionen gezogen werden. Dazu wurden die experimentellen Kurven mit den Kurven theoretischer Modelle verglichen. Die für den Vergleich ermittelten Größen waren die Geschwindigkeitskonstante k und der Reaktionsexponent m , welche sich durch die lange bekannten Gleichungen von Avrami, Eroféev, Sharp und Hancock aus den erhaltenen Kurven bestimmen ließen, sowie die Induktionszeit t_0 und die Halbwertszeit $t_{0.5}$ für den Reaktionsfortschritt $\alpha = 0.5$. Das Kristallwachstum aller drei untersuchten Systeme erfolgt deutlich temperaturabhängig, durch Vergleich der Ergebnisse wurde der Einfluß des Reaktionsparameters Temperatur auf den Reaktionsablauf sowie auf die Reaktionsmechanismen und Kinetiken untersucht.

Die Kenntnis der Einzelergebnisse sollte einen Vergleich der drei Systeme ermöglichen, welche sich nur durch das organische „Templat“ unterscheiden. Eine Abwägung der Stabilitäten ist gerade deshalb interessant, da sich unter solvothermalen Bedingungen oft Verbindungen bilden, die bei höheren Temperaturen nicht dargestellt werden können. Um weitere Informationen für die vergleichende Betrachtung zu gewinnen, wurden Konkurrenz- und Auflösungsexperimente unter *In-situ*-Bedingungen durchgeführt. In den Konkurrenzreaktionen wurden jeweils zwei unterschiedliche Amine in gleichen Anteilen eingesetzt und die Produktbildung zeitaufgelöst verfolgt. In den Auflösungsreaktionen wurde zu einer Reaktionsmischung nach Beendigung der Reaktion ein zweites Amin gegeben und das kristalline Produkt einer weiteren *In-situ*-Beobachtung unterzogen, um eventuelle Änderungen zu detektieren.

Das System Mn/Sb/S/DAP wurde im Temperaturfenster zwischen 95 und 130°C mit einer Zeitauflösung von 300 Sekunden untersucht. Es konnte ein Precursor und ein Intermediat als kristalline Zwischenstufe detektiert werden. Der Precursor enthält Mn, S und DAP und konnte auch *Ex-situ* ohne Antimon nachpräpariert werden. EDX- und C,H,N,S-Elementaranalysen ließen auf eine Mn:S:DAP-Zusammensetzung von 2:5:2 schließen und führten zu der Vermutung, daß im Precursor bereits die Mn_2S_5 -Teilstruktur der Zielverbindung vororganisiert ist. Der kristalline Precursor könnte die Formel $H_4[Mn_2S_5(DAP)_2]$ haben. Eine Strukturaufklärung war jedoch nicht möglich, da das kristalline Produkt durch mindestens zwei weitere Phasen verunreinigt war und das Pulverdiffraktogramm daher nicht indiziert werden konnte. Bei Anwesenheit

von Sb hat der Precursor nur eine Lebensdauer von etwa 15 Minuten und eine nachträgliche Zugabe von Sb zu dem Precursor führte zur Produktbildung. Deshalb kann angenommen werden, daß der im ersten Schritt aus Mn und $[S_x]^{n-}$ gebildete Precursor durch eine gelöste $[Sb_xS_y]^{n-}$ Spezies angegriffen wird. Bei Temperaturen bis 105 °C tritt bereits wenige Minuten nach Reaktionsbeginn ein Intermediat auf, welches auch Sb enthält. Die charakteristischen Reflexe wurden bei $d = 9.08, 8.46, 7.49$ und 4.3 \AA beobachtet. Die Intensitäten der Intermediatreflexe nehmen simultan mit dem Wachstum der Produktreflexe ab. Vermutlich erfolgt die Produktkristallisation zeitnah nach Umwandlung des Intermediates in eine amorphe oder gelöste Form. Dazu ist nur die Umwandlung einer geringen Menge notwendig, da die Summe der α -Werte von Intermediat und Produkt immer in der Größenordnung von 1 liegt. Es kann nicht ausgeschlossen werden, daß das Intermediat auch bei höheren Temperaturen eine Rolle spielt. Aufgrund sehr kurzer Lebensdauer oder sehr kleiner Kristallitgröße könnte es der Detektion entgangen sein.

Aus den kinetischen Größen m , k , t_0 und $t_{0.5}$ konnte eine Zuordnung der Wachstumskurven zu theoretischen Modellen der Festkörperchemie erfolgen. Durch Sharp-Hancock-Plots konnte belegt werden, daß bis zu einer Reaktionstemperatur von 120 °C ein einheitlicher Mechanismus über den gesamten Reaktionsbereich vorliegt. Die kinetischen Größen lassen einen phasengrenzkontrollierten Mechanismus vermuten, dazu paßt der nicht sigmoidale Verlauf der Wachstumskurven. Bei einer höheren Reaktionstemperatur findet nach einem Reaktionsfortschritt von $\alpha = 0.8$ ein Mechanismuswechsel statt, es wird eine Diffusionskontrolle beobachtet. Alle kinetischen Größen sind stark temperaturabhängig: während die Induktions- und Halbwertszeiten mit steigender Temperatur abnehmen, nimmt die Geschwindigkeitskonstante zu.

Im System Mn/Sb/S/MDAP lag das untersuchte Temperaturfenster zwischen 85 und 120 °C, aufgrund höherer Reaktionsgeschwindigkeiten wurde die Zeitauflösung auf 120 Sekunden verkürzt. Die Bildung von $Mn_2Sb_2S_5$ (MDAP) verläuft nicht über kristalline Zwischenstufen, ein Precursor aus Mn, S und MDAP läßt sich nicht synthetisieren. Die experimentellen Kurven des Reaktionsfortschritts belegen kürzere Induktionszeiten und höhere Geschwindigkeitskonstanten als für das Kristallwachstum von $Mn_2Sb_2S_5$ (DAP). Bereits bei 105°C wird ab $\alpha = 0.8$ ein Mechanismuswechsel beobachtet. Bis $\alpha = 0.8$ deutet der Vergleich mit den theoretischen Modellen auf einen Keimbildungsmechanismus hin, oberhalb von

$\alpha = 0.8$ dominiert die Diffusion. Zu den Nukleationsmodellen paßt auch der sigmoidale Verlauf der Wachstumskurven.

Für das System Mn/Sb/DIEN wurden wieder andere Ergebnisse erhalten. Die Reaktion verläuft über drei kristalline Zwischenstufen. Zunächst tritt analog zum DAP-System ein Precursor auf. Er enthält kein Sb und konnte auch *Ex-situ* synthetisiert werden, der intensivste Reflex liegt bei $d = 6.49 \text{ \AA}$. Dem Precursor folgt ein antimonhaltiges Intermediat I, welches nur eine kurze Lebensdauer besitzt und ebenfalls *Ex-situ* erhalten werden konnte. Es ist geringfügig antimonärmer als das Zielprodukt, eine EDX-Analyse ergab ein Mn:Sb-Verhältnis von ca. 3:2. Eine phasenreine Darstellung von Precursor und Intermediat I ist bislang nicht gelungen. Kurz nach dem Intermediat I treten Reflexe eines Intermediates II auf, das die längste Lebensdauer aller Zwischenstufen besitzt. Eine Isolation ist nicht gelungen, die Aufarbeitung führte zu Intermediat I. Das Wachstum der Produktreflexe erfolgt deutlich später als in dem DAP- und MDAP-System. Durch die „katalytische“ Zugabe eines zweiten Amins konnte es ohne Änderung des Ablaufs über die drei kristallinen Zwischenstufen so weit beschleunigt werden, daß es mit *In-situ*-EDXRD-Technik beobachtet werden konnte. Dazu wurde der wäßrigen DIEN-Lösung ein DAP-Anteil beigemischt, der nachweislich nicht direkt an der Reaktion teilnahm. Das Temperaturfenster lag zwischen 110 und 170°C, die Zeitauflösung für die Aufnahme der Diffraktogramme betrug 120 Sekunden. Die Induktionszeiten sind gegenüber dem DAP- und MDAP-System deutlich länger, die Geschwindigkeitskonstanten des Kristallwachstums jedoch deutlich höher. Aufgrund der hohen Anfangsgeschwindigkeit des Kristallwachstums sind Rückschlüsse auf den Reaktionsmechanismus nur eingeschränkt möglich. Der Vergleich mit den theoretischen Modellen sowie der nicht sigmoidale Wachstumsverlauf könnte auf einen diffusionskontrollierten Mechanismus hindeuten. In Abb. 5.1 sind typische EDXRD-Spektren der drei Systeme und der Reaktionsfortschritt α bei verschiedenen Reaktionstemperaturen in Abhängigkeit von der Reaktionszeit dargestellt. Obwohl die drei Netzwerke sehr ähnlich aufgebaut sind, weisen die Reaktionspfade deutliche Unterschiede auf. Besonders auffällig ist die unterschiedliche Anzahl an beobachteten kristallinen Zwischenstufen.

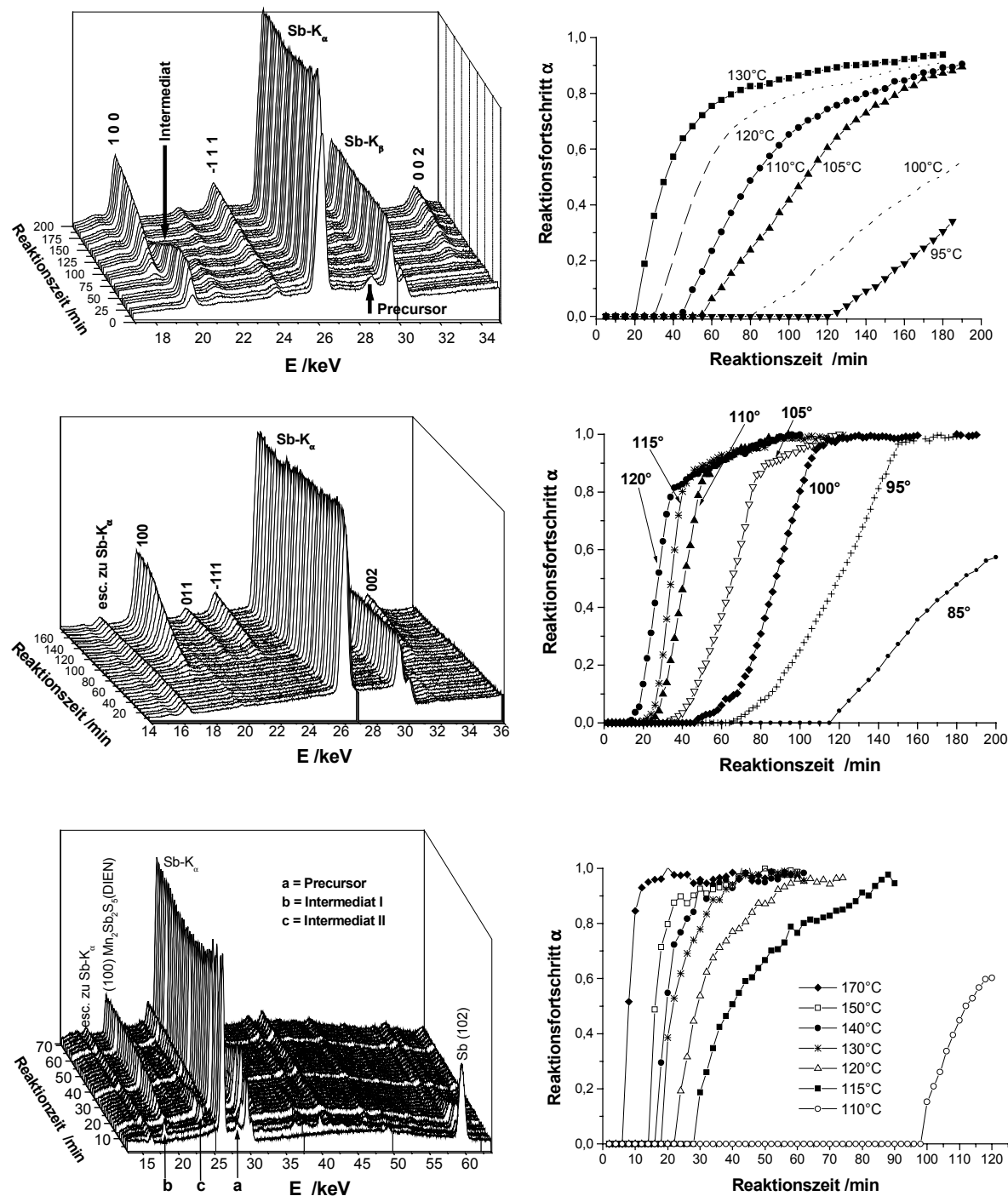


Abb. 5.1: links sind EDXRD-Spektren in Abhängigkeit von der Reaktionszeit, rechts ist der Reaktionsfortschritt α bei verschiedenen Reaktionstemperaturen dargestellt.

Oben: Bildung von Mn₂Sb₂S₅(DAP), Mitte: Mn₂Sb₂S₅(MDAP), Unten: Mn₂Sb₂S₅(DIEN).

Wie bereits ausgeführt, folgen die Wachstumskinetiken für DAP, MDAP und DIEN jeweils einem eigenen Mechanismus. Bei dem DAP-Produkt, welches erst nach einem Precursor und kristallinen Intermediat gebildet wird, herrscht zuerst die Phasengrenzkontrolle (Mechanismen R2/R3) vor, bei höheren Temperaturen und

längeren Reaktionszeiten überwiegt die Diffusionskontrolle. Diese Beobachtungen könnten folgendermaßen interpretiert werden. Das kristalline Intermediat wird durch eine in Lösung befindliche Spezies angegriffen und dann in das Endprodukt umgewandelt. Dabei ist der für die Geschwindigkeit bestimmende Schritt die Reaktion an der Phasengrenze. Bei höheren Temperaturen und längeren Reaktionszeiten ist diese Reaktion an der Phasengrenze nicht mehr so entscheidend, sondern die Nachlieferung von Material durch die Lösung, d.h. die Diffusion der notwendigen Spezies bestimmt die Kinetik. Bei der Reaktion mit MDAP werden weder ein Precursor noch kristalline Intermediate beobachtet. Das bedeutet, daß die Geschwindigkeit überwiegend durch die Keimbildung bestimmt wird. Auch bei diesem System ändert sich der Mechanismus bei höheren Temperaturen und längeren Reaktionszeiten. Vermutlich dominieren in diesem Stadium die Diffusion und/oder Phasengrenzkontrolle. Bei sehr niedrigen Temperaturen (85°C) scheint eine Reaktion erster Ordnung (F1) entscheidend zu sein. Die Situation stellt sich bei der Verwendung von DIEN nochmals anders dar. Nach Auftreten eines kristallinen Precursors und von zwei kristallinen Intermediaten setzt die Kristallisation des Produktes ein. Da erst diese drei Schritte durchlaufen werden müssen, ist die Induktionszeit lang. Sobald die Kristallisation des Produktes eingesetzt hat, ist diese rasant schnell und nur noch die Diffusion bestimmt die Kinetik. Mit der sehr schnellen Kristallisation geht eine große Geschwindigkeitskonstante einher. Allerdings muß nochmals darauf hingewiesen werden, daß die hier präsentierte Auswertung keine parallel und/oder konsekutiv ablaufenden Reaktionen berücksichtigt. Eine solche Auswertung ist nicht trivial, die Ergebnisse würden die für die drei Systeme präsentierten Unterschiede nicht außer Kraft setzen.

Weiterhin gibt es sehr deutliche Unterschiede in der Stabilität der drei Phasen. Werden zwei Amine in Konkurrenz eingesetzt, wird immer nur ein Produkt gebildet in der Stabilitätsreihenfolge DIEN>MDAP>DAP. Selbst bei einem dreifachen Überschuß des zweiten Amins wurde in keinem Fall Mischkristallbildung oder zwei Produktphasen beobachtet. Auch das Auftreten der jeweiligen kristallinen Zwischenstufen belegt, daß jeweils nur ein einziger Reaktionspfad vorliegt. Durch die Zugabe eines zweiten Amins zu einem fertigen kristallinen Produkt wurden weitere Informationen über die Stabilitäten der einzelnen Phasen gewonnen. Ein fertiges DIEN-Produkt konnte in keinem Fall durch DAP oder MDAP aufgelöst oder umgewandelt werden. Umgekehrt wurde fertiges DAP- und MDAP-Produkt durch

DIEN zum DIEN-Produkt umgewandelt. Die Umwandlungsgeschwindigkeit war temperaturabhängig, dabei waren die Abnahme der Intensitäten der DAP- und MDAP-Reflexe und die Zunahme der Intensitäten der DIEN-Reflexe hoch korreliert. Da die Summe der α -Werte während der Umwandlung immer nahe 1 lag, muß nur ein sehr kleiner Anteil aufgelöst werden, um die Umwandlung voranzutreiben. Der Stabilitätsunterschied der DIEN-Phase zu den beiden anderen ist deutlich größer als zwischen MDAP und DAP, da eine Umwandlung der DAP-Phase in das MDAP-Produkt nicht erfolgte. Aus diesen Experimenten kann eine *thermodynamische* Stabilitätsreihe $\text{Mn}_2\text{Sb}_2\text{S}_5(\text{DIEN}) > \text{Mn}_2\text{Sb}_2\text{S}_5(\text{MDAP}) > \text{Mn}_2\text{Sb}_2\text{S}_5(\text{DAP})$ postuliert werden. Aufgrund der längeren Induktionszeiten für die Bildung der DIEN-Verbindung kann jedoch eine *kinetische* Benachteiligung von $\text{Mn}_2\text{Sb}_2\text{S}_5(\text{DIEN})$ angenommen werden. Das Energieprofil liegt zunächst niedrig, die kristallinen Zwischenstufen bilden sich sehr schnell. Vor der endgültigen Produktbildung muß jedoch eine hohe Energiebarriere postuliert werden. Nach erfolgter Induktion wächst das Produkt mit hoher Geschwindigkeit. Die Energiebarriere kann durch „katalytische“ Wirkung eines zweiten Amins herabgesetzt werden.

Durch den Einsatz der *In-situ*-EDXRD-Methode konnten wichtige Erkenntnisse zum Reaktionsablauf gewonnen werden. Die Resultate belegen aber auch die Komplexität der Reaktionen und den Einfluß der einzelnen Reaktionsparameter, die stark voneinander abhängen. Wesentlich sind bereits die Anfangsbedingungen in der Reaktionsmischung. Die Edukte müssen in eine genau definierte reaktive Form überführt werden. Jede Abweichung des Schwefelanteils von der Stöchiometrie verlangsamt die Reaktion, jede Änderung der Aminkonzentration ändert den pH-Wert. Bereits die zusätzliche Methylgruppe im MDAP hat einen grundlegend anderen Reaktionsablauf zur Folge, ein Mn-Precursor wird in MDAP-Lösung nicht gebildet. Umso erstaunlicher ist es, daß am Ende ein Produkt mit ähnlichem Thioantimonatnetzwerk gebildet wird. Entgegen allen Erwartungen konnte ein nur wenig strukturdirigierender, aber deutlich „mechanismusdirigierender“ Effekt der organischen „Template“ beobachtet werden.

Die erzielten Ergebnisse geben wenig Anlaß zur Hoffnung auf gezielte Synthesen. Während die Organik klare Zusammenhänge zwischen Funktion und Wirkung ausnutzen kann, bleibt in der Anorganischen Synthese die Methode des „trial and error“ dominierend. Für ein einzelnes System können die Zusammenhänge aber durchaus ermittelt werden. Durch die Kenntnis der Details kann die Reaktion gezielt

gesteuert werden, durch die Einstellung einzelner Parameter genauso wie zum Beispiel durch den Einsatz erkannter Precursoren als Edukt zur Steuerung der Reaktion.

Im zweiten Teil der Arbeit konnten auf solvothermale Weg sechs neue Thioantimonat-Verbindungen mit organischen „Templaten“ synthetisiert werden. Im Mittelpunkt standen dabei zwei Isomere des Diaminocyclohexans (chxn), das *trans*-1,2-chxn und das *trans*-1,4-chxn. Die Reaktion mit Antimon und Schwefel führte zur Bildung von Verbindungen mit einem neuartigen Thioantimonat(III)-Netzwerk (Abb. 5.2).

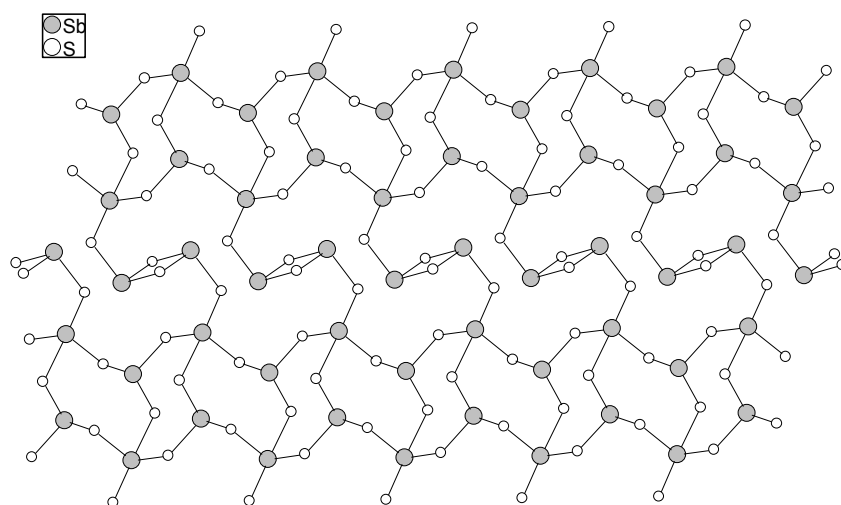


Abb. 5.2: Ausschnitt aus dem $\infty[\text{Sb}_3\text{S}_5]^{2-}$ -Netzwerk von $(\textit{trans}\text{-}1,4\text{-chxn})\text{Sb}_3\text{S}_5$.

Ein zweidimensionales $\infty[\text{Sb}_3\text{S}_5]^{2-}$ -Netz wird aus zwei kristallographisch unabhängigen SbS_3 - und einer SbS_4 -Einheit aufgebaut. Die primären Baueinheiten sind zu Sb_2S_2 -, Sb_4S_4 - und $\text{Sb}_{10}\text{S}_{10}$ -Ringen verknüpft, durch sekundäre Sb-S-Bindungen und Einbeziehung des einsamen Elektronenpaares wird die Koordination aller Sb-Atome zu $\Psi\text{-SbS}_5$ -Oktaedern erweitert. Zwischen den anionischen Schichten befinden sich zum Ladungsausgleich Pseudoschichten aus protonierten Aminmolekülen, die durch Wasserstoffbrückenbindungen untereinander verbunden sind. In $(\textit{trans}\text{-}1,4\text{-chxn})\text{Sb}_3\text{S}_5$ werden zueinander parallele lineare Ketten ausgebildet, die parallelen NH_2 - und NH_3^+ -Gruppen bilden intermolekulare starke H-Brücken aus (Abb. 5.3 links). In $(\textit{trans}\text{-}1,2\text{-chxn})\text{Sb}_3\text{S}_5 \cdot \text{H}_2\text{O}$ sind jeweils zwei Aminmoleküle durch zwei Kristallwassermoleküle über H-Brücken verbunden. Eine weitere H-Brücke des H_2O -Moleküls zu einem dritten Aminmolekül bewirkt die Vernetzung der Kationen zu Doppelketten (Abb. 5.3 rechts).

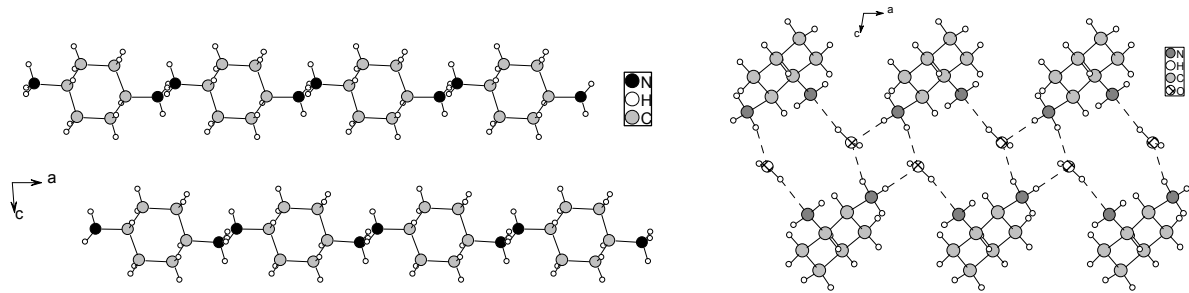


Abb. 5.3: Kationenketten in $(trans-1,4-chxn)Sb_3S_5$ (links) und $(trans-1,2-chxn)Sb_3S_5$ (rechts).

Das $(trans-1,4-chxn)$ -Molekül besitzt eine besonders ausgeprägte strukturdirigierende Wirkung. Das Sb_3S_5 -Netzwerk wird in einem weiten Temperatur- und Konzentrationsbereich gebildet. Die Anwesenheit von Übergangsmetallen hat ebenfalls keinen Einfluß auf das Ergebnis, eine Integration in die Thioantimonat-Struktur gelang nicht. Das $(trans-1,2-chxn)$ -Molekül ist durch die etwas labilere Konstruktion des „Templats“ weniger stark strukturdirigierend. Die Synthese der Zielverbindung erfordert eine genaue Einhaltung der Reaktionsbedingungen. Die Anwesenheit von Übergangsmetallen verhindert die Ausbildung des Sb_3S_5 -Netzwerkes, stattdessen werden Thioantimonat(V)-Verbindungen aus isolierten Kationen und Anionen gebildet. Die drei neuen Verbindungen **$[Ni(chxn)_3]_3(SbS_4)_2 \cdot 4H_2O$** , **$[Co(chxn)_3]_3(SbS_4)_2 \cdot 4H_2O$** und **$[Mn(chxn)_3]_2[Mn(chxn)_2(SbS_4)_2] \cdot 6H_2O$** konnten synthetisiert werden. In der Nickel- oder Cobalt-Verbindung sind die Metallkationen oktaedrisch von Aminmolekülen umgeben. Isolierte tetraedrisch aufgebaute SbS_4 -Anionen sorgen für Ladungsneutralität. Über ein System von Wasserstoffbrückenbindungen unter Einbeziehung der Wassermoleküle wird die Struktur aus kettenartigen Stapeln, welche in Richtung der c-Achse verlaufen, gebildet (Abb. 5.4).

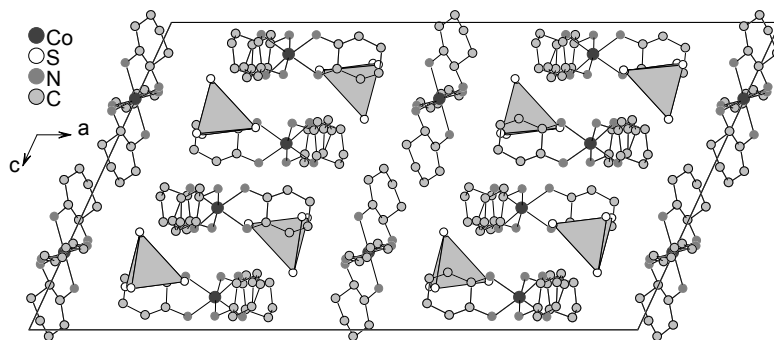


Abb. 5.4: Struktur von $[Co(chxn)_3]_3(SbS_4)_2 \cdot 4H_2O$, Blick entlang der b-Achse. Darstellung ohne Splitlagen, H-Atome und Wassermoleküle. Die Elementarzelle ist eingezeichnet.

Die Verwendung von Mangan führt zur Bildung einer ähnlichen Verbindung. Jedoch tritt Mn^{2+} als Zentralion sowohl des Kations als auch des Anions auf. Im Anion (Abb. 5.5 links) sind zwei SbS_4 -Tetraeder monodentat an ein Manganion gebunden, das seine Koordinationssphäre durch zwei bidentate Amin-Moleküle vervollständigt. Dieser Aufbau ist sehr ungewöhnlich und ist das erste Beispiel für eine Thioantimonat(V)-Verbindung, in der die SbS_4 -Tetraeder nicht isoliert vorliegen. Zudem stellt sie ein weiteres Beispiel für die „Anomalie“ des Mangans dar, denn erwartungsgemäß sollte es analog zu den anderen Übergangsmetallen ausschließlich in MnN_6 -Koordination auftreten. Das Kation der Verbindung (Abb. 5.5 rechts) wird analog zu den Ni-/Co-Verbindungen von einem durch drei Amin-Moleküle oktaedrisch umgebenen Mn^{2+} gebildet, die Anionen und Kationen werden durch Kristallwassermoleküle und H-Brücken zusammengehalten.

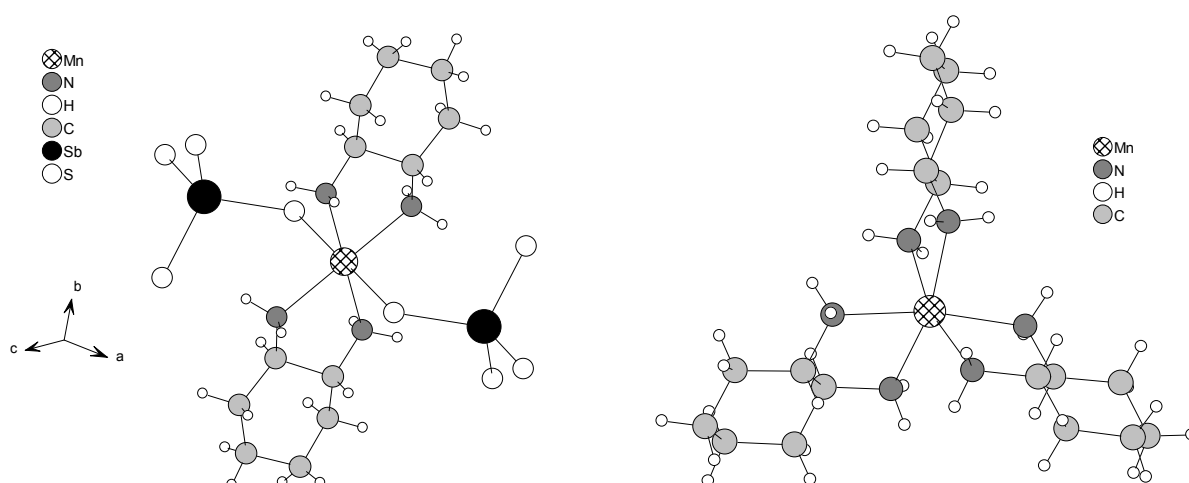


Abb. 5.5: Anion (links) und Kation (rechts) in $[\text{Mn}(\text{chxn})_3]_2[\text{Mn}(\text{chxn})_2(\text{SbS}_4)_2] \cdot 6\text{H}_2\text{O}$.

Weiterhin gelang bei Verwendung von 1,2-Diaminopropan die Darstellung der neuen Verbindung $[\text{Mn}(\text{pn})_3]_2\text{Sb}_4\text{S}_8 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. Sie ist eines der seltenen Beispiele für Thioantimonat(III)-Verbindungen mit isoliertem Thioantimonat(III)-Anion. Zwei kristallographisch unabhängige Sb-Atome liegen als SbS_3 -Pyramiden vor, die durch Eckenverknüpfung einen Sb_4S_4 -Achterring ausbilden, welcher durch vier endständige S-Atome zum $[\text{Sb}_4\text{S}_8]^{4-}$ -Anion komplettiert wird. Das Gegenion bildet ein oktaedrisch von drei bidentaten Aminmolekülen umgebenes Mn^{2+} -Kation, der Zusammenhalt zwischen Kationen und Anionen erfolgt durch Kristallwasser und H-Brücken.

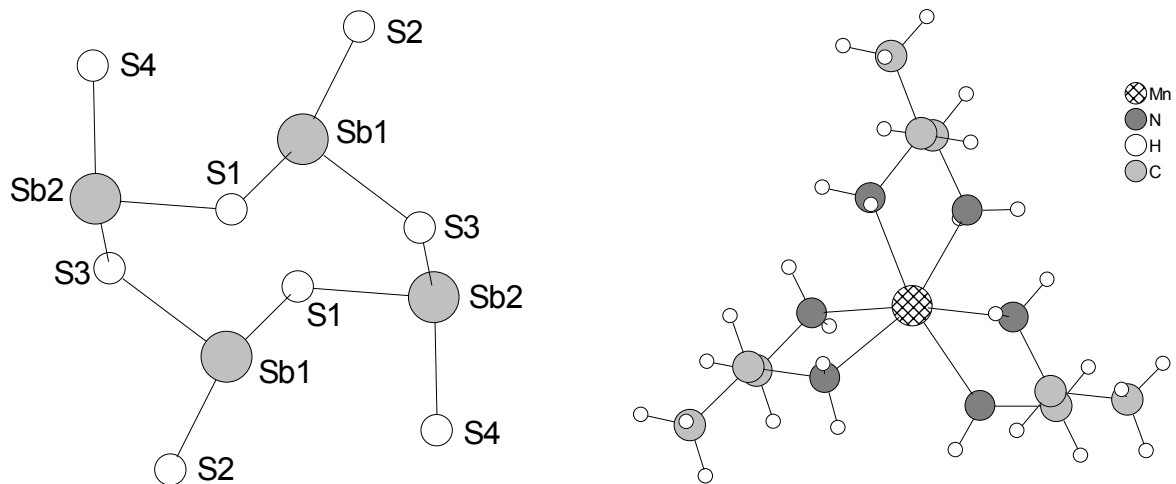


Abb. 5.5: Anion (links) und Kation (rechts) in Verbindung $[\text{Mn}(\text{pn})_3]_2\text{Sb}_4\text{S}_8 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$.

Alle Verbindungen wurden mit DTA/TG-Experimenten sowie spektroskopisch charakterisiert. Die Resonanzen der Sb-S-Bindungen können im Raman-Spektrum im Bereich zwischen 300 und 400 cm^{-1} beobachtet werden. Die Ausbildung sekundärer Sb-S-Bindungen bewirkt eine Verschiebung der Resonanzen gegenüber isolierten SbS_x -Polyedern zu kleineren Wellenzahlen. Die thermische Zersetzung verläuft bei allen Verbindungen komplex, als Hauptprodukt wird neben binären Metallsulfiden in der Regel Sb_2S_3 erhalten. Aus der Verbindung (*trans*-1,2-chxn) Sb_3S_5 kann das Kristallwasser teilweise reversibel entfernt werden. Durch Aufheizen kann die Verbindung unter Verkleinerung des Schichtabstandes entwässert werden, die Thioantimonatstruktur bleibt erhalten. Durch Aufnahme von Luftfeuchtigkeit wird der alte Schichtabstand wieder erreicht, aber bei veränderten Reflexprofilen.

Ausblick

Die Ergebnisse belegen die hervorragende Eignung der *In-situ*-EDXRD-Methode zur Aufklärung von Reaktionsmechanismen und Kristallisationskinetiken solvothermaler Reaktionen. Die teilweise sehr überraschenden Ergebnisse belegen, daß wesentliche Teile des Reaktionsablaufs noch wenig verstanden sind. Der Nachteil der Beugungsmethode ist, daß nur kristalline Phasen erfaßt werden können. Für ein besseres Verständnis müssen auch Vorgänge in der Lösung, speziell die

Nahordnungen der Metalle zu jedem Zeitpunkt der Reaktion, erfaßt werden. Daher ist es unumgänglich, weitere Methoden einzusetzen. Als gute Ergänzung bietet sich die Kantenspektroskopie (EXAFS) an, mit der die Struktur der gelösten Spezies aufgeklärt werden könnte. Die Kombination aus EDXRD und EXAFS sollte zu aussagekräftigen Ergebnissen führen.

Die Erkenntnisse werfen neue Fragen auf und belegen, daß das Ziel einer gezielten Synthese anorganischer Strukturen durch Anwendung der gewonnenen Erkenntnisse noch sehr weit entfernt ist. Es können offensichtlich weniger allgemeingültige Regeln gewonnen werden als Erkenntnisse für ein spezielles System. Daher müssen weitere Systeme mit bekanntem Zielprodukt in analoger Weise untersucht werden. Die Ergebnisse der Untersuchungen an einer größeren Anzahl von Systemen können dazu führen, daß allgemeine Zusammenhänge erkannt werden. Für eine gezielte Steuerung der Einzelreaktion dienen die Ergebnisse der Untersuchungen aber in jedem Fall. Die Detektion von kristallinen Precursoren und Intermediaten kann zu neuen Synthesestrategien wie zum Beispiel dem Einsatz vorstrukturierter Edukte führen. Eine Aufgabe auf dem Weg zu einer gezielten Synthese wird dabei sicher die vollständige Isolierung und Charakterisierung der Zwischenstufen sein. Ebenfalls müssen weitere Einflußfaktoren des Multiparameterfelds systematisch untersucht werden. Dazu bieten sich Systeme mit vielseitigerer Produktbildung wie das System Übergangsmetall/Sb/S/Triethylentetramin an.

Die vorgestellten neuen Thioantimonat-Verbindungen belegen zwar eine gewisse strukturdirigierende Wirkung des organischen „Templats“, aber das Verständnis der Wirkung fehlt. Auf der Suche nach dreidimensionalen Netzwerken, besonders unter Integration von Übergangsmetallen, führt der Einsatz mehrzähliger Liganden noch lange nicht zum Ziel. Durch die Flexibilität der Sb(III)-Verbindungen werden einfache Zusammenhänge, wie zum Beispiel die Abhängigkeit der Porengröße in einigen Zeolithen von der Größe des Gegenions, verhindert. Der Zufall spielt aufgrund der Unübersichtlichkeit der Einflußfaktoren nach wie vor eine große Rolle bei der Suche nach dem passenden „Templat“. Nur weitere Untersuchungen und die Kombination der Methoden können Beiträge leisten, dem Ziel näherzukommen. Die Ergebnisse dieser Arbeit belegen, daß das Vorgehen durchaus Erfolgsaussichten besitzt.

6. Literatur

- [1] R.M. Barrer, *Hydrothermal Chemistry of Zeolites*, Academic Press, London **1982**.
- [2] H. Eckert, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1989**, 28, 1723.
- [3] G. Sakane, T. Shibahara, H.W. Hou, X.Q. Xin, S. Shi, *Inorg. Chem.* **1995**, 34, 4785.
- [4] J.H. Chen, P.K. Dorhout, *J. Alloys Comp.* **1977**, 249, 199.
- [5] D.W. Beck, *Zeolithe Molecular Sieves*, Krieger, Malbar, FL, **1984**.
- [6] M.E. Davies, R.F. Lobo, *Chem. Mater.* **1992**, 4, 756.
- [7] B.M. Lok, T.R. Cannon, C.A. Messina, *Zeolites* **1983**, 3, 282.
- [8] A. Rabenau, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1985**, 24, 1026.
- [9] M.T. Weller, S.E. Dann, *Solid State & Materials Science* **1998**, 137.
- [10] K.F.E. Schafhäütl, *Gelehrte Anzeigen Bayer. Akad.* **1845**, 20, 557.
- [11] H. de Sénarmont, *Ann. Chim. Phys.* **1851**, 32, 129.
- [12] H. Schäfer, *Chemische Transportreaktionen*, Verlag Chemie Weinheim **1962**.
- [13] W.S. Sheldrick, M. Wachhold, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1997**, 36, 206.
- [14] R.A. Laudise, *Chem. Eng. News* **1987**, 65, 30.
- [15] W.S. Sheldrick, J. Kaub, *Z. Naturforsch.* **1985**, 40b, 571.
- [16] W.S. Sheldrick, J. Kaub, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1986**, 535, 179.
- [17] W.S. Sheldrick, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1988**, 562, 23.
- [18] H.Y. Chen, D.M. Hiller, J.E. Hudson, C.J.A. Westenbroek, *IEEE Trans. Magn.* **1984**, 20, 24.
- [19] G.W. Morey, *The properties of glass*, Reinhold, New York **1954**.
- [20] W. Clegg, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **2000**, 3223.
- [21] HASYLAB, *Informationsbroschüre Synchrotronstrahlung*, **1990**, 6.
- [22] R.J. Francis, D. O'Hare, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1998**, 3133.
- [23] P. Barnes, *Phase Transitions* **1992**, 39, 1.
- [24] D. Hausermann, P. Barnes, *Phase Transitions* **1992**, 39, 99.
- [25] P. Barnes, S.M. Clark, D. Hausermann, E. Henderson, C.H. Fentiman, M.W. Muhamad, S. Rashid, *Phase Transitions* **1992**, 39, 117.
- [26] J. Munn, P. Barnes, D. Hausermann, S.A. Axon, J. Klinowski, *Phase Transitions* **1992**, 39, 139.
- [27] R.I. Walton, T. Loiseau, D. O'Hare, G. Férey, *Chem. Mater.* **1999**, 11, 3201.

-
- [28] R.J. Francis, S.J. Price, S. O'Brien, A.M. Fogg, D. O'Hare, T. Loiseau, G. Férey, *Chem. Commun.* **1997**, 521.
- [29] R.J. Francis, S. O'Brien, A. M. Fogg, P.S. Halasyamani, D. O'Hare, T. Loiseau, G. Férey, *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, *121*, 1002.
- [30] C.L. Cahill, Y. Ko, J.C. Hanson, K. Tan, J.B. Parise, *Chem. Mater.* **1998**, 1453.
- [31] S. O'Brien, R.J. Francis, A. Fogg, D. O'Hare, N. Okazaki, K. Koruda, *Chem. Mater.* **1999**, *11*, 1822.
- [32] P. Norby, J.C. Hanson, *Catal. Today* **1998**, *39*, 301.
- [33] A.N. Christensen, T.R. Jensen, P. Norby, J.C. Hanson, *Chem. Mater.* **1998**, *10*, 1688.
- [34] F. Rey, G. Sankar, J.M. Thomas, P.A. Barrett, D.W. Lewis, C.R.A. Catlow, S.M. Clark, G.N. Greaves, *Chem. Mater.* **1995**, *7*, 1435.
- [35] F. Rey, G. Sankar, J.M. Thomas, P.A. Barrett, D.W. Lewis, C.R.A. Catlow, S.M. Clark, G.N. Greaves, *Chem. Mater.* **1996**, *8*, 590.
- [36] A.T. Davies, G. Sankar, C.R.A. Catlow, S.M. Clark, *J. Phys. Chem.* **1997**, *101 B*, 10115.
- [37] J.S.O. Evans, S.J. Price, H.V. Wong, D. O'Hare, *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, *120*, 10837.
- [38] A.M. Fogg, D. O'Hare, *Chem. Mater.* **1999**, *11*, 1771.
- [39] R.J. Francis, S.J. Price, J.S.O. Evans, S. O'Brien, D. O'Hare, S.M. Clark, *Chem. Mater.* **1996**, *8*, 2102.
- [40] H.A. Graf, H. Schäfer, *Z. Naturforsch.* **1972**, *27b*, 735.
- [41] G. Dittmar, H. Schäfer, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1977**, *437*, 183.
- [42] G. Dittmar, H. Schäfer, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1975**, *414*, 211.
- [43] G. Dittmar, H. Schäfer, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1978**, *441*, 93.
- [44] G. Dittmar, H. Schäfer, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1978**, *441*, 98.
- [45] B. Eisenmann, H. Schäfer, *Z. Naturforsch.* **1979**, *34b*, 383.
- [46] G. Cordier, H. Schäfer, C. Schwidetzky, *Z. Naturforsch.* **1984**, *39b*, 131.
- [47] K. Volk, P. Bickert, R. Kolmer, H. Schäfer, *Z. Naturforsch.* **1979**, *34b*, 380.
- [48] G. Cordier, H. Schäfer, *Rev. Chim. Mineral.* **1981**, *18*, 218.
- [49] G. Cordier, H. Schäfer, C. Schwidetzky, *Rev. Chim. Mineral.* **1985**, *22*, 722.
- [50] R.L. Bedard, S.T. Wilson, L.D. Vail, J.M. Bennett, E.M. Flanigan, *Elsevier Science Publishers* **1989**, 375.
- [51] J.B. Parise, *Science* **1991**, *291*, 293.
- [52] X. Wang, *Dissertation*, Universität Kiel **1993**.

-
- [53] H. Ahari, A. Garcia, S. Kirkby, G.A. Ozin, D. Young, A.J. Lough, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1998**, 2023.
- [54] C.L. Cahill, B. Gugliotta, J.B. Parise, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1998**, 1715.
- [55] C.L. Bowes, G.A. Ozin, *Adv. Mater.* **1996**, 8, 13.
- [56] W.S. Sheldrick, M. Wachold, *Coord. Chem. Rev.* **1998**, 176, 211.
- [57] K.L. Geisinger, G.V. Gibbs, *Phys. Chem. Minerals* **1981**, 7, 204.
- [58] P. Bayliss, W. Nowacki, *Z. Kristallogr.* **1972**, 135, 308.
- [59] W. Dörrscheidt, H. Schäfer, *Z. Naturforsch.* **1981**, 36b, 410.
- [60] U. Simon, F. Schüth, S. Schunk, F. Liebau, *Angew. Chem. Ed.Engl.* **1997**, 36, 1121.
- [61] W. Bensch, C. Näther, R. Stähler, *Chem. Commun.* **2001**, 477.
- [62] H.-O. Stephan, M.G. Kanatzidis, *Inorg. Chem.* **1997**, 36, 6050.
- [63] M. Schur, A. Gruhl, C. Näther, I. Jess, W. Bensch, *Z. Naturforsch.* **1999**, 54b, 1524.
- [64] H.A. Graf, H. Schäfer, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1975**, 414, 211.
- [65] A.S. Kanishcheva, V.G. Kuznetsov, V.B. Lazarev, T.G. Tarsova, *Zhurnal Strukturnoi Khimii* **1977**, 18, 1069.
- [66] N. Rey, J.C. Jumas, J. Olivier-Fourcade, E. Philippot, *Acta Cryst.* **1983**, C39, 971.
- [67] G. Cordier, C. Schwidetzky, H. Schäfer, *J. Solid State Chem.* **1984**, 54, 84.
- [68] J.B. Parise, Y. Ko, *Chem. Mater.* **1992**, 4, 1446.
- [69] H. Rijnberk, C. Näther, W. Bensch, *Monatsh. Chem.* **2000**, 131, 721.
- [70] K. Tan, Y. Ko, J.B. Parise, *Acta Cryst.* **1994**, C50, 1439.
- [71] W.S. Sheldrick, H.-J. Häusler, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1988**, 557, 105.
- [72] K. Volk, H. Schäfer, *Z. Naturforsch.* **1979**, 34b, 172.
- [73] W. Bensch, M. Schur, *Z. Naturforsch.*, **1997**, 52b, 405.
- [74] K. Tan, Y. Ko, J.B. Parise, J.-H. Park, A. Darovsky, *Chem. Mater.* **1996**, 8, 2510.
- [75] R. Stähler, C. Näther, W. Bensch, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2001**, 7, 1835.
- [76] R. Stähler, W. Bensch, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2001**, 7, 3073.
- [77] L. Engelke, C. Näther, W. Bensch, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2002**, submitted.
- [78] A.V. Powell, S. Boissière, A. Chippindale, *Chem. Mater.* **2000**, 12, 182.
- [79] R. Stähler, W. Bensch, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, im Druck 23.05.2002.
- [80] A. Pfitzner, D. Kurowski, *Z. Kristallogr.* **2000**, 215, 373.
- [81] W. Bensch, M. Schur, *Eur. J. Solid. State Inorg. Chem.* **1996**, 33, 1149.
- [82] R. Stähler, *Diplomarbeit*, Universität Kiel **2000**.
- [83] M. Schur, W. Bensch, *Z. Naturforsch.* **2002**, 57b, 1.

-
- [84] X. Wang, *Eur. J. Inorg. Chem.* **1995**, 32, 303.
- [85] K. Volk, H. Schäfer, *Z. Naturforsch.* **1979**, 34b, 1637.
- [86] X. Wang, F. Liebau, *J. Solid State Chem.* **1994**, 111, 385.
- [87] F. Grotelüschen, *HASYLAB*, Hamburg **2000**, 12.
- [88] HASYLAB at DESY, *Experimental Stations at HASYLAB* **1997**, 68.
- [89] J.S. Olsen, B. Buras, L. Gerward, S. Steenstrup, *J. Phys. E: Sci. Instrum.* **1981**, 14, 1154.
- [90] R. Boehler, N. von Bargen, A. Chopelas, *Jour. Geophys. Res.* **1990**, B95, 21731.
- [91] J.W. Otto, *HASYLAB Jahresbericht* **1993**, 931.
- [92] B.C. Giessen, G.E. Gordon, *Science* **1968**, 159, 973.
- [93] J.B. Parise, Y. Ko, K. Tan, D.M. Nellis, S. Koch, *J. Solid State Chem.* **1995**, 117, 219.
- [94] J.S.O. Evans, R.J. Francis, D. O'Hare, S.J. Price, S.M. Clark, J. Flaherty, J. Gordon, A. Nield, C.C. Tang, *Rev. Sci. Instrum.* **1995**, 66, 2442.
- [95] S.M. Clark, P. Irvin, J. Flaherty, T. Rathbone, H.V. Wong, J.S.O. Evans, D. O'Hare, *Rev. Sci. Instrum.* **1994**, 65, 2210.
- [96] G.M. Sheldrick, *SHELXS-97, Program for Crystal Structure Determination*, Universität Göttingen **1997**.
- [97] G.M. Sheldrick, *SHELXL-97, Program for the Refinement of Crystal Structures*, Universität Göttingen **1997**.
- [98] Stoe & Cie., *X-SHAPE Version 1.03*, Darmstadt **1997**.
- [99] Microcal Software, *Origin 5.0*, Northampton (USA) **1997**.
- [100] Stoe & Cie., *1 WinXPow Version 1.06*, Darmstadt **1999**.
- [101] M. Schur, Dissertation, Kiel **1999**, 37.
- [102] X. Wang, F. Liebau, *Acta Cryst.* **1996**, 52C, 7.
- [103] J.D. Hancock, J.H. Sharp, *J. Am. Ceram. Soc.* **1972**, 55, 74.
- [104] M. Avrami, *J. Chem. Phys.* **1939**, 7, 1103.
- [105] M. Avrami, *J. Chem. Phys.* **1940**, 8, 212.
- [106] M. Avrami, *J. Chem. Phys.* **1941**, 9, 177.
- [107] B.V. Eroféev, *C. R. Dokl. Akad. Sci. URSS* **1946**, 52, 511.
- [108] J.H. Sharp, G.W. Brindley, B.N.N. Achar, *J. Am. Ceram. Soc.* **1966**, 49, 379.
- [109] S.F. Hulbert, *Br. Ceram. Soc.* **1989**, 6, 11.
- [110] E. Koch, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1983**, 22, 225.
- [111] A. Gualtieri, P. Norby, G. Artioli, J.C. Hanson, *Phys. Chem. Miner.* **1997**, 24, 191.

-
- [112] S. Garfolani, G. Martin, *J. Phys. C: Solid State Phys.* **1994**, 98, 1311.
- [113] X. Wang, F. Liebau, *Z. Kristallogr.* **1996**, 211, 437.
- [114] A. Pfitzner, *Chem. Eur. J.* **1997**, 3, 2032.
- [115] M. Gostojic, W. Novacki, P. Engel, *Z. Kristallogr.* **1982**, 159, 217.
- [116] R. Stähler, C. Näther, W. Bensch, *Acta Cryst.* **2001**, 57C, 26.
- [117] J. Ellermeier, W. Bensch, *Monatsh. Chem.* **2001**, 132, 565.
- [118] M. Schur, C. Näther, W. Bensch, *Z. Naturforsch.* **2001**, 56b, 79.
- [119] J. Ellermeier, C. Näther, W. Bensch, *Acta Cryst.* **1999**, 55C, 501.
- [120] G.R. Desiraju, T. Steiner, *The Weak Hydrogen Bond in Structural Chemistry and Biology*, International Union of Crystallography, Oxford Science Publ. **1999**, 227.
- [121] F.H. Allen, C.M. Bird, R.S. Rowland, P.R. Raithby, *Acta Cryst.* **1997**, 53b, 696.
- [122] F. Wendland, C. Näther, W. Bensch, *Z. Naturforsch.* **2000**, 55b, 871.
- [123] F. Wendland, C. Näther, W. Bensch, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2000**, 626, 456.
- [124] R.D. Shannon, *Acta Cryst.* **1976**, 32A, 751.
- [125] M. Schaefer, *Diplomarbeit*, Universität Kiel **2000**, 80.

7. Anhang

7.1. Meßprotokoll von (trans-1,4-chxnH)Sb₃S₅

Tab. 1 Meßprotokoll

Kristall Daten:

Verbindung:	(C ₆ H ₁₅ N ₂)Sb ₃ S ₅
Formel:	Sb ₃ S ₅ C ₆ H ₁₅ N ₂
Kristall-Farbe, -Habitus:	farblose Kristalle
Kristallformat:	0.5 mm · 0.5 mm · 0.5 mm
Molekulargewicht:	640.75 g/mol
Raumgruppe:	Triklin P-1 IT.-Nr.: 2
Berechnete Dichte:	2.688 g/cm ³
F(000):	596
Gitterparameter	Least-Squares-Verfeinerung von 172 Reflexlagen im Winkelbereich zwischen 3° ≤ 2θ ≤ 60°
	a = 6.713(1) Å
	b = 10.059(2) Å
	c = 12.368(3) Å
	α = 83.34(3)°
	β = 84.15(3)°
	γ = 73.13(3)°
	V = 791.7(3) Å ³
	Z = 2

Datensammlung

Gerät:	Phillips PW1100 4-Kreis-Diffraktometer
Strahlung:	Mo-Kα; 71.073 pm; Graphit-Monochromator
Messtemperatur:	293(2) K
Messbereich:	3° ≤ 2θ ≤ 60° 0 ≤ h ≤ 9 -13 ≤ k ≤ 14 -17 ≤ l ≤ 17
Messmodus:	ω-θ-Scan
Messzeit:	min.: 0.7 s / max.: 4.0 s (1 ≤ I / σ (I) ≤ 30)
Scanbreite:	(1.08 + 0.35 · tan θ)°, (36 Schritte a 0.03 Grad)
Intensitätskontrolle:	4 Kontrollreflexe alle 2h
Intensitätskorrektur:	Lineare Skalierung auf die Kontrollreflexe
Orientierungskontrolle:	Alle 4 Standards oder bei Peak-Shift eines Kontrollrefl. um mehr als 0.18°

Strukturlösung und Verfeinerung:

Reflexe:	4991 gemessene Reflexe
	0 systematische ausgelöschte Reflexe
	4625 unabhängige Reflexe
	0 unterdrückte Reflexe
	4625 unabhängige Reflexe zu Verfeinerung verwendet
	4179 unabhängige Reflexe mit Fo > 4σ(Fo)
Durchschnittliches I/σ(I)	36.85

R _{int} :	$\Sigma F_o^2 - (F_o^2)_{\text{mean}} / [\Sigma F_o^2] = 0.0173$	
Absorptionskorrektur	Psiscan mit X-Red/X-Shape; T _{min} : 0.4105, T _{max} : 0.4756; $\mu = 5.719 \text{ mm}^{-1}$	
Strukturlösung:	Direkte Methoden (XS-97)	
Strukturverfeinerung:	Full-Matrix Least-Squares gegen F ² (SHELXL-97)	
Parameter:	In der asymmetrischen Einheit: 6 C-, 2 N-, 3 Sb-, 5 S-Atome 15 H-Atome 206 Parameter full matrix verfeinert	anisotrope Auslenkungsparameter isotrope Auslenkungsparameter
Reflexe pro Parameter	22.45	
Atomformfaktoren:	Für Neutralatome	
LP-Korrektur:	Ja	
Extinktionskorrektur:	$F^* = F_c (k[1 + 0.001 \cdot x \cdot F_c^2 \cdot \lambda^3 / \sin(2\theta)]^{-1/4})$ x = 0.0058 (2)	
Gewichtung:	$w = 1/[\sigma^2(F_o^2) + (0.0244 \cdot P)^2 + 0.28 \cdot P]$; P = (Max (F _o ² , 0) + 2 · F _c ²) / 3	
Shift/Error:	≤ 0.001 im letzten Verfeinerungszyklus	
Restelektronendichte:	max.: 0.55 min.: -0.67	
R1 für 4179 Fo > 4σ(Fo)	$R1 = \Sigma F_o - F_c / \Sigma F_o $	= 0.0177
R1 für alle 4625 Reflexe		= 0.0226
wR2 für 4179 Fo > 4σ(Fo)	$wR2 = [\Sigma [w(F_o^2 - F_c^2)^2] / \Sigma [w(F_o^2)^2]]^{1/2}$	= 0.0443
wR2 für alle 4625 Reflexe		= 0.0455
Goodness of fit (Alle R.)	$S = [\Sigma [w(F_o^2 - F_c^2)^2] / (n-p)]^{1/2}$	= 1.073
Restrained GoF (Alle R.)		= 1.073
Restraints		0

Bemerkungen:

Datensammlung: STOE DIF4; Datenreduktion: STOE REDU4; Graphik: Diamond 2.1c;
Erstellung von Tabellen: SHELXL-97 CIFTAB

Synthese:

aus den Elementen Mn(56mg), Sb(122mg), S(80mg), 1.14g (10mmol) 1,4-Diaminocyclohexan, 3 ml H₂O im 30ml-Teflonbehälter, 5 Tage bei 140°C. Das Mangan ist an der Struktur nicht beteiligt, die Synthese bei 100°C sowie 120°C führt zum gleichen Ergebnis.

Tab. 2 Atomkoordinaten [$\cdot 10^4$] und isotrope Auslenkungsparameter [$\text{\AA}^2 \cdot 10^3$]

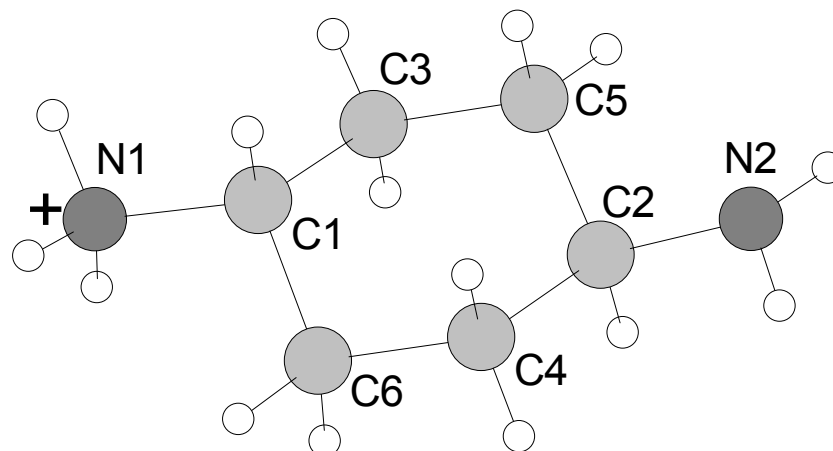
	X	Y	Z	U_{eq}
Sb(1)	2619 (1)	4657 (1)	9389 (1)	22 (1)
Sb(2)	-2351 (1)	5127 (1)	14125 (1)	22 (1)
Sb(3)	2998 (1)	5147 (1)	12558 (1)	23 (1)
S(1)	245 (1)	6641 (1)	10211 (1)	22 (1)
S(2)	279 (1)	3966 (1)	12740 (1)	24 (1)
S(3)	-1004 (1)	3499 (1)	15629 (1)	24 (1)
S(4)	-4475 (1)	3497 (1)	13721 (1)	25 (1)
S(5)	4612 (1)	3471 (1)	10960 (1)	23 (1)
N(1)	8856 (4)	1084 (3)	12038 (2)	36 (1)
N(2)	2458 (4)	1390 (3)	17462 (3)	40 (1)
C(1)	1177 (4)	684 (2)	12114 (2)	28 (1)
C(2)	-4737 (4)	8795 (3)	12529 (2)	34 (1)
C(3)	2266 (4)	9616 (3)	11317 (2)	34 (1)
C(4)	-5927 (5)	-184 (3)	13341 (3)	38 (1)
C(5)	5380 (4)	697 (3)	8619 (2)	34 (1)
C(6)	1708 (5)	166 (3)	13278 (2)	36 (1)
H(7)	8540 (50)	1540 (40)	11330 (30)	44 (10)
H(8)	8270 (60)	260 (40)	12200 (30)	59 (12)
H(9)	1640 (70)	1980 (40)	17940 (40)	67 (13)
H(10)	8210 (50)	1680 (40)	12430 (30)	40 (9)
H(11)	2200 (60)	1620 (40)	16820 (30)	45 (10)
H(3A)	1860 (50)	9910 (30)	10650 (30)	38 (9)
H(1)	1610 (40)	1480 (30)	11920 (20)	20 (6)
H(6A)	890 (60)	810 (40)	13830 (30)	48 (10)
H(4A)	-5630 (60)	-560 (40)	14040 (30)	43 (9)
H(5A)	4710 (60)	1370 (40)	9140 (30)	55 (11)
H(3B)	1820 (50)	8780 (40)	11490 (30)	45 (10)
H(4B)	-5510 (50)	660 (30)	13210 (30)	34 (8)
H(5B)	-5080 (50)	7880 (40)	12770 (30)	46 (10)
H(2)	5010 (50)	-150 (30)	8840 (30)	37 (9)
H(6B)	1190 (50)	-650 (40)	13540 (30)	43 (9)

Äquivalente isotrope U berechnet als ein Drittel der Spur des orthogonalisierten U_{ij} Tensors

Tab. 3 Anisotrope Auslenkungsparameter [$\text{\AA}^2 \cdot 10^3$]

	U_{11}	U_{22}	U_{33}	U_{23}	U_{13}	U_{12}
Sb(1)	18 (1)	29 (1)	19 (1)	-6 (1)	-1 (1)	-6 (1)
Sb(2)	17 (1)	26 (1)	21 (1)	1 (1)	-2 (1)	-3 (1)
Sb(3)	17 (1)	28 (1)	26 (1)	3 (1)	-3 (1)	-11 (1)
S(1)	18 (1)	23 (1)	27 (1)	-5 (1)	0 (1)	-7 (1)
S(2)	20 (1)	34 (1)	24 (1)	-9 (1)	3 (1)	-14 (1)
S(3)	29 (1)	23 (1)	22 (1)	0 (1)	-7 (1)	-6 (1)
S(4)	18 (1)	30 (1)	28 (1)	-1 (1)	-6 (1)	-9 (1)
S(5)	16 (1)	27 (1)	24 (1)	-2 (1)	-3 (1)	-4 (1)
N(1)	25 (1)	30 (1)	48 (1)	1 (1)	-6 (1)	-2 (1)
N(2)	27 (1)	35 (1)	56 (2)	4 (1)	-16 (1)	-6 (1)
C(1)	23 (1)	23 (1)	37 (1)	0 (1)	-5 (1)	-5 (1)
C(2)	27 (1)	26 (1)	48 (2)	4 (1)	-13 (1)	-8 (1)
C(3)	32 (1)	29 (1)	40 (1)	-8 (1)	-12 (1)	-4 (1)
C(4)	39 (2)	43 (2)	36 (1)	1 (1)	-13 (1)	-14 (1)
C(5)	28 (1)	32 (1)	42 (2)	-7 (1)	-7 (1)	-2 (1)
C(6)	34 (1)	39 (1)	35 (1)	3 (1)	-3 (1)	-13 (1)

Der Temperaturfaktorexponent hat die Form: $-2\pi^2(h^2 \cdot a^2 \cdot U_{11} + \dots + 2hka \cdot b \cdot U_{12})$

Kation: [C₆H₁₅N₂]⁺**Tab. 4 Geometrieparameter [C₆H₁₅N₂]⁺****Bindungsabstände [Å]**

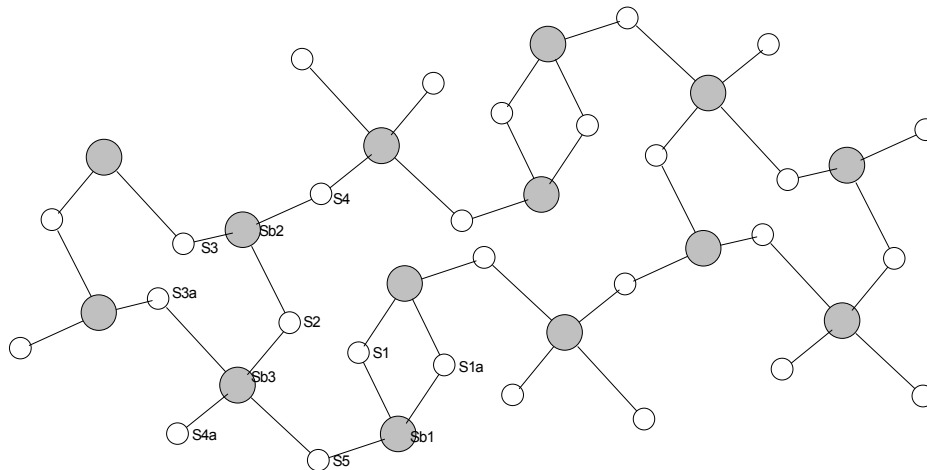
N(1)	-	C(1)	1.502	(3)	N(2)	-	C(2)	1.487	(3)
C(1)	-	C(6)	1.514	(4)	C(1)	-	C(3)	1.518	(4)
C(2)	-	C(5)	1.514	(4)	C(2)	-	C(4)	1.517	(4)
C(3)	-	C(5)	1.528	(4)	C(4)	-	C(6)	1.531	(4)

Bindungswinkel [°]

N(1)	-	C(1)	-	C(6)	110.1	(2)	N(1)	-	C(1)	-	C(3)	110.3	(2)
N(2)	-	C(2)	-	C(5)	108.4	(2)	N(2)	-	C(2)	-	C(4)	109.9	(2)
C(6)	-	C(1)	-	C(3)	112.2	(2)	C(2)	-	C(5)	-	C(3)	111.8	(2)
C(5)	-	C(2)	-	C(4)	111.5	(2)	C(1)	-	C(3)	-	C(5)	108.3	(2)
C(2)	-	C(4)	-	C(6)	112.0	(2)							

Tab. 5: mögliche intermolekulare H-Brückenbindungen

D-H	d(D-H)	d(H..A)	<DHA	d(D..A)	A
N1-H8	1.007	1.856	172.26	2.857	N2 [-x+1, -y, -z+3]
N1-H7	0.949	2.720	141.23	3.511	S1 [-x+1, -y+1, -z+2]
N1-H7	0.949	2.832	121.41	3.424	S5
N2-H9	0.907	2.811	165.93	3.697	S1 [-x, -y+1, -z+3]
N1-H10	0.808	2.707	170.65	3.506	S4 [x+1, y, z]
N2-H11	0.823	2.828	138.08	3.484	S3

Anion: $[\text{Sb}_3\text{S}_5]^-$ 

Strukturelemente: 4er, 8er, 20er Ringe

Tab. 6 Geometrieparameter $(\text{Sb}_3\text{S}_5)^-$ Bindungsabstände [\AA]

Sb(1) -	S(1)	2.419 (1)	Sb(1) -	S(5)	2.460 (1)
Sb(1) -	S(1a)	2.5993 (8)	Sb(2) -	S(3)	2.396 (1)
Sb(2) -	S(2)	2.462 (1)	Sb(2) -	S(4)	2.5812 (8)
Sb(3) -	S(2)	2.4299 (8)	Sb(3) -	S(4)	2.452 (1)
Sb(3) -	S(5)	2.684 (1)	Sb(3) -	S(3)	2.777 (1)

sekundäre Bindungen

Sb(1) -	S(2)	3.357 (1)	Sb(1) -	S(5)	2.978 (1)
Sb(2) -	S(3)	3.020 (1)	Sb(2) -	S(4)	3.397 (1)
Sb(3) -	S(1)	3.546 (1)			

Bindungswinkel [$^\circ$]

S(1) -	Sb(1) -	S(1a)	88.79 (3)	S(1) -	Sb(1) -	S(2)	80.17 (1)
S(1) -	Sb(1) -	S(5)	100.47 (3)	S(5) -	Sb(1) -	S(1a)	95.12 (3)
S(1a) -	Sb(1) -	S(5a)	82.44 (1)	S(1a) -	Sb(1) -	S(2)	81.50 (1)
S(2) -	Sb(1) -	S(5a)	97.15 (1)	S(5) -	Sb(1) -	S(5a)	87.80 (1)
S(1a) -	Sb(1) -	S(5a)	171.13 (2)	S(2) -	Sb(1) -	S(5)	174.90 (1)
S(3) -	Sb(2) -	S(2)	95.59 (3)	S(3) -	Sb(2) -	S(3a)	87.42 (1)
S(2) -	Sb(2) -	S(3a)	81.26 (1)	S(3) -	Sb(2) -	S(4a)	77.42 (1)
S(3a) -	Sb(2) -	S(4a)	95.59 (1)	S(4) -	Sb(2) -	S(4a)	96.45 (1)
S(3) -	Sb(2) -	S(4)	88.70 (3)	S(2) -	Sb(2) -	S(4a)	172.50 (1)
S(2) -	Sb(2) -	S(4)	85.97 (3)	S(3a) -	Sb(2) -	S(4)	166.23 (2)
S(2) -	Sb(3) -	S(4)	99.44 (3)	S(1) -	Sb(3) -	S(2)	78.52 (1)
S(2) -	Sb(3) -	S(5)	83.65 (3)	S(1) -	Sb(3) -	S(3a)	110.18 (1)
S(4a) -	Sb(3) -	S(5)	86.89 (3)	S(2) -	Sb(3) -	S(3a)	87.06 (3)
S(3a) -	Sb(3) -	S(4a)	90.04 (3)	S(1) -	Sb(3) -	S(5)	72.54 (1)
S(2) -	Sb(3) -	S(5)	83.65 (1)	S(1) -	Sb(3) -	S(4a)	159.42 (1)
S(5) -	Sb(3) -	S(3a)	169.60 (2)				

7.2. Meßprotokoll von (trans-1,2-chxnH)Sb₃S₅·H₂O

Tab. 1 Meßprotokoll

Kristall Daten:

Verbindung:	(C ₆ H ₁₅ N ₂)Sb ₃ S ₅ ·H ₂ O
Formel:	Sb ₃ S ₅ C ₆ H ₁₇ N ₂ O
Kristall-Farbe, -Habitus:	farblose Kristalle
Kristallformat:	0.3 mm · 0.3 mm · 0.3 mm
Molekulargewicht:	658.77 g/mol
Raumgruppe:	Triklin P-1 IT.-Nr.: 2
Berechnete Dichte:	2.663 g/cm ³
F(000):	616
Gitterparameter	Least-Squares-Verfeinerung von 24 Reflexlagen im Winkelbereich zwischen 17.4° ≤ 2θ ≤ 29.2° a = 6.660(1) Å b = 10.889(2) Å c = 12.430(3) Å α = 105.43(3)° β = 94.58(3)° γ = 106.42(3)° V = 821.7(3) Å ³ Z = 2

Datensammlung

Gerät:	Nonius CAD 4-Kreis-Diffraktometer
Strahlung:	Mo-Kα; 71.073 pm; Graphit-Monochromator
Messtemperatur:	293(2) K
Messbereich:	4° ≤ 2θ ≤ 60° 0 ≤ h ≤ 9 -15 ≤ k ≤ 14 -17 ≤ l ≤ 17
Messmodus:	ω-Scan
Messzeit:	min.: 3 s / max.: 120 s (1 ≤ I / σ (I) ≤ 30)
Scanbreite:	(1.4 + 0.35 · tan θ)°
Intensitätskontrolle:	4 Kontrollreflexe alle 2h
Intensitätskorrektur:	Lineare Skalierung auf die Kontrollreflexe
Orientierungskontrolle:	4 Kontrollreflexe alle 400 Reflexe

Strukturlösung und Verfeinerung:

Reflexe:	5143 gemessene Reflexe 0 systematische ausgelöschte Reflexe 4763 unabhängige Reflexe 0 unterdrückte Reflexe 4763 unabhängige Reflexe zu Verfeinerung verwendet 3874 unabhängige Reflexe mit Fo > 4σ(Fo)
Durchschnittliches I/σ(I)	26.73
R _{int} :	Σ [F _o ² - (F _o ²) _{mean}] / [Σ F _o ²] = 0.0278
Absorptionskorrektur	Psiscan mit X-Red/X-Shape; T _{min} : 0.4342, T _{max} : 0.5506; μ = 5.518 mm ⁻¹
Strukturlösung:	Direkte Methoden (XS-92)

Strukturverfeinerung:	Full-Matrix Least-Squares gegen F^2 (SHELXL-97)	
Parameter:	In der asymmetrischen Einheit: 6 C-, 2 N-, 1 O-, 3 Sb-, 5 S-Atome 17 H-Atome 183 Parameter full matrix verfeinert	anisotrope Auslenkungsparameter isotrope Auslenkungsparameter
Reflexe pro Parameter	26.03	
Atomformfaktoren:	Für Neutralatome	
LP-Korrektur:	Ja	
Extinktionskorrektur:	$F^* = F_c (k[1 + 0.001 \cdot x \cdot F_c^2 \cdot \lambda^3 / \sin(2\theta)]^{-1/4})$ $x = 0.0031(2)$	
Gewichtung:	$w = 1/[\sigma^2(F_o^2) + (0.0422 \cdot P)^2 + 0.54 \cdot P]$; $P = (\text{Max}(F_o^2, 0) + 2 \cdot F_c^2) / 3$	
Shift/Error:	≤ 0.001 im letzten Verfeinerungszyklus	
Restelektronendichte:	max.: 1.06 min.: -2.07	
R1 für 3874 $F_o > 4\sigma(F_o)$	$R1 = \Sigma F_o - F_c / \Sigma F_o $	= 0.0277
R1 für alle 4763 Reflexe		= 0.0453
wR2 für 3874 $F_o > 4\sigma(F_o)$	$wR2 = [\Sigma[w(F_o^2 - F_c^2)^2] / \Sigma[w(F_o^2)^2]]^{1/2}$	= 0.0650
wR2 für alle 4763 Reflexe		= 0.0700
Goodness of fit (Alle R.)	$S = [\Sigma[w(F_o^2 - F_c^2)^2] / (n-p)]^{1/2}$	= 1.017
Restrained GoF (Alle R.)		= 1.017
Restraints		0

Bemerkungen:

Datensammlung: CAD4 Version 5.0; Datenreduktion: XCAD4; Graphik: Diamond 2.1c;
Erstellung von Tabellen: SHELXL-97 CIFTAB

Synthese:

aus den Elementen Sb(182mg), S(100mg), 1,5 ml (50%) *trans*-1,2-Diaminocyclohexan, 1,5 ml H₂O im 30ml-Teflonbehälter, 5 Tage bei 120°C.

Tab. 2 Atomkoordinaten [$\cdot 10^4$] und isotrope Auslenkungsparameter [$\text{\AA}^2 \cdot 10^3$]

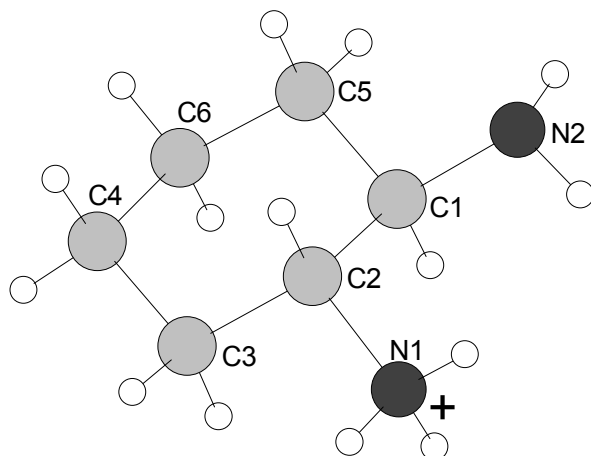
	X	Y	Z	U_{eq}
Sb(1)	2210 (1)	-360 (1)	535 (1)	20 (1)
Sb(2)	2325 (1)	18 (1)	-5896 (1)	20 (1)
Sb(3)	2999 (1)	-107 (1)	-2554 (1)	20 (1)
S(1)	1755 (2)	1496 (1)	-60 (1)	21 (1)
S(2)	-826 (1)	-1208 (1)	-2962 (1)	20 (1)
S(3)	3976 (2)	-1645 (1)	-4095 (1)	26 (1)
S(4)	2219 (2)	1401 (1)	-4063 (1)	22 (1)
S(5)	3121 (2)	-1619 (1)	-1246 (1)	21 (1)
N(1)	416 (8)	4458 (5)	3485 (4)	36 (1)
N(2)	4425 (7)	4095 (5)	2862 (5)	40 (1)
C(1)	3051 (7)	4568 (5)	2196 (4)	32 (1)
C(2)	1852 (7)	5353 (4)	2941 (4)	28 (1)
C(3)	454 (8)	5852 (5)	2234 (5)	37 (1)
C(4)	1748 (10)	6700 (6)	1586 (5)	49 (1)
C(5)	4380 (8)	5464 (6)	1583 (5)	44 (1)
C(6)	3036 (10)	5968 (7)	871 (5)	51 (1)
O(1)	7640 (7)	5790 (4)	4572 (3)	38 (1)

Äquivalente isotrope U berechnet als ein Drittel der Spur des orthogonalisierten U_{ij} Tensors

Tab. 3 Anisotrope Auslenkungsparameter [$\text{\AA}^2 \cdot 10^3$]

	U_{11}	U_{22}	U_{33}	U_{23}	U_{13}	U_{12}
Sb(1)	19 (1)	22 (1)	20 (1)	10 (1)	4 (1)	8 (1)
Sb(2)	25 (1)	19 (1)	19 (1)	3 (1)	4 (1)	11 (1)
Sb(3)	15 (1)	20 (1)	21 (1)	2 (1)	1 (1)	2 (1)
S(1)	19 (1)	16 (1)	27 (1)	7 (1)	4 (1)	4 (1)
S(2)	15 (1)	22 (1)	23 (1)	10 (1)	2 (1)	3 (1)
S(3)	22 (1)	25 (1)	28 (1)	3 (1)	7 (1)	7 (1)
S(4)	32 (1)	15 (1)	18 (1)	4 (1)	7 (1)	5 (1)
S(5)	24 (1)	20 (1)	23 (1)	8 (1)	6 (1)	10 (1)
N(1)	44 (2)	34 (2)	39 (2)	18 (2)	15 (2)	21 (2)
N(2)	30 (2)	31 (2)	61 (3)	13 (2)	10 (2)	14 (2)
C(1)	31 (2)	22 (2)	34 (2)	-4 (2)	2 (2)	6 (2)
C(2)	32 (2)	20 (2)	29 (2)	5 (2)	6 (2)	7 (2)
C(3)	40 (3)	35 (3)	45 (3)	21 (2)	10 (2)	17 (2)
C(4)	59 (4)	38 (3)	52 (3)	23 (3)	12 (3)	12 (3)
C(5)	36 (3)	41 (3)	44 (3)	5 (2)	14 (2)	1 (2)
C(6)	56 (3)	53 (3)	41 (3)	19 (3)	18 (3)	5 (3)
O(1)	50 (2)	27 (2)	40 (2)	14 (2)	4 (2)	15 (2)

Der Temperaturfaktorexponent hat die Form: $-2\pi^2(h^2 \cdot a^2 \cdot U_{11} + \dots + 2hka \cdot b \cdot U_{12})$

Kation: [C₆H₁₅N₂]⁺**Tab. 4 Geometrieparameter [C₆H₁₅N₂]⁺****Bindungsabstände [Å]**

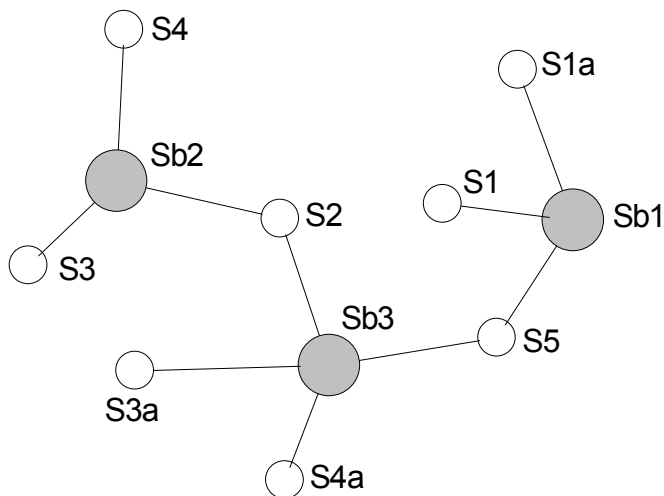
N(1) - C(2)	1.500 (6)	N(2) - C(1)	1.470 (6)
C(1) - C(2)	1.519 (6)	C(1) - C(5)	1.527 (7)
C(2) - C(3)	1.531 (6)	C(3) - C(4)	1.517 (7)
C(4) - C(6)	1.513 (8)	C(5) - C(6)	1.517 (8)

Bindungswinkel [°]

N(2) - C(1) - C(2)	111.5 (4)	N(2) - C(1) - C(5)	110.0 (4)
N(1) - C(2) - C(1)	109.7 (4)	N(1) - C(2) - C(3)	107.4 (4)
C(2) - C(1) - C(5)	108.9 (4)	C(1) - C(2) - C(3)	110.7 (4)
C(4) - C(3) - C(2)	111.4 (4)	C(6) - C(4) - C(3)	111.9 (5)
C(6) - C(5) - C(1)	112.2 (4)	C(4) - C(6) - C(5)	110.7 (5)

Tab. 5: mögliche intermolekulare H-Brückenbindungen

D-H	d(D-H)	d(H..A)	<DHA	d(D..A)	A
N1-H1A	0.935	1.846	165.49	2.761	O1 [-x+1, -y+1, -z+1]
N1-H1B	0.946	2.676	175.50	3.620	S5 [-x, -y, -z]
N1-H1C	0.836	2.032	176.54	2.867	O1 [x-1, y, z]
N2-H2A	0.841	2.980	154.32	3.756	S5 [-x+1, -y, -z]
N2-H2B	0.995	2.573	141.93	3.411	S2 [-x, -y, -z]
O1-HO1	0.867	1.866	175.62	2.732	N2
O1-HO2	0.795	2.505	159.68	3.262	S3 [-x+1, -y+1, -z]

Anion: $[\text{Sb}_3\text{S}_5]^-$ Tab. 6 Geometrieparameter (Sb_3S_5)⁻

Bindungsabstände [Å]

Sb(1) - S(1)	2.415 (1)	Sb(1) - S(1a)	2.524 (1)
Sb(1) - S(5)	2.494 (1)	Sb(2) - S(2)	2.485 (1)
Sb(2) - S(3)	2.393 (1)	Sb(2) - S(4)	2.599 (1)
Sb(3) - S(2)	2.435 (1)	Sb(3) - S(3a)	2.908 (1)
Sb(3) - S(4a)	2.450 (1)	Sb(3) - S(5)	2.615 (1)

sekundäre Bindungen

Sb(1) - S(2)	3.385 (1)	Sb(1) - S(5a)	3.139 (2)
Sb(2) - S(3a)	2.973 (1)	Sb(2) - S(4a)	3.519 (1)
Sb(3) - S(1)	3.419 (2)		

Bindungswinkel [°]

S(1)-Sb(1)-S(1a)	89.61(4)	S(1)-Sb(1)-S(2)	83.66(3)
S(1)-Sb(1)-S(5)	98.39(4)	S(1)-Sb(1)-S(5a)	79.97(4)
S(1a)-Sb(1)-S(2)	80.95(3)	S(1a)-Sb(1)-S(5)	97.20(4)
S(2)-Sb(1)-S(5a)	91.48(3)	S(5)-Sb(1)-S(5a)	90.68(3)
S(1a)-Sb(1)-S(5a)	167.78(4)	S(2)-Sb(1)-S(5)	177.25(3)
S(4)-Sb(2)-S(4a)	98.24(3)	S(2)-Sb(2)-S(4)	86.44(4)
S(3)-Sb(2)-S(4)	90.55(4)	S(3)-Sb(2)-S(4a)	77.64(3)
S(3a)-Sb(2)-S(4a)	91.49(3)	S(2)-Sb(2)-S(3)	97.74(4)
S(2)-Sb(2)-S(3a)	83.39(4)	S(3)-Sb(2)-S(3a)	85.69(4)
S(2)-Sb(2)-S(4a)	173.39(4)	S(3a)-Sb(2)-S(4)	168.58(4)
S(1)-Sb(3)-S(2)	81.43(3)	S(1)-Sb(3)-S(3a)	103.69(3)
S(1)-Sb(3)-S(5)	74.69(3)	S(2)-Sb(3)-S(4a)	98.33(4)
S(2)-Sb(3)-S(3a)	85.67(4)	S(2)-Sb(3)-S(5)	86.27(4)
S(3a)-Sb(3)-S(4a)	90.18(4)	S(4a)-Sb(3)-S(5)	91.36(4)
S(1)-Sb(3)-S(4a)	166.04(3)	S(3a)-Sb(3)-S(5)	171.94(4)

7.3. Meßprotokoll von $[\text{Ni}(\text{C}_6\text{H}_{14}\text{N}_2)_3]_3(\text{SbS}_4)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$

Tab. 1 Meßprotokoll

Kristall Daten:

Verbindung:	$[\text{Ni}(\text{C}_6\text{H}_{14}\text{N}_2)_3]_3(\text{SbS}_4)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$
Formel:	$\text{Ni}_3\text{Sb}_2\text{S}_8\text{C}_{54}\text{H}_{134}\text{N}_{18}\text{O}_4$
Kristall-Farbe, -Habitus:	farblose Kristalle
Kristallformat:	0.1 mm · 0.1 mm · 0.05 mm
Molekulargewicht:	1775.9 g/mol
Raumgruppe:	monoklin C2/c IT.-Nr.: 15
Berechnete Dichte:	1.369 g/cm ³
F(000):	3720
Gitterparameter	Least-Squares-Verfeinerung von 7998 Reflexlagen im Winkelbereich zwischen $4^\circ \leq 2\theta \leq 56^\circ$
	a = 35.499 (7) Å
	b = 13.579 (3) Å $\alpha = \gamma = 90.0^\circ$
	c = 19.728 (4) Å $\beta = 115.03 (3)^\circ$
	V = 8616 (3) Å ³
	Z = 4

Datensammlung

Gerät:	Imaging Plate Diffraction System (IPDS)
Strahlung:	Mo-K α ; 71.073 pm; Graphit-Monochromator
Messtemperatur:	293 (2)
Messbereich:	$4^\circ \leq 2\theta \leq 56^\circ$ -43 $\leq h \leq$ 43 -16 $\leq k \leq$ 16 -24 $\leq l \leq$ 24
Messbereich in Phi:	0-200° (200 Bilder a 1°)
Belichtungszeit/Bild	20 min.
Phi-Messmodus:	Oszillierend
Detektor-Abstand:	60 mm
Indizierung:	889 Reflexe
Mosaikbreite:	0.013
Integration:	Dynamische Profile; Keine Überlappung;
Orientierungskontrolle:	200 Reflexe mit mit $F_o > 6\sigma(F_o)$

Strukturlösung und Verfeinerung:

Reflexe:	27966 gemessene Reflexe 581 systematisch ausgelöschten Reflexe 7861 unabhängige Reflexe 0 unterdrückte Reflexe 7861 unabhängige Reflexe zu Verfeinerung verwendet 5532 unabhängige Reflexe mit $F_o > 4\sigma(F_o)$
Durchschnittliches $I/\sigma(I)$	20.56
$R_{\text{int.}}$:	$\Sigma F_o^2 - (F_o^2)_{\text{mean}} / [\Sigma F_o^2] = 0.0809$
Absorptionskorrektur:	flächenindiziert; $\mu = 1.50 \text{ mm}^{-1}$

Strukturlösung:	Direkte Methoden (XS-97)	
Strukturverfeinerung:	Full-Matrix Least-Squares gegen F^2 (SHELXL-97)	
Parameter:	In der asymmetrischen Einheit: 1 Sb-, 2 Ni-, 4 S-, 9 N-, 27 C-, 2 O-Atome anisotrope Auslenkungsparameter 67 H-Atome isotrope Auslenkungsparameter 456 Parameter full matrix verfeinert	
Reflexe pro Parameter:	14.95	
Wasserstoffatome:	Die Wasserstoffatome der Chelatliganden wurden geometrisch ideal positioniert ($d_{C-H} = 0.97 \text{ \AA}$) (d_{N-H} (primär) = 0.90 \AA) und mit individuellen isotropen Auslenkungsparametern [$U_{iso} = 1.2 \times U_{eq}(C_{C-H}), C_{N-H}$] nach dem Reitermodell verfeinert.	
Atomformfaktoren:	Für Neutralatome	
LP-Korrektur:	Ja	
Extinktionskorrektur:	Keine	
Gewichtung:	$w = 1/[\sigma^2(F_o^2) + (0.0737 \cdot P)^2 + 26.0 \cdot P]$; $P = (\text{Max}(F_o^2, 0) + 2 \cdot F_c^2) / 3$	
Shift/Error:	≤ 0.001 im letzten Verfeinerungszyklus	
Restelektronendichte:	Max.: $0.9 / \text{Min.}: -0.69 \text{ e/\AA}^3$	
R1 für 5532 $F_o > 4\sigma(F_o)$	$R1 = \Sigma F_o - F_c / \Sigma F_o $	= 0.0472
R1 für alle 7861 Reflexe		= 0.0704
wR2 für 5532 $F_o > 4\sigma(F_o)$	$wR2 = [\Sigma[w(F_o^2 - F_c^2)^2] / \Sigma[w(F_o^2)^2]]^{1/2}$	= 0.1262
wR2 für alle 7861 Reflexe		= 0.1418
Goodness of fit (Alle R.)	$S = [\Sigma[w(F_o^2 - F_c^2)^2] / (n-p)]^{1/2}$	= 1.026
Restrained GoF (Alle R.)		= 1.026
Restraints	0	

Bemerkungen:

Datensammlung und Datenreduktion: STOE IPDS-Programmpaket; Graphik: SHELXTL PC XP;
Erstellung von Tabellen: SHELXL-97 CIFTAB

Sechs Kohlenstoffatome der Chelat-Liganden liegen fehlgeordnet vor. Diese wurden mit dem Splitmodell verfeinert. Die Kohlenstoffatome C35, C44, C45, C46, C52 und C53 wurden mit anisotropen Auslenkungsparametern und einer Besetzung von 50% verfeinert.

Synthese: aus den Elementen Ni(88.5mg), Sb(122mg), S(128mg), 10ml 40%iger DIEN-Lösung im 30ml-Teflonbehälter (DIEN = *trans*-1,2-Diaminocyclohexan), 5 Tage bei 110°C.

Tab. 2 Atomkoordinaten [$\cdot 10^4$] und isotrope Auslenkungsparameter [$\text{\AA}^2 \cdot 10^3$]

	X	Y	Z	U_{eq}
Sb	1482 (1)	19 (1)	3119 (1)	31 (1)
Ni(1)	2815 (1)	4917 (1)	3943 (1)	30 (1)
Ni(2)	0	33 (1)	2500	45 (1)
S(1)	2196 (1)	176 (1)	3434 (1)	38 (1)
S(2)	1366 (1)	-1417 (1)	3644 (1)	46 (1)
S(3)	1085 (1)	-35 (1)	1834 (1)	46 (1)
S(4)	1272 (1)	1354 (1)	3623 (1)	47 (1)
N(1)	2753 (1)	6224 (3)	3295 (2)	40 (1)
N(2)	3403 (1)	5551 (3)	4594 (2)	40 (1)
C(11)	3168 (2)	6655 (4)	3526 (3)	46 (1)
C(12)	3403 (2)	6581 (4)	4362 (3)	43 (1)
C(13)	3841 (2)	7009 (4)	4634 (3)	53 (1)
C(14)	3835 (3)	8044 (5)	4332 (4)	72 (2)
C(15)	3600 (3)	8098 (5)	3503 (4)	75 (2)
C(16)	3163 (2)	7706 (4)	3255 (3)	55 (2)
N(3)	2192 (1)	4499 (3)	3265 (2)	38 (1)
N(4)	2521 (1)	5583 (3)	4577 (2)	39 (1)
C(21)	1913 (2)	5127 (4)	3448 (3)	54 (2)
C(22)	2095 (2)	5254 (5)	4282 (3)	52 (1)
C(23)	1811 (2)	5871 (5)	4526 (3)	53 (1)
C(24)	1365 (2)	5581 (8)	4152 (4)	96 (3)
C(25)	1202 (3)	5454 (8)	3330 (5)	96 (3)
C(26)	1469 (2)	4783 (5)	3120 (4)	59 (2)
N(5)	3039 (1)	4086 (3)	3281 (2)	38 (1)
N(6)	2950 (1)	3578 (3)	4564 (2)	36 (1)
C(31)	3082 (3)	3052 (4)	3515 (3)	73 (2)
C(32)	3193 (2)	2950 (4)	4299 (4)	60 (2)
C(33)	3247 (2)	1892 (4)	4578 (3)	52 (1)
C(34)	3486 (3)	1260 (5)	4273 (5)	93 (3)
C(35)	3342 (8)	1355 (8)	3467 (7)	68 (5)
C(35')	3610 (20)	1570 (30)	3670 (20)	46 (12)
C(36)	3326 (2)	2428 (4)	3201 (3)	55 (2)
N(7)	-300 (2)	1117 (4)	2876 (3)	56 (1)
N(8)	439 (2)	129 (3)	3643 (3)	50 (1)
C(41)	290 (3)	811 (7)	4033 (4)	88 (3)
C(42)	558 (2)	994 (6)	4838 (4)	77 (2)
C(43)	386 (4)	1729 (9)	5199 (5)	115 (3)
C(44)	108 (5)	2567 (15)	4712 (9)	96 (6)
C(45)	-210 (8)	2237 (14)	3961 (17)	71 (6)
C(46)	-3 (3)	1564 (10)	3550 (6)	53 (3)
C(44')	-12 (6)	1810 (20)	4955 (10)	79 (7)
C(45')	-226 (10)	1801 (19)	4090 (20)	70 (8)
C(46')	-98 (5)	1056 (15)	3766 (9)	59 (5)
N(9)	320 (2)	-1151 (4)	2278 (3)	63 (1)
C(51)	75 (2)	-2055 (5)	2200 (5)	86 (3)
C(52)	320 (4)	-2969 (8)	2170 (7)	124 (4)
C(53)	52 (5)	-3912 (9)	2212 (7)	153 (5)
O(1)	2292 (2)	7783 (4)	3846 (3)	68 (1)
O(2)	2110 (2)	2480 (3)	3817 (3)	67 (1)

Äquivalente isotrope U berechnet als ein Drittel der Spur des orthogonalisierten U_{ij} Tensors

Tab. 3 Anisotrope Auslenkungsparameter [$\text{\AA}^2 \cdot 10^3$]

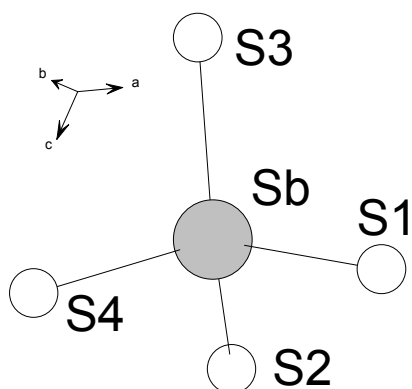
	U_{11}	U_{22}	U_{33}	U_{23}	U_{13}	U_{12}
Sb	27 (1)	42 (1)	22 (1)	0 (1)	10 (1)	-2 (1)
Ni(1)	35 (1)	30 (1)	25 (1)	2 (1)	13 (1)	1 (1)
Ni(2)	24 (1)	68 (1)	40 (1)	0	10 (1)	0
S(1)	28 (1)	49 (1)	37 (1)	-4 (1)	13 (1)	-2 (1)
S(2)	49 (1)	52 (1)	38 (1)	7 (1)	18 (1)	-8 (1)
S(3)	35 (1)	76 (1)	23 (1)	2 (1)	9 (1)	-1 (1)
S(4)	34 (1)	54 (1)	51 (1)	-14 (1)	17 (1)	0 (1)
N(1)	47 (3)	39 (2)	32 (2)	4 (2)	14 (2)	4 (2)
N(2)	45 (3)	40 (2)	32 (2)	5 (2)	13 (2)	-1 (2)
C(11)	59 (4)	40 (3)	43 (3)	-1 (2)	25 (3)	-5 (2)
C(12)	52 (4)	40 (3)	35 (3)	2 (2)	17 (2)	-7 (2)
C(13)	59 (4)	60 (3)	46 (3)	-4 (3)	27 (3)	-16 (3)
C(14)	85 (6)	62 (4)	70 (4)	-5 (3)	35 (4)	-32 (4)
C(15)	95 (6)	62 (4)	79 (5)	11 (3)	46 (5)	-19 (4)
C(16)	72 (5)	42 (3)	52 (3)	14 (2)	29 (3)	-1 (3)
N(3)	43 (3)	38 (2)	33 (2)	-7 (2)	15 (2)	2 (2)
N(4)	48 (3)	40 (2)	28 (2)	0 (2)	16 (2)	3 (2)
C(21)	53 (4)	59 (3)	50 (3)	-8 (3)	21 (3)	10 (3)
C(22)	41 (4)	76 (4)	43 (3)	-14 (3)	22 (3)	-5 (3)
C(23)	49 (4)	70 (4)	48 (3)	-7 (3)	28 (3)	7 (3)
C(24)	58 (5)	172 (9)	69 (5)	-32 (5)	38 (4)	6 (5)
C(25)	51 (6)	133 (7)	95 (6)	-14 (6)	20 (5)	19 (5)
C(26)	44 (4)	72 (4)	52 (4)	-14 (3)	10 (3)	4 (3)
N(5)	49 (3)	40 (2)	31 (2)	7 (2)	22 (2)	5 (2)
N(6)	46 (3)	34 (2)	30 (2)	1 (2)	19 (2)	2 (2)
C(31)	147 (7)	46 (3)	49 (3)	15 (3)	64 (4)	36 (4)
C(32)	86 (5)	46 (3)	65 (4)	20 (3)	50 (4)	20 (3)
C(33)	70 (4)	38 (3)	49 (3)	7 (2)	26 (3)	10 (3)
C(34)	145 (8)	54 (4)	109 (7)	31 (4)	82 (6)	47 (4)
C(35)	89 (13)	53 (5)	58 (6)	-1 (4)	28 (7)	29 (6)
C(35')	30 (30)	34 (15)	60 (20)	-7 (13)	8 (19)	25 (14)
C(36)	74 (5)	54 (3)	44 (3)	0 (3)	32 (3)	18 (3)
N(7)	29 (3)	88 (4)	45 (3)	-9 (2)	9 (2)	2 (2)
N(8)	28 (3)	73 (3)	43 (2)	5 (2)	9 (2)	-1 (2)
C(41)	76 (6)	134 (7)	40 (4)	0 (4)	11 (4)	38 (5)
C(42)	50 (5)	124 (6)	48 (4)	-9 (4)	12 (3)	-3 (4)
C(43)	108 (10)	165 (10)	57 (5)	-21 (6)	20 (5)	12 (7)
C(44)	82 (12)	120 (14)	78 (10)	-48 (10)	27 (9)	-5 (10)
C(45)	48 (9)	79 (13)	75 (12)	-28 (11)	16 (8)	7 (11)
C(46)	35 (7)	74 (8)	42 (6)	-3 (5)	9 (5)	-5 (5)
C(44')	58 (14)	119 (18)	52 (10)	-22 (10)	14 (9)	4 (11)
C(45')	39 (11)	81 (18)	73 (16)	-29 (16)	8 (10)	16 (14)
C(46')	50 (11)	78 (11)	43 (8)	-4 (8)	15 (8)	-11 (8)
N(9)	40 (3)	83 (4)	60 (3)	-6 (3)	16 (3)	7 (3)
C(51)	43 (5)	76 (4)	105 (7)	-16 (4)	-1 (4)	11 (3)
O(1)	65 (4)	47 (3)	92 (4)	2 (2)	36 (3)	13 (2)
O(2)	66 (3)	43 (2)	103 (4)	-7 (2)	46 (3)	-16 (2)

Der Temperaturfaktorexponent hat die Form: $-2\pi^2(h^2 \cdot a^2 \cdot U_{11} + \dots + 2hka \cdot b \cdot U_{12})$

Tab. 4 H-Atomkoordinaten [$\cdot 10^4$] und isotrope Auslenkungsparameter [$\text{\AA}^2 \cdot 10^3$]

	X	Y	Z	U_{eq}
H(1A)	2643	6075	2805	48
H(1B)	2583	6655	3375	48
H(2A)	3455	5528	5082	48
H(2B)	3603	5211	4530	48
H(11)	3316	6252	3305	55
H(12)	3253	6972	4586	51
H(13A)	3969	7027	5177	64
H(13B)	4008	6584	4475	64
H(14A)	3710	8491	4562	86
H(14B)	4119	8258	4470	86
H(15A)	3744	7716	3269	91
H(15B)	3588	8776	3342	91
H(16A)	3020	7723	2714	65
H(16B)	3011	8123	3453	65
H(3A)	2138	4566	2779	46
H(3B)	2153	3864	3350	46
H(4A)	2655	5411	5061	47
H(4B)	2529	6243	4545	47
H(21)	1915	5777	3233	65
H(22)	2102	4595	4489	63
H(23A)	1906	5807	5063	64
H(23B)	1836	6559	4418	64
H(24A)	1328	4968	4370	115
H(24B)	1200	6080	4255	115
H(25A)	1187	6091	3099	116
H(25B)	922	5187	3140	116
H(26A)	1363	4756	2579	71
H(26B)	1456	4123	3298	71
H(5A)	2861	4136	2795	46
H(5B)	3288	4323	3337	46
H(6A)	3095	3705	5054	43
H(6B)	2712	3273	4499	43
H(31)	2798	2792	3274	88
H(32)	3474	3226	4538	71
H(33A)	3390	1894	5120	63
H(33B)	2974	1603	4440	63
H(34A)	3778	1439	4516	112
H(34B)	3462	577	4393	112
H(35A)	3066	1070	3222	82
H(35B)	3525	980	3313	82
H(35C)	3584	1019	3341	55
H(35D)	3896	1789	3887	55
H(36A)	3606	2685	3369	65
H(36B)	3193	2452	2659	65
H(7A)	-414	1579	2521	68
H(7B)	-505	835	2963	68
H(8A)	476	-468	3859	60
H(8B)	686	336	3669	60
H(41)	86	378	4095	105
H(42A)	827	1224	4888	92
H(42B)	601	375	5106	92
H(43A)	618	2029	5611	138
H(43B)	226	1370	5413	138
H(44A)	-34	2877	4981	115

H(44B)	285	3060	4637	115
H(45A)	-337	2809	3655	85
H(45B)	-427	1869	4025	85
H(46)	163	2009	3395	63
H(44C)	-76	2426	5136	95
H(44D)	-118	1276	5148	95
H(45C)	-523	1742	3937	84
H(45D)	-175	2427	3912	84
H(46')	-230	471	3861	70
H(9A)	350	-1036	1854	75
H(9B)	575	-1218	2656	75
H(51)	-170	-2013	1720	103
H(52A)	593	-2972	2588	149
H(52B)	356	-2980	1709	149
H(53A)	-201	-3943	1752	183
H(53B)	211	-4504	2239	183
HO1A	2340(20)	8380(60)	3730(40)	80(20)
HO1B	2080(20)	7770(50)	3770(40)	40(20)
HO2A	1770(40)	2140(80)	3600(60)	180(40)
HO2B	2210(20)	2010(60)	3710(40)	80(30)

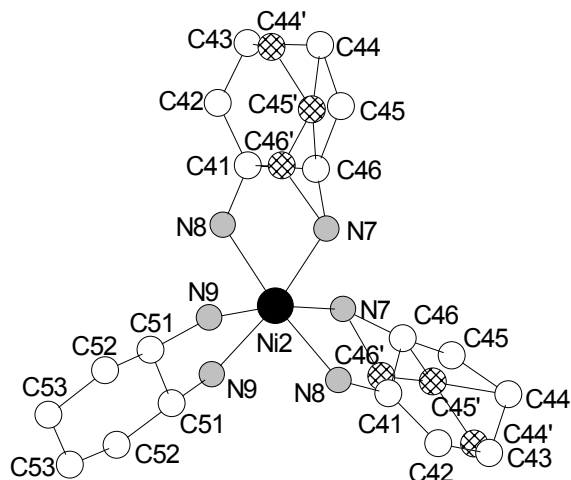
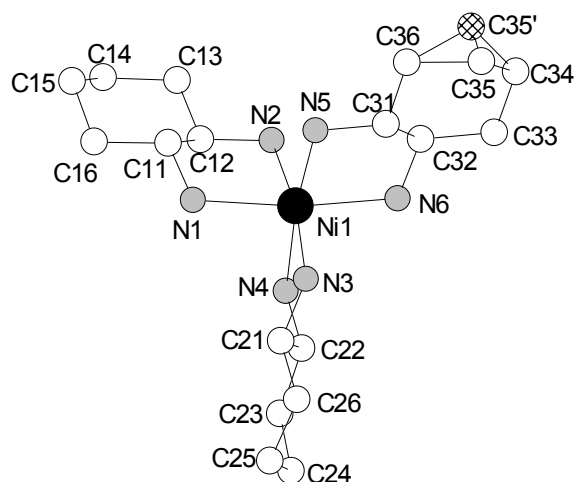
Anion : $[\text{SbS}_4]^{3-}$ Tab. 5 Geometrieparameter $[\text{SbS}_4]^{3-}$

Bindungsabstände [Å]

Sb - S(3)	2.3216 (15)	Sb - S(2)	2.3232 (13)
Sb - S(4)	2.3367 (13)	Sb - S(1)	2.3500 (14)

Bindungswinkel [°]

S(3) - Sb - S(2)	108.67 (5)	S(3) - Sb - S(4)	109.50 (5)
S(2) - Sb - S(4)	108.23 (6)	S(3) - Sb - S(1)	112.30 (5)
S(2) - Sb - S(1)	109.42 (5)	S(4) - Sb - S(1)	108.64 (5)

Kationen : $[\text{Ni}(\text{chxn})_3]^{2+}$ **Tab. 6 Geometrieparameter $[\text{Ni}(\text{chxn})_3]^{2+}$ für Ni(1)-Kation****Bindungsabstände [Å]**

Ni(1) - N(2)	2.116	(4)	Ni(1) - N(5)	2.119	(4)
Ni(1) - N(3)	2.121	(4)	Ni(1) - N(6)	2.130	(4)
Ni(1) - N(4)	2.141	(4)	Ni(1) - N(1)	2.143	(4)
N(1) - C(11)	1.469	(7)	N(2) - C(12)	1.471	(6)
C(11) - C(12)	1.504	(7)	C(11) - C(16)	1.521	(7)
C(12) - C(13)	1.528	(8)	C(13) - C(14)	1.524	(8)
C(14) - C(15)	1.490	(10)	C(15) - C(16)	1.513	(9)
N(3) - C(21)	1.462	(7)	N(4) - C(22)	1.442	(7)
N(5) - C(31)	1.466	(6)	N(6) - C(32)	1.456	(6)
C(21) - C(22)	1.502	(8)	C(21) - C(26)	1.505	(9)
C(22) - C(23)	1.535	(7)	C(23) - C(24)	1.490	(10)
C(24) - C(25)	1.483	(11)	C(25) - C(26)	1.494	(10)
C(31) - C(32)	1.432	(8)	C(31) - C(36)	1.519	(7)
C(32) - C(33)	1.521	(7)	C(33) - C(34)	1.500	(8)
C(34) - C(35)	1.456	(12)	C(34) - C(35')	1.50	(4)
C(35) - C(36)	1.541	(12)	C(35') - C(36)	1.55	(3)

Bindungswinkel [°]

N(2) - Ni(1) - N(5)	93.41	(17)	N(2) - Ni(1) - N(3)	171.47	(15)
N(5) - Ni(1) - N(3)	91.88	(16)	N(2) - Ni(1) - N(6)	94.25	(16)
N(5) - Ni(1) - N(6)	81.24	(14)	N(3) - Ni(1) - N(6)	93.17	(16)
N(2) - Ni(1) - N(4)	94.19	(16)	N(5) - Ni(1) - N(4)	171.38	(16)
N(3) - Ni(1) - N(4)	81.06	(15)	N(6) - Ni(1) - N(4)	94.13	(14)
N(2) - Ni(1) - N(1)	81.44	(16)	N(5) - Ni(1) - N(1)	92.56	(15)
N(3) - Ni(1) - N(1)	91.65	(16)	N(6) - Ni(1) - N(1)	172.26	(16)
N(4) - Ni(1) - N(1)	92.59	(15)	C(11) - N(1) - Ni(1)	108.0	(3)
C(12) - N(2) - Ni(1)	109.2	(3)	N(1) - C(11) - C(12)	109.3	(4)
N(1) - C(11) - C(16)	113.9	(5)	C(12) - C(11) - C(16)	111.5	(4)
N(2) - C(12) - C(11)	109.4	(4)	N(2) - C(12) - C(13)	112.7	(5)
C(11) - C(12) - C(13)	111.7	(4)	C(14) - C(13) - C(12)	111.7	(5)
C(15) - C(14) - C(13)	112.5	(5)	C(14) - C(15) - C(16)	111.1	(5)
C(15) - C(16) - C(11)	111.0	(5)	C(21) - N(3) - Ni(1)	108.8	(3)
C(22) - N(4) - Ni(1)	108.7	(3)	N(3) - C(21) - C(22)	108.4	(5)

N(3) - C(21) - C(26)	114.2 (5)	C(22) - C(21) - C(26)	113.0 (5)
N(4) - C(22) - C(21)	111.6 (5)	N(4) - C(22) - C(23)	114.8 (5)
C(21) - C(22) - C(23)	111.9 (5)	C(24) - C(23) - C(22)	113.7 (5)
C(25) - C(24) - C(23)	114.4 (6)	C(24) - C(25) - C(26)	112.0 (7)
C(25) - C(26) - C(21)	111.4 (6)	C(31) - N(5) - Ni(1)	109.3 (3)
C(32) - N(6) - Ni(1)	108.5 (3)	C(32) - C(31) - N(5)	112.2 (5)
C(32) - C(31) - C(36)	116.2 (6)	N(5) - C(31) - C(36)	114.0 (5)
C(31) - C(32) - N(6)	113.2 (5)	C(31) - C(32) - C(33)	114.6 (5)
N(6) - C(32) - C(33)	115.3 (4)	C(34) - C(33) - C(32)	113.7 (5)
C(35) - C(34) - C(33)	113.0 (8)	C(35') - C(34) - C(33)	124.2 (10)
C(34) - C(35) - C(36)	113.6 (9)	C(34) - C(35') - C(36)	111 (2)
C(31) - C(36) - C(35)	109.6 (7)	C(31) - C(36) - C(35')	120.8 (13)

Tab. 7 Geometrieparameter $[\text{Ni}(\text{chxn})_3]^{2+}$ für Ni(2)-Kation

Bindungsabstände [Å]

Ni(2) - N(9)	2.119 (5)	Ni(2) - N(7)	2.126 (5)
Ni(2) - N(8)	2.135 (5)		
N(7) - C(46)	1.435 (11)	N(7) - C(46')	1.593 (16)
N(8) - C(41)	1.441 (8)	N(9) - C(51)	1.474 (9)
C(41) - C(42)	1.487 (9)	C(41) - C(46')	1.293 (17)
C(41) - C(46)	1.482 (14)	C(43) - C(44')	1.29 (2)
C(42) - C(43)	1.499 (11)	C(43) - C(44)	1.54 (2)
C(44) - C(45)	1.50 (3)	C(44') - C(45')	1.54 (4)
C(45) - C(46)	1.59 (3)	C(45') - C(46')	1.38 (4)
C(51) - C(51)#1	1.491 (16)	C(51) - C(52)	1.531 (12)
C(52) - C(53)	1.619 (14)	C(53) - C(53)#1	1.33 (2)

Bindungswinkel [°]

N(9)#1 -Ni(2) - N(9)	81.3 (3)	N(9)#1 -Ni(2) - N(7)	93.5 (2)
N(9) - Ni(2) - N(7)	171.56 (19)	N(7) - Ni(2) - N(7)#1	92.4 (3)
N(9) - Ni(2) - N(8)#1	92.6 (2)	N(7) - Ni(2) - N(8)#1	94.36 (18)
N(9) - Ni(2) - N(8)	92.8 (2)	N(7) - Ni(2) - N(8)	80.72 (18)
N(8)#1 -Ni(2) - N(8)	172.9 (3)	N(7) - C(46) - C(41)	110.1 (9)
N(7) - C(46) - C(45)	113.6 (12)	N(8) - C(41) - C(46)	114.7 (6)
N(8) - C(41) - C(42)	117.6 (6)	N(9) - C(51) - C(51)#1	108.1 (5)
N(9) - C(51) - C(52)	111.0 (7)	C(41) - C(46') - N(7)	111.5 (12)
C(45') - C(46') - N(7)	113.4 (18)	C(51) - N(9) - Ni(2)	108.0 (4)
C(46) - N(7) - Ni(2)	109.7 (5)	C(46') - N(7) - Ni(2)	106.9 (7)
C(41) - N(8) - Ni(2)	109.5 (4)	C(46') - C(41) - N(8)	121.2 (9)
C(46') - C(41) - C(42)	118.9 (9)	C(46) - C(41) - C(42)	122.0 (8)
C(41) - C(42) - C(43)	114.4 (7)	C(44') - C(43) - C(42)	119.0 (12)
C(42) - C(43) - C(44)	118.4 (8)	C(45) - C(44) - C(43)	114.2 (14)
C(44) - C(45) - C(46)	110.9 (18)	C(41) - C(46) - C(45)	114.7 (12)
C(43) - C(44') - C(45')	111.3 (19)	C(46') - C(45') - C(44')	115 (2)
C(41) - C(46') - C(45')	120.2 (18)	C(51)#1 -C(51) - C(52)	115.5 (6)
C(51) - C(52) - C(53)	106.4 (9)	C(53)#1 -C(53) - C(52)	115.1 (9)

7.4. Meßprotokoll von $[\text{Co}(\text{chxn})_3]_3(\text{SbS}_4)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$

Tab. 1 Meßprotokoll

Kristall Daten:

Verbindung:	$[\text{Co}(\text{C}_6\text{H}_{14}\text{N}_2)_3]_3(\text{SbS}_4)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$
Formel:	$\text{Co}_3\text{Sb}_2\text{S}_8\text{C}_{54}\text{H}_{134}\text{N}_{18}\text{O}_4$
Kristall-Farbe, -Habitus:	farblose Kristalle
Kristallformat:	0.2 mm · 0.2 mm · 0.3 mm
Molekulargewicht:	1776,6 g/mol
Raumgruppe:	Monoklin C2/c IT.-Nr.: 15
Berechnete Dichte:	1.363 g/cm ³
F(000):	3708
Gitterparameter	Least-Squares-Verfeinerung von 8000 Reflexlagen im Winkelbereich zwischen $3.8^\circ \leq 2\theta \leq 56.3^\circ$
	a = 35.480(7) Å
	b = 13.616(3) Å
	c = 19.748(4) Å
	$\alpha = 90^\circ$
	$\beta = 114.84(3)^\circ$
	$\gamma = 90^\circ$
	V = 8657(3) Å ³
	Z = 4

Datensammlung

Gerät:	Imaging Plate Diffraction System (IPDS)
Strahlung:	Mo-K α ; 71.073 pm; Graphit-Monochromato
Messtemperatur:	293(2) K
Messbereich:	$3.8^\circ \leq 2\theta \leq 56.3^\circ$ -46 $\leq h \leq 46$ -16 $\leq k \leq 17$ -25 $\leq l \leq 25$
Messbereich in Phi:	0-200° (250 Bilder a 0.5°)
Belichtungszeit/Bild	14 min.
Phi-Messmodus:	Oszillierend
Detektor-Abstand:	60 mm
Indizierung:	8000 Reflexe
Mosaikbreite:	0.008
Integration:	Dynamische Profile
Orientierungskontrolle:	min.: 50 / max.: 200

Strukturlösung und Verfeinerung:

Reflexe:	36881 gemessene Reflexe
	664 systematische ausgelöschte Reflexe
	9534 unabhängige Reflexe
	0 unterdrückte Reflexe
	9534 unabhängige Reflexe zu Verfeinerung verwendet
	7103 unabhängige Reflexe mit $F_o > 4\sigma(F_o)$
Durchschnittliches $I/\sigma(I)$	37.45

R _{int} :	$\Sigma F_o^2 - (F_o^2)_{\text{mean}} / [\Sigma F_o^2] = 0.0720$	
Absorptionskorrektur	$\mu = 1.419 \text{ mm}^{-1}$; keine Absorptionskorrektur	
Strukturlösung:	Direkte Methoden (XS-97)	
Strukturverfeinerung:	Full-Matrix Least-Squares gegen F^2 (SHELXL-97)	
Parameter:	In der asymmetrischen Einheit: 27 C-, 9 N-, 2 Co-, 1 Sb-, 2O-, 4 S-Atome anisotrope Auslenkungsparameter 67 H-Atome isotrope Auslenkungsparameter 469 Parameter full matrix verfeinert	
Reflexe pro Parameter	15.14	
Wasserstoffatome:	Die Wasserstoffatome der Chelatliganden wurden geometrisch ideal positioniert ($d_{\text{C-H}} = 0.97 \text{ \AA}$) ($d_{\text{N-H}}$ (primär) = 0.90 \AA) und mit individuellen isotropen Auslenkungsparametern [$U_{\text{iso}} = 1.2 \times U_{\text{eq}}(\text{C}_{\text{C-H}}), \text{C}_{\text{N-H}}$] nach dem Reitermodell verfeinert.	
Atomformfaktoren:	Für Neutralatome	
LP-Korrektur:	Ja	
Extinktionskorrektur:	-	
Gewichtung:	$w = 1/[\sigma^2(F_o^2) + (0.07880 \cdot P)^2 + 42.1600 \cdot P]$; $P = (\text{Max}(F_o^2, 0) + 2 \cdot F_c^2) / 3$	
Shift/Error:	≤ 0.001 im letzten Verfeinerungszyklus	
Restelektronendichte:	max.: 1.23 min.: -1.27	
R1 für 7103 $F_o > 4\sigma(F_o)$	$R1 = \Sigma F_o - F_c / \Sigma F_o $	= 0.0598
R1 für alle 9534 Reflexe		= 0.0802
wR2 für 7103 $F_o > 4\sigma(F_o)$	$wR2 = [\Sigma [w(F_o^2 - F_c^2)^2] / \Sigma [w(F_o^2)^2]]^{1/2}$	= 0.1583
wR2 für alle 9534 Reflexe		= 0.1741
Goodness of fit (Alle R.)	$S = [\Sigma [w(F_o^2 - F_c^2)^2] / (n-p)]^{1/2}$	= 1.066
Restrained GoF (Alle R.)		= 1.066
Restraints		0

Bemerkungen:

Datensammlung und Datenreduktion: STOE IPDS-Programmpaket; Graphik: Diamond Version 2.1c;
Erstellung von Tabellen: CIFTAB in SHELXL-97

Sechs Kohlenstoffatome der Chelat-Liganden liegen fehlgeordnet vor. Diese wurden mit dem Splitmodell verfeinert. Die Kohlenstoffatome C35, C44, C45, C46, C52 und C53 wurden mit anisotropen Auslenkungsparametern und einer Besetzung von 50% verfeinert.

Synthese: aus den Elementen Co(88.5mg), Sb(122mg), S(128mg), 10ml 40%iger DIEN-Lösung im 30ml-Teflonbehälter (DIEN = *trans*-1,2-Diaminocyclohexan), 5 Tage bei 110°C.

Tab. 2 Atomkoordinaten [$\cdot 10^4$] und isotrope Auslenkungsparameter [$\text{\AA}^2 \cdot 10^3$]

	X	Y	Z	U_{eq}
Sb(1)	1480 (1)	5019 (1)	3125 (1)	32 (1)
Co(1)	2819 (1)	-89 (1)	3950 (1)	34 (1)
Co(2)	0	5026 (1)	2500	45 (1)
S(1)	2194 (1)	5175 (1)	3434 (1)	41 (1)
S(2)	1268 (1)	6353 (1)	3619 (1)	49 (1)
S(3)	1367 (1)	3592 (1)	3656 (1)	48 (1)
S(4)	1086 (1)	4960 (1)	1840 (1)	48 (1)
N(9)	327 (2)	3809 (4)	2286 (3)	64 (1)
N(7)	297 (1)	6132 (4)	2112 (3)	61 (1)
N(5)	2958 (1)	-1460 (3)	4569 (2)	39 (1)
N(8)	439 (1)	5128 (4)	3671 (3)	52 (1)
N(4)	2758 (1)	1238 (3)	3289 (2)	41 (1)
N(1)	2515 (1)	588 (3)	4579 (2)	42 (1)
N(3)	3416 (1)	572 (3)	4584 (2)	42 (1)
N(6)	3042 (1)	-949 (3)	3271 (2)	41 (1)
N(2)	2180 (1)	-507 (3)	3276 (3)	43 (1)
C(22)	3171 (2)	1672 (4)	3516 (3)	49 (1)
C(31)	3067 (2)	-1992 (4)	3500 (4)	62 (2)
C(21)	3411 (2)	1598 (4)	4351 (3)	45 (1)
C(26)	3845 (2)	2037 (4)	4617 (3)	54 (1)
C(11)	2081 (2)	254 (6)	4283 (4)	63 (2)
C(12)	1914 (2)	110 (5)	3475 (4)	69 (2)
C(32)	3204 (2)	-2076 (4)	4300 (4)	55 (2)
C(23)	3163 (2)	2720 (4)	3245 (4)	62 (2)
C(24)	3601 (3)	3111 (5)	3485 (5)	81 (2)
C(25)	3841 (3)	3057 (5)	4308 (4)	73 (2)
C(36)	3328 (2)	-2598 (4)	3192 (4)	60 (2)
C(16)	1805 (2)	875 (5)	4531 (4)	60 (2)
C(33)	3258 (2)	-3126 (4)	4575 (4)	54 (1)
C(13)	1455 (2)	-241 (6)	3147 (4)	68 (2)
C(34)	3493 (3)	-3746 (5)	4265 (5)	92 (3)
C(15)	1351 (2)	607 (9)	4155 (5)	102 (3)
C(14)	1199 (3)	443 (10)	3346 (6)	117 (4)
C(41)	294 (3)	5817 (7)	4052 (4)	91 (3)
C(42)	555 (2)	5991 (7)	4858 (4)	76 (2)
C(43)	384 (4)	6715 (9)	5225 (6)	115 (4)
C(51)	81 (2)	2916 (5)	2210 (5)	95 (3)
C(35)	3461 (13)	-3570 (20)	3530 (20)	144 (17)
C(46)	8 (3)	6574 (8)	3555 (6)	41 (2)
C(45)	-193 (10)	7180 (30)	3990 (30)	82 (8)
C(44)	123 (5)	7533 (14)	4717 (9)	85 (5)
C(52)	293 (8)	1864 (17)	2390 (20)	168 (18)
C(53)	-8 (18)	940 (20)	2340 (60)	230 (50)
C(35')	3322 (7)	-3700 (20)	3478 (16)	70 (8)
C(46')	-100 (4)	6079 (15)	3780 (10)	81 (5)
C(45')	-243 (15)	6900 (40)	4090 (40)	150 (20)
C(44')	-22 (4)	6838 (11)	4987 (8)	94 (6)
C(52')	341 (4)	2090 (11)	2081 (8)	83 (7)
C(53')	87 (10)	1181 (18)	2040 (30)	150 (20)
O(1)	2291 (2)	2794 (4)	3846 (4)	74 (2)
O(2)	2115 (2)	-2538 (4)	3820 (4)	73 (2)

Äquivalente isotrope U berechnet als ein Drittel der Spur des orthogonalisierten U_{ij} Tensors

Tab. 3 Anisotrope Auslenkungsparameter [$\text{\AA}^2 \cdot 10^3$]

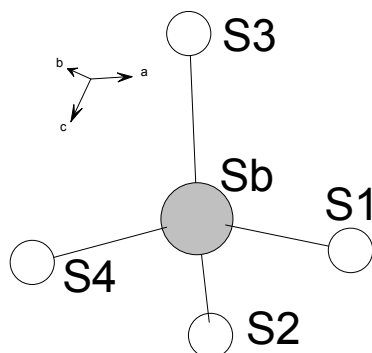
	U ₁₁	U ₂₂	U ₃₃	U ₂₃	U ₁₃	U ₁₂
Sb	28 (1)	40 (1)	24 (1)	0 (1)	6 (1)	-2 (1)
Co(1)	40 (1)	29 (1)	28 (1)	2 (1)	11 (1)	1 (1)
Co(2)	29 (1)	55 (1)	43 (1)	0	7 (1)	0
S(1)	30 (1)	50 (1)	37 (1)	-3 (1)	9 (1)	-3 (1)
S(2)	50 (1)	50 (1)	40 (1)	7 (1)	15 (1)	-7 (1)
S(3)	37 (1)	74 (1)	23 (1)	1 (1)	5 (1)	-4 (1)
S(4)	34 (1)	54 (1)	53 (1)	-15 (1)	12 (1)	-1 (1)
N(8)	40 (2)	75 (3)	67 (4)	-9 (3)	13 (2)	8 (2)
N(7)	31 (2)	81 (3)	56 (4)	15 (3)	5 (2)	-4 (2)
N(6)	54 (2)	35 (2)	27 (2)	4 (2)	17 (2)	0 (2)
N(9)	35 (2)	68 (3)	45 (3)	3 (2)	9 (2)	1 (2)
N(1)	46 (2)	38 (2)	32 (2)	6 (2)	10 (2)	2 (2)
N(4)	46 (2)	46 (2)	31 (3)	-7 (2)	13 (2)	-2 (2)
N(2)	48 (2)	37 (2)	31 (2)	6 (2)	7 (2)	-3 (2)
N(5)	53 (2)	40 (2)	30 (2)	7 (2)	16 (2)	7 (2)
N(3)	45 (2)	40 (2)	39 (3)	-12 (2)	12 (2)	-1 (2)
C(31)	64 (3)	38 (2)	44 (3)	4 (2)	23 (3)	-2 (2)
C(12)	102 (5)	44 (3)	47 (4)	7 (2)	39 (3)	22 (3)
C(32)	60 (3)	40 (2)	32 (3)	2 (2)	18 (2)	-6 (2)
C(33)	57 (3)	56 (3)	42 (4)	-2 (2)	14 (3)	-10 (3)
C(21)	55 (3)	90 (4)	44 (4)	-15 (3)	20 (3)	-4 (3)
C(22)	51 (3)	85 (5)	61 (5)	-25 (3)	14 (3)	11 (3)
C(11)	81 (4)	41 (3)	51 (4)	13 (2)	35 (3)	15 (3)
C(36)	77 (4)	44 (3)	58 (4)	20 (3)	23 (3)	1 (3)
C(35)	107 (6)	63 (4)	77 (6)	17 (4)	41 (5)	-15 (4)
C(34)	88 (5)	63 (4)	68 (5)	-6 (3)	32 (4)	-30 (4)
C(13)	83 (4)	51 (3)	46 (4)	2 (3)	28 (3)	21 (3)
C(26)	60 (4)	71 (4)	52 (4)	-7 (3)	26 (3)	11 (3)
C(14)	71 (4)	40 (3)	48 (4)	14 (2)	22 (3)	10 (2)
C(23)	42 (3)	86 (4)	61 (5)	-27 (3)	8 (3)	6 (3)
C(15)	144 (8)	55 (4)	88 (7)	19 (4)	58 (6)	44 (4)
C(25)	57 (4)	185 (10)	71 (6)	-37 (6)	35 (4)	5 (5)
C(24)	53 (4)	185 (11)	95 (8)	-42 (7)	13 (4)	22 (6)
C(41)	89 (6)	118 (7)	45 (5)	5 (4)	8 (4)	44 (5)
C(42)	54 (4)	119 (6)	42 (4)	-15 (4)	7 (3)	-7 (4)
C(43)	120 (9)	146 (9)	57 (7)	-14 (6)	17 (5)	26 (7)
C(51)	51 (4)	72 (4)	115 (9)	-21 (4)	-12 (4)	13 (3)
C(16)	310 (50)	72 (17)	120 (30)	45 (17)	160 (30)	100 (30)
C(46)	29 (5)	55 (6)	37 (6)	-4 (5)	13 (4)	-9 (4)
C(45)	30 (7)	113 (16)	82 (17)	-63 (13)	4 (9)	7 (9)
C(44)	81 (10)	117 (13)	50 (11)	-49 (9)	20 (8)	-15 (10)
C(52)	69 (12)	55 (12)	370 (50)	30 (20)	80 (20)	14 (10)
C(53)	180 (30)	51 (15)	380(100)	-10 (30)	50 (40)	-70 (20)
C(16')	69 (9)	39 (8)	73 (17)	-19 (9)	3 (9)	19 (6)
C(46')	41 (7)	117 (14)	68 (12)	-31 (10)	6 (7)	7 (8)
C(45')	80 (20)	190 (40)	110 (30)	-70 (30)	-16 (19)	30 (20)
C(44')	73 (11)	125 (17)	76 (14)	-30 (11)	25 (9)	-5 (10)
C(52')	51 (9)	43 (9)	116 (15)	-10 (9)	-5 (9)	-5 (6)
C(53')	68 (13)	35 (13)	270 (50)	-22 (15)	-10 (20)	-6 (10)
O(1)	68 (4)	46 (3)	102 (5)	3 (2)	31 (3)	16 (2)
O(2)	66 (4)	52 (3)	109 (5)	-8 (3)	44 (4)	-20 (3)

Der Temperaturfaktorexponent hat die Form: $-2\pi^2(h^2 \cdot a^2 U_{11} + \dots + 2hka \cdot b \cdot U_{12})$

Tab. 4 H-Atomkoordinaten [$\cdot 10^4$] und isotrope Auslenkungsparameter [$\text{\AA}^2 \cdot 10^3$]

	X	Y	Z	U_{eq}
H(1A)	2648	423	5064	51
H(1B)	2523	1246	4543	51
H(2A)	2120	-435	2789	52
H(2B)	2141	-1141	3359	52
H(3A)	3475	548	5074	50
H(3B)	3614	237	4509	50
H(4A)	2649	1087	2800	50
H(4B)	2587	1668	3366	50
H(5A)	3101	-1340	5060	46
H(5B)	2720	-1770	4501	46
H(6A)	2867	-887	2786	50
H(6B)	3294	-734	3333	50
H(7A)	412	6593	2466	73
H(7B)	500	5858	2015	73
H(8A)	469	4534	3888	63
H(8B)	689	5319	3702	63
H(9A)	359	3918	1864	77
H(9B)	580	3742	2665	77
H(11)	2089	-399	4497	76
H(12)	1913	756	3256	83
H(13A)	1348	-286	2609	81
H(13B)	1441	-889	3339	81
H(22)	3318	1274	3292	58
H(31)	2784	-2254	3269	74
H(21)	3260	1981	4579	53
H(26A)	3971	2066	5158	64
H(26B)	4014	1610	4465	64
H(32)	3484	-1792	4519	66
H(23A)	3019	2738	2705	74
H(23B)	3013	3135	3448	74
H(24A)	3742	2731	3245	98
H(24B)	3588	3788	3324	98
H(25A)	3722	3512	4543	88
H(25B)	4125	3262	4436	88
H(36A)	3168	-2683	2659	72
H(36B)	3574	-2222	3261	72
H(16A)	1900	805	5066	72
H(16B)	1837	1560	4428	72
H(33A)	3403	-3127	5115	65
H(33B)	2986	-3415	4442	65
H(34A)	3784	-3699	4604	111
H(34B)	3410	-4422	4280	111
H(15A)	1306	15	4384	122
H(15B)	1190	1130	4239	122
H(14A)	917	189	3156	140
H(14B)	1189	1068	3104	140
H(41)	84	5398	4107	109
H(42A)	826	6219	4915	91
H(42B)	596	5369	5119	91
H(43A)	614	7010	5643	138
H(43B)	215	6364	5424	138
H(51)	-152	2902	1715	114
H(35A)	3269	-4047	3197	173
H(35B)	3730	-3702	3532	173
H(46)	174	7027	3405	49
H(45A)	-339	7743	3690	98

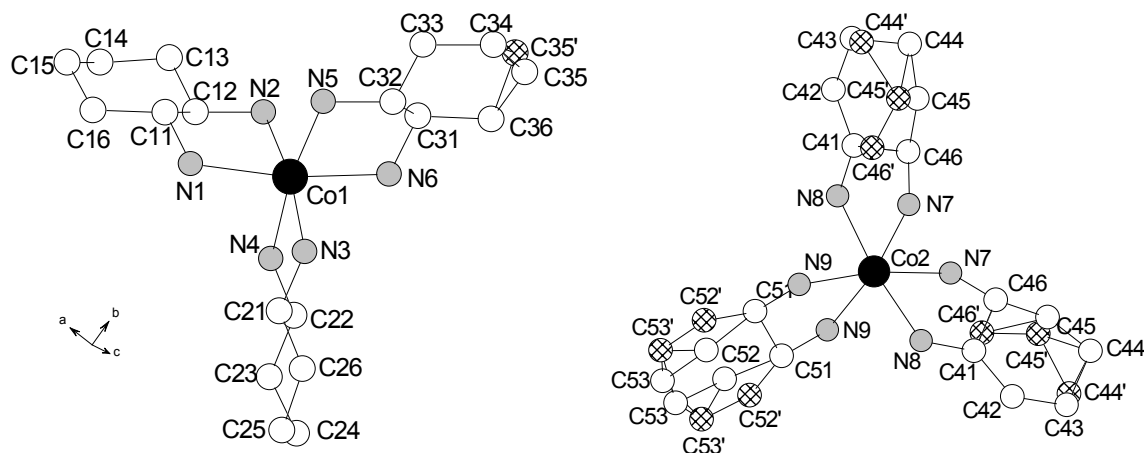
H(45B)	-395	6778	4072	98
H(44A)	-16	7887	4973	102
H(44B)	306	7991	4627	102
H(52A)	492	1865	2904	202
H(52B)	443	1768	2091	202
H(53A)	130	326	2377	271
H(53B)	-255	978	1883	271
H(35C)	3039	-3939	3274	84
H(35D)	3481	-4124	3298	84
H(46')	-237	5508	3880	98
H(45C)	-542	6869	3916	174
H(45D)	-174	7517	3925	174
H(44C)	-76	7437	5197	112
H(44D)	-138	6293	5154	112
H(52C)	611	2048	2489	100
H(52D)	373	2193	1627	100
H(53C)	229	632	1946	184
H(53D)	-176	1244	1617	184
HO1A	2370(20)	3420(60)	3660(40)	80(20)
HO1B	2110(30)	2770(70)	3850(60)	80(40)
HO2A	1990(30)	-2620(70)	3850(60)	60(30)
HO2B	2240(40)	-2910(90)	3540(70)	150(50)

Anion : $[\text{SbS}_4]^{3-}$ Tab. 5 Geometrieparameter $[\text{SbS}_4]^{3-}$ Bindungsabstände [\AA]

Sb(1) - S(3)	2.3214 (14)	Sb(1) - S(4)	2.3275 (16)
Sb(1) - S(2)	2.3328 (14)	Sb(1) - S(1)	2.3507 (13)

Bindungswinkel [$^\circ$]

S(3) - Sb(1) - S(4)	108.92 (5)	S(3) - Sb(1) - S(2)	108.38 (6)
S(4) - Sb(1) - S(2)	109.30 (5)	S(3) - Sb(1) - S(1)	109.30 (5)
S(4) - Sb(1) - S(1)	112.03 (6)	S(2) - Sb(1) - S(1)	108.84 (5)

Kationen : $[\text{Co}(\text{chxn})_3]^{2+}$ Tab. 6 Geometrieparameter $[\text{Co}(\text{chxn})_3]^{2+}$ für Co(1)-KationBindungsabstände [\AA]

Co(1) - N(3)	2.152	(4)	Co(1) - N(1)	2.164	(4)
Co(1) - N(6)	2.165	(4)	Co(1) - N(2)	2.169	(4)
Co(1) - N(5)	2.172	(4)	Co(1) - N(4)	2.185	(4)
N(5) - C(32)	1.463	(7)			
N(4) - C(22)	1.464	(7)	N(1) - C(11)	1.471	(8)
N(3) - C(21)	1.469	(6)	N(6) - C(31)	1.481	(7)
N(2) - C(12)	1.437	(7)			
C(11) - C(12)	1.463	(10)	C(11) - C(16)	1.520	(8)
C(12) - C(13)	1.553	(9)	C(13) - C(14)	1.466	(11)
C(16) - C(15)	1.509	(10)	C(15) - C(14)	1.472	(12)
C(22) - C(21)	1.508	(8)	C(21) - C(26)	1.526	(8)
C(22) - C(23)	1.520	(7)	C(23) - C(24)	1.517	(10)
C(26) - C(25)	1.515	(9)	C(24) - C(25)	1.487	(11)
C(31) - C(32)	1.449	(9)	C(31) - C(36)	1.544	(8)
C(32) - C(33)	1.513	(7)	C(36) - C(35)	1.46	(3)
C(36) - C(35')	1.61	(3)	C(33) - C(34)	1.485	(9)
C(34) - C(35')	1.41	(3)	C(34) - C(35)	1.43	(4)

Bindungswinkel [$^\circ$]

N(3) - Co(1) - N(1)	95.39	(17)	N(3) - Co(1) - N(6)	93.46	(18)
N(1) - Co(1) - N(6)	170.40	(16)	N(3) - Co(1) - N(2)	170.55	(16)
N(1) - Co(1) - N(2)	79.59	(16)	N(6) - Co(1) - N(2)	92.15	(17)
N(3) - Co(1) - N(5)	95.56	(16)	N(1) - Co(1) - N(5)	95.31	(16)
N(6) - Co(1) - N(5)	80.11	(15)	N(2) - Co(1) - N(5)	92.89	(17)
N(3) - Co(1) - N(4)	80.14	(15)	N(1) - Co(1) - N(4)	92.44	(17)
N(6) - Co(1) - N(4)	92.74	(16)	N(2) - Co(1) - N(4)	92.01	(17)
N(5) - Co(1) - N(4)	171.48	(17)			
C(32) - N(5) - Co(1)	108.5	(3)	C(41) - N(8) - Co(2)	110.2	(4)
C(22) - N(4) - Co(1)	108.4	(3)	C(11) - N(1) - Co(1)	109.3	(3)
C(21) - N(3) - Co(1)	109.6	(3)	C(31) - N(6) - Co(1)	108.7	(3)

C(12) - N(2) - Co(1)	108.4	(3)	N(4) - C(22) - C(21)	109.9	(4)
N(4) - C(22) - C(23)	113.8	(5)	C(21) - C(22) - C(23)	111.5	(5)
C(32) - C(31) - N(6)	111.0	(5)	C(32) - C(31) - C(36)	113.9	(5)
N(6) - C(31) - C(36)	111.2	(5)	N(3) - C(21) - C(22)	109.4	(4)
N(3) - C(21) - C(26)	112.7	(5)	C(22) - C(21) - C(26)	112.0	(5)
C(25) - C(26) - C(21)	112.5	(5)	C(12) - C(11) - N(1)	110.6	(6)
C(12) - C(11) - C(16)	113.9	(6)	N(1) - C(11) - C(16)	114.1	(5)
N(2) - C(12) - C(11)	111.4	(6)	N(2) - C(12) - C(13)	113.6	(5)
C(11) - C(12) - C(13)	111.7	(7)	C(31) - C(32) - N(5)	111.9	(5)
C(31) - C(32) - C(33)	113.6	(5)	N(5) - C(32) - C(33)	114.7	(5)
C(24) - C(23) - C(22)	110.8	(5)	C(25) - C(24) - C(23)	111.5	(6)
C(24) - C(25) - C(26)	112.9	(6)	C(35) - C(36) - C(31)	115.8	(16)
C(31) - C(36) - C(35')	105.2	(12)	C(15) - C(16) - C(11)	114.0	(6)
C(34) - C(33) - C(32)	113.5	(6)	C(14) - C(13) - C(12)	110.6	(7)
C(35') - C(34) - C(33)	112.0	(13)	C(35) - C(34) - C(33)	120.2	(15)
C(14) - C(15) - C(16)	113.6	(7)	C(13) - C(14) - C(15)	113.6	(8)

Tab. 7 Geometrieparameter $[\text{Co}(\text{chxn})_3]^{2+}$ für Co(2)-KationBindungsabstände [\AA]

Co(2) - N(7)	2.156	(5)	Co(2) - N(9)	2.163	(5)
Co(2) - N(8)	2.183	(5)			
N(7) - C(46)	1.439	(11)	N(7) - C(46')	1.601	(18)
N(8) - C(41)	1.428	(9)	N(9) - C(51)	1.466	(9)
C(41) - C(46')	1.320	(15)	C(41) - C(42)	1.485	(10)
C(41) - C(46)	1.490	(13)	C(42) - C(43)	1.497	(12)
C(43) - C(44')	1.326	(16)	C(43) - C(44)	1.52	(2)
C(51) - C(51)#1	1.485	(19)	C(51) - C(52')	1.541	(16)
C(51) - C(52)	1.59	(2)	C(46) - C(45)	1.56	(3)
C(45) - C(44)	1.48	(4)	C(52) - C(53)	1.62	(5)
C(52) - C(53)#1	1.82	(9)	C(46') - C(45')	1.46	(5)
C(45') - C(44')	1.61	(6)	C(52') - C(53')	1.51	(3)

Bindungswinkel [$^\circ$]

N(7) - Co(2) - N(7)#1	91.4	(3)	N(7) - Co(2) - N(9)#1	170.7	(2)
N(7) - Co(2) - N(9)	94.8	(2)	N(9)#1 - Co(2) - N(9)	80.0	(3)
N(7) - Co(2) - N(8)	95.39	(19)	N(9) - Co(2) - N(8)	93.1	(2)
N(7) - Co(2) - N(8)#1	79.46	(19)	N(9) - Co(2) - N(8)#1	92.5	(2)
N(8) - Co(2) - N(8)#1	172.7	(3)	C(51) - N(9) - Co(2)	108.2	(4)
C(46)#1 - N(7) - Co(2)	109.0	(5)	C(46')#1 - N(7) - Co(2)	107.9	(6)
N(7)#1 - C(46) - C(41)	110.9	(9)	N(7)#1 - C(46) - C(45)	112.5	(14)
C(41) - C(46') - N(7)#1	111.0	(12)	C(45') - C(46') - N(7)#1	111	(3)
C(46') - C(41) - N(8)	121.2	(9)	N(8) - C(41) - C(42)	117.9	(6)
N(8) - C(41) - C(46)	113.8	(7)	N(9) - C(51) - C(51)#1	109.1	(6)
N(9) - C(51) - C(52')	104.6	(8)	N(9) - C(51) - C(52)	121.5	(10)
C(42) - C(41) - C(46)	122.8	(8)	C(41) - C(42) - C(43)	115.2	(7)
C(44') - C(43) - C(42)	120.9	(10)	C(42) - C(43) - C(44)	114.9	(10)
C(51)#1 - C(51) - C(52')	125.5	(8)	C(51)#1 - C(51) - C(52)	97.2	(15)
C(34) - C(35) - C(36)	119	(2)	C(41) - C(46) - C(45)	110	(2)
C(44) - C(45) - C(46)	112	(2)	C(45) - C(44) - C(43)	114	(2)
C(46') - C(41) - C(42)	118.1	(10)	C(51) - C(52) - C(53)	117	(3)
C(51) - C(52) - C(53)#1	115	(2)	C(34) - C(35') - C(36)	111.4	(15)
C(41) - C(46') - C(45')	122	(2)	C(46') - C(45') - C(44')	109	(4)
C(43) - C(44') - C(45')	111	(2)	C(53') - C(52') - C(51)	103	(2)

7.5. Meßprotokoll von $[\text{Mn}(\text{chxn})_3]_2[\text{Mn}(\text{chxn})_2(\text{SbS}_4)_2] \cdot 6\text{H}_2\text{O}$

Tab. 1 Messprotokoll

Kristall Daten:

Verbindung:	$[\text{Mn}(\text{C}_6\text{H}_{14}\text{N}_2)_3]_2[\text{Mn}(\text{C}_6\text{H}_{14}\text{N}_2)_2(\text{SbS}_4)_2] \cdot 6\text{H}_2\text{O}$
Formel:	$\text{Mn}_3\text{Sb}_2\text{S}_8\text{C}_{48}\text{H}_{124}\text{N}_{16}\text{O}_6$
Kristall-Farbe, -Habitus:	blaßgelbe Plättchen
Kristallformat:	0.2 mm · 0.2 mm · 0.05 mm
Molekulargewicht:	1429.95 g/mol
Raumgruppe:	monoklin C2/c IT.-Nr.: 15
Berechnete Dichte:	1.197 g/cm ³
F(000):	3492
Gitterparameter	Least-Squares-Verfeinerung von 7998 Reflexlagen im Winkelbereich zwischen $4^\circ \leq 2\theta \leq 56^\circ$ $a = 32.611(2) \text{ \AA}$ $b = 13.680(1) \text{ \AA}$ $\alpha = \gamma = 90.0^\circ$ $c = 19.997(1) \text{ \AA}$ $\beta = 117.237(5)^\circ$ $V = 7931.7(8) \text{ \AA}^3$ $Z = 4$

Datensammlung

Gerät:	Imaging Plate Diffraction System (IPDS)
Strahlung:	Mo-K α ; 71.073 pm; Graphit-Monochromator
Messtemperatur:	293 (2)
Messbereich:	$4^\circ \leq 2\theta \leq 56^\circ$ $-42 \leq h \leq 41$ $-18 \leq k \leq 18$ $-25 \leq l \leq 25$
Messbereich in Phi:	0-200° (200 Bilder a 1°)
Belichtungszeit/Bild	20 min.
Phi-Messmodus:	Oszillierend
Detektor-Abstand:	60 mm
Indizierung:	1181 Reflexe
Mosaikbreite:	0.013
Integration:	Dynamische Profile; Keine Überlappung;
Orientierungskontrolle:	200 Reflexe mit mit $F_o > 6\sigma(F_o)$

Strukturlösung und Verfeinerung:

Reflexe:	36741 gemessene Reflexe 709 systematisch ausgelöschte Reflexe 9232 unabhängige Reflexe 0 unterdrückten Reflexe 9232 unabhängige Reflexe zu Verfeinerung verwendet 6100 unabhängige Reflexe mit $F_o > 4\sigma(F_o)$
Durchschnittliches $I/\sigma(I)$	13.44
$R_{\text{int.}}$:	$\Sigma F_o^2 - (F_o^2)_{\text{mean}} / [\Sigma F_o^2] = 0.0514$
Absorptionskorrektur:	Keine; $\mu = 1.40 \text{ mm}^{-1}$

Strukturlösung:	Direkte Methoden (XS-97)	
Strukturverfeinerung:	Full-Matrix Least-Squares gegen F^2 (SHELXL-97)	
Parameter:	In der asymmetrischen Einheit:	
	1 Sb-, 2 Mn-, 4 S-, 8 N-, 24 C-, 2 O-Atome	anisotrope Auslenkungsparameter
	1 O-, ?H-Atome	isotrope Auslenkungsparameter
	408 Parameter full matrix verfeinert	
Reflexe pro Parameter:	14.95	
Atomformfaktoren:	Für Neutralatome	
LP-Korrektur:	Ja	
Extinktionskorrektur:	Keine	
Gewichtung:	$w = 1/[\sigma^2(F_o^2) + (0.0680 \cdot P)^2 + 8.5 \cdot P]$; $P = (\text{Max}(F_o^2, 0) + 2 \cdot F_c^2) / 3$	
Shift/Error:	≤ 0.001 im letzten Verfeinerungszyklus	
Restelektronendichte:	Max.: 1.07 / Min.: -0.63 e/Å ³	
R1 für 6100 $F_o > 4\sigma(F_o)$	$R1 = \Sigma F_o - F_c / \Sigma F_o $	= 0.0448
R1 für alle 9232 Reflexe		= 0.0766
wR2 für 6100 $F_o > 4\sigma(F_o)$	$wR2 = [\Sigma[w(F_o^2 - F_c^2)^2] / \Sigma[w(F_o^2)^2]]^{1/2}$	= 0.1126
wR2 für alle 9232 Reflexe		= 0.1263
Goodness of fit (Alle R.)	$S = [\Sigma[w(F_o^2 - F_c^2)^2] / (n-p)]^{1/2}$	= 1.005
Restrained GoF (Alle R.)		= 1.005
Restraints	0	

Bemerkungen:

Datensammlung und Datenreduktion: STOE IPDS-Programmpaket; Graphik: SHELXTL PC XP;
Erstellung von Tabellen: SHELXL-97 CIFTAB

Drei Kohlenstoffatome und ein Sauerstoffatom liegen fehlgeordnet vor. Diese wurden mit dem Splitmodell verfeinert. Die Kohlenstoffatome C31, C32 und C34 sowie das Sauerstoffatom O3 wurden mit anisotropen Auslenkungsparametern und einer Besetzung von 50% verfeinert.

Synthese: aus den Elementen Mn(55mg), Sb(122mg), S(80mg), 5ml 50%iger DIEN-Lösung im 30ml-Teflonbehälter (DIEN = *trans*-1,2-Diaminocyclohexan), 4 Tage bei 130°C.

Tab. 2 Atomkoordinaten [$\cdot 10^4$] und isotrope Auslenkungsparameter [$\text{\AA}^2 \cdot 10^3$]

	X	Y	Z	U_{eq}
Mn(1)	7150 (1)	5048 (1)	3479 (1)	39 (1)
Mn(2)	5000	5000	5000	49 (1)
N(1)	7189 (1)	6408 (2)	2849 (2)	47 (1)
N(2)	6474 (1)	5799 (2)	3186 (2)	45 (1)
N(3)	7539 (1)	5684 (3)	4658 (2)	46 (1)
N(4)	7914 (1)	4663 (3)	3836 (2)	45 (1)
N(5)	7020 (1)	3598 (2)	3888 (2)	41 (1)
N(6)	6885 (1)	4094 (2)	2428 (2)	44 (1)
N(7)	4994 (1)	5884 (3)	5936 (3)	66 (1)
N(8)	5103 (1)	6536 (3)	4695 (3)	70 (1)
Sb(1)	6346 (1)	4969 (1)	5228 (1)	35 (1)
S(1)	5917 (1)	4843 (1)	5892 (1)	43 (1)
S(2)	7133 (1)	4773 (1)	6058 (1)	45 (1)
S(3)	6124 (1)	3739 (1)	4325 (1)	57 (1)
S(4)	6211 (1)	6489 (1)	4648 (1)	60 (1)
C(1)	6465 (2)	6783 (4)	2873 (3)	60 (1)
C(2)	6726 (2)	6830 (4)	2436 (3)	63 (1)
C(3)	6722 (2)	7844 (3)	2127 (3)	63 (1)
C(4)	6243 (2)	8241 (5)	1694 (5)	106 (3)
C(5)	5978 (3)	8191 (5)	2098 (4)	99 (2)
C(6)	5984 (2)	7209 (3)	2467 (3)	58 (1)
C(11)	8022 (2)	5339 (4)	5024 (3)	57 (1)
C(12)	8211 (2)	5306 (4)	4463 (3)	57 (1)
C(13)	8718 (2)	4977 (4)	4839 (3)	65 (1)
C(14)	9009 (2)	5637 (5)	5502 (4)	82 (2)
C(15)	8836 (2)	5633 (6)	6057 (3)	92 (2)
C(16)	8329 (2)	5932 (4)	5718 (3)	60 (1)
C(21)	6749 (2)	2953 (3)	3254 (3)	53 (1)
C(22)	6898 (2)	3055 (3)	2646 (3)	53 (1)
C(23)	6629 (2)	2391 (3)	1974 (3)	53 (1)
C(24)	6632 (2)	1324 (4)	2230 (4)	83 (2)
C(25)	6486 (3)	1228 (4)	2815 (4)	86 (2)
C(26)	6742 (2)	1894 (3)	3473 (3)	55 (1)
C(31)	4939 (4)	6947 (9)	5714 (10)	64 (3)
C(31')	5164 (5)	6863 (12)	5966 (10)	97 (7)
C(32)	5245 (5)	7179 (9)	5335 (10)	72 (4)
C(32')	4984 (6)	7196 (10)	5172 (10)	81 (5)
C(33)	5156 (3)	8282 (5)	5109 (6)	121 (3)
C(34)	5338 (9)	8919 (18)	5777 (15)	149 (8)
C(34')	4990 (10)	8928 (19)	5551 (15)	155 (9)
C(35)	5098 (4)	8699 (7)	6232 (9)	183 (6)
C(36)	5052 (15)	7480 (30)	6440 (20)	170 (20)
C(36')	5062 (12)	7690 (20)	6410 (15)	89 (7)
O(1)	8002 (2)	2557 (3)	4464 (3)	76 (1)
O(2)	7742 (2)	7854 (3)	4177 (3)	77 (1)
O(3)	5546 (3)	5436 (7)	7628 (6)	90 (2)
O(3')	5438 (5)	4906 (9)	7902 (8)	130 (4)

Äquivalente isotrope U berechnet als ein Drittel der Spur des orthogonalisierten U_{ij} Tensors

Tab. 3 Anisotrope Auslenkungsparameter [$\text{\AA}^2 \cdot 10^3$]

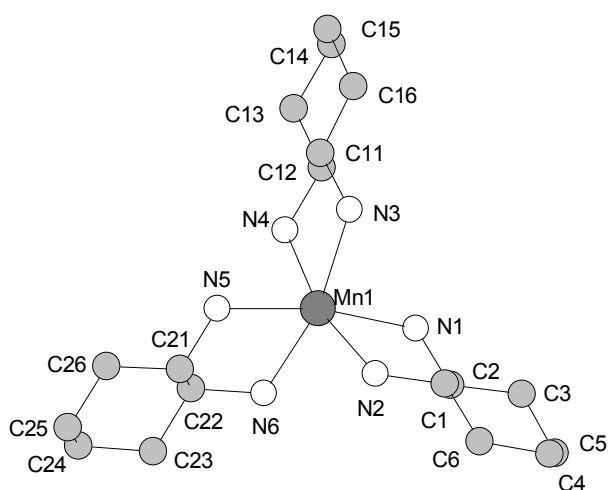
	U_{11}	U_{22}	U_{33}	U_{23}	U_{13}	U_{12}
Mn(1)	47 (1)	34 (1)	39 (1)	1 (1)	22 (1)	-1 (1)
N(1)	53 (2)	42 (2)	54 (2)	6 (2)	31 (2)	-5 (2)
C(1)	72 (3)	57 (3)	68 (3)	25 (2)	47 (3)	17 (2)
C(2)	60 (3)	56 (3)	73 (4)	19 (2)	32 (3)	2 (2)
N(2)	51 (2)	41 (2)	52 (2)	9 (2)	31 (2)	2 (1)
C(3)	77 (3)	53 (3)	69 (3)	22 (2)	41 (3)	1 (2)
C(4)	102 (5)	96 (5)	132 (7)	71 (5)	63 (5)	33 (4)
C(5)	120 (6)	92 (4)	105 (5)	54 (4)	69 (5)	60 (4)
C(6)	55 (3)	57 (3)	62 (3)	9 (2)	28 (2)	9 (2)
N(3)	46 (2)	55 (2)	45 (2)	-11 (2)	26 (2)	0 (2)
C(11)	52 (3)	73 (3)	46 (3)	-12 (2)	24 (2)	6 (2)
C(12)	57 (3)	56 (2)	58 (3)	-11 (2)	27 (2)	3 (2)
N(4)	50 (2)	45 (2)	45 (2)	-11 (2)	25 (2)	2 (1)
C(13)	54 (3)	77 (3)	62 (3)	-18 (3)	26 (2)	11 (2)
C(14)	60 (3)	89 (4)	84 (4)	-13 (3)	24 (3)	-4 (3)
C(15)	58 (3)	148 (6)	55 (4)	-33 (4)	14 (3)	2 (4)
C(16)	61 (3)	73 (3)	43 (3)	-15 (2)	22 (2)	-1 (2)
N(5)	53 (2)	38 (2)	36 (2)	2 (1)	25 (2)	-2 (1)
C(21)	70 (3)	47 (2)	44 (3)	-5 (2)	30 (2)	-8 (2)
C(22)	69 (3)	45 (2)	56 (3)	-7 (2)	39 (2)	-12 (2)
N(6)	57 (2)	45 (2)	35 (2)	2 (1)	24 (2)	-4 (2)
C(23)	59 (3)	58 (3)	47 (3)	-12 (2)	28 (2)	-9 (2)
C(24)	114 (5)	59 (3)	105 (5)	-36 (3)	74 (4)	-31 (3)
C(25)	122 (5)	53 (3)	90 (4)	-14 (3)	55 (4)	-33 (3)
C(26)	74 (3)	43 (2)	55 (3)	5 (2)	37 (2)	-8 (2)
S(1)	31 (1)	39 (1)	38 (1)	3 (1)	19 (1)	4 (1)
S(1)	33 (1)	59 (1)	42 (1)	10 (1)	21 (1)	7 (1)
S(2)	31 (1)	53 (1)	50 (1)	0 (1)	17 (1)	4 (1)
S(3)	40 (1)	68 (1)	63 (1)	-23 (1)	23 (1)	-2 (1)
S(4)	70 (1)	52 (1)	67 (1)	22 (1)	39 (1)	10 (1)
Mn(2)	48 (1)	51 (1)	53 (1)	4 (1)	27 (1)	5 (1)
N(7)	41 (2)	81 (3)	76 (3)	-17 (2)	28 (2)	-1 (2)
C(31)	38 (6)	58 (6)	73 (9)	-8 (6)	7 (6)	6 (5)
C(31')	39 (7)	104 (11)	111 (14)	-39 (10)	2 (8)	10 (8)
C(32)	44 (6)	52 (6)	98 (11)	2 (6)	14 (7)	-8 (5)
C(32')	54 (8)	57 (7)	110 (13)	-7 (7)	19 (8)	16 (6)
N(8)	46 (2)	66 (3)	95 (4)	23 (2)	30 (2)	12 (2)
C(33)	97 (5)	62 (4)	174 (9)	-4 (5)	35 (5)	1 (4)
C(35)	185 (11)	84 (6)	224 (14)	-80 (8)	45 (10)	23 (6)
C(36)	76 (15)	130 (20)	260 (40)	-150 (30)	28 (19)	-12 (13)
C(36')	73 (14)	89 (16)	86 (13)	-34 (11)	21 (10)	9 (10)
O(1)	87 (4)	53 (2)	77 (3)	10 (2)	26 (3)	18 (2)
O(2)	76 (3)	52 (2)	103 (4)	-11 (2)	41 (3)	-14 (2)

Der Temperaturfaktorexponent hat die Form: $-2\pi^2(h^2 \cdot a^2 U_{11} + \dots + 2hka \cdot b \cdot U_{12})$

Tab. 4 H-Atomkoordinaten [$\cdot 10^4$] und isotrope Auslenkungsparameter [$\text{\AA}^2 \cdot 10^3$]

	X	Y	Z	U_{eq}
H(1A)	7381	6849	3177	57
H(1A)	7381	6849	3177	57
H(1B)	7300	6247	2525	57
H(1)	6632	7207	3310	72
H(2)	6561	6409	1997	75
H(2A)	6241	5437	2846	54
H(2B)	6434	5851	3601	54
H(3A)	6900	8283	2540	76
H(3B)	6869	7821	1801	76
H(4A)	6262	8917	1564	128
H(4B)	6085	7876	1228	128
H(5A)	5660	8351	1755	119
H(5B)	6090	8688	2487	119
H(6A)	5861	7295	2822	69
H(6B)	5785	6753	2084	69
H(3C)	7534	6341	4631	56
H(3D)	7398	5504	4935	56
H(11)	8019	4666	5190	68
H(12)	8195	5966	4264	68
H(4C)	7968	4033	3981	54
H(4D)	7976	4747	3445	54
H(13A)	8739	4308	5012	77
H(13B)	8836	4997	4473	77
H(14A)	9327	5412	5735	98
H(14B)	9003	6299	5323	98
H(15A)	9018	6080	6462	110
H(15B)	8871	4983	6271	110
H(16A)	8222	5851	6094	72
H(16B)	8302	6619	5584	72
H(5C)	7291	3311	4188	49
H(5D)	6867	3698	4160	49
H(21)	6430	3186	3038	63
H(22)	7221	2848	2865	63
H(6C)	6594	4266	2107	53
H(6D)	7062	4181	2195	53
H(23A)	6765	2418	1633	63
H(23B)	6313	2620	1705	63
H(24A)	6429	935	1799	100
H(24B)	6941	1062	2417	100
H(25A)	6531	557	2991	103
H(25B)	6159	1370	2600	103
H(26A)	7057	1665	3749	65
H(26B)	6601	1858	3807	65
H(7A)	4759	5692	6024	79
H(7B)	5259	5794	6359	79
H(31)	4616	7072	5356	76
H(31')	5500	6817	6174	116
H(32)	5571	7072	5688	86
H(32')	4646	7216	4953	97
H(8A)	5319	6534	4533	84
H(8B)	4838	6756	4319	84
H(33A)	5302	8448	4797	145
H(33B)	4827	8391	4816	145
H(34A)	5290	9599	5622	179
H(34B)	5667	8811	6074	179

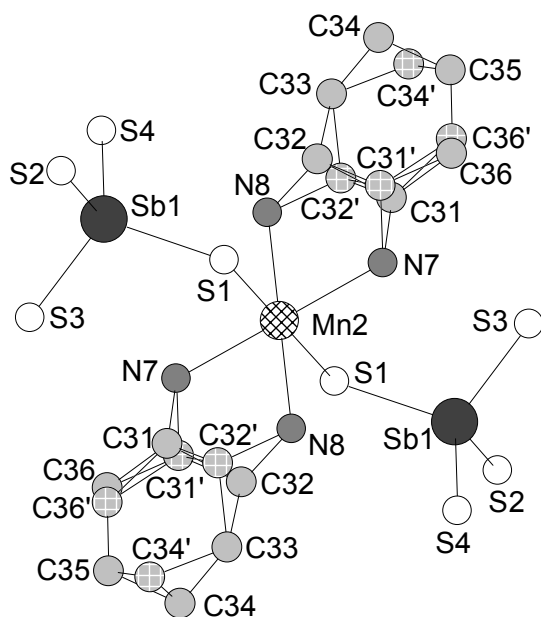
H(34C)	5105	9583	5554	186
H(34D)	4656	8959	5276	186
H(35A)	4788	8965	5972	220
H(35B)	5255	9048	6705	220
H(36A)	5341	7244	6840	208
H(36B)	4809	7392	6584	208
H(36C)	4751	7589	6344	106
H(36D)	5269	7596	6940	106
H(10)	8250 (20)	2540 (50)	4680 (40)	90 (30)
H(20)	7910 (20)	2030 (50)	4270 (40)	80 (20)
H(30)	8100 (30)	7900 (50)	4520 (40)	110 (20)
H(40)	7660 (15)	8290 (30)	3960 (30)	32 (13)

Kation: $[\text{Mn}(\text{chxn})_3]^{2+}$ **Tab. 5 Geometrieparameter $[\text{Mn}(\text{chxn})_3]^{2+}$** **Bindungsabstände [Å]**

Mn(1) - N(2)	2.253	(3)	Mn(1) - N(5)	2.258	(3)
Mn(1) - N(3)	2.277	(3)	Mn(1) - N(6)	2.280	(3)
Mn(1) - N(1)	2.284	(3)	Mn(1) - N(4)	2.317	(3)
N(2) - C(1)	1.479	(5)	N(3) - C(11)	1.478	(6)
N(4) - C(12)	1.474	(6)	N(6) - C(22)	1.482	(5)
N(5) - C(21)	1.464	(5)	C(1) - C(2)	1.475	(7)
C(1) - C(6)	1.516	(6)	C(2) - C(3)	1.516	(6)
C(3) - C(4)	1.498	(8)	C(4) - C(5)	1.432	(9)
C(5) - C(6)	1.527	(7)	C(11) - C(12)	1.506	(7)
C(11) - C(16)	1.523	(6)	C(12) - C(13)	1.539	(6)
C(13) - C(14)	1.525	(7)	C(14) - C(15)	1.461	(9)
C(15) - C(16)	1.527	(7)	C(21) - C(22)	1.508	(6)
C(21) - C(26)	1.516	(6)	C(22) - C(23)	1.524	(6)
C(23) - C(24)	1.546	(7)	C(24) - C(25)	1.456	(8)
C(25) - C(26)	1.502	(7)			

Bindungswinkel [°]

N(2) - Mn(1) - N(5)	99.82 (12)	N(2) - Mn(1) - N(3)	96.28 (13)
N(5) - Mn(1) - N(3)	93.92 (13)	N(2) - Mn(1) - N(6)	96.17 (14)
N(5) - Mn(1) - N(6)	77.10 (12)	N(3) - Mn(1) - N(6)	165.74 (13)
N(2) - Mn(1) - N(1)	77.30 (12)	N(5) - Mn(1) - N(1)	169.36 (13)
N(3) - Mn(1) - N(1)	96.57 (14)	N(6) - Mn(1) - N(1)	92.93 (13)
N(2) - Mn(1) - N(4)	165.97 (12)	N(5) - Mn(1) - N(4)	92.46 (13)
N(3) - Mn(1) - N(4)	75.99 (12)	N(6) - Mn(1) - N(4)	93.14 (13)
N(1) - Mn(1) - N(4)	91.79 (13)		
C(2) - N(1) - Mn(1)	109.1 (3)	C(2) - C(1) - N(2)	112.7 (4)
C(2) - C(1) - C(6)	113.7 (4)	N(2) - C(1) - C(6)	113.1 (4)
N(1) - C(2) - C(1)	111.9 (4)	N(1) - C(2) - C(3)	113.9 (4)
C(1) - C(2) - C(3)	112.4 (4)	C(1) - N(2) - Mn(1)	110.7 (3)
C(4) - C(3) - C(2)	112.3 (5)	C(5) - C(4) - C(3)	113.3 (6)
C(4) - C(5) - C(6)	115.9 (5)	C(1) - C(6) - C(5)	112.3 (4)
C(11) - N(3) - Mn(1)	110.6 (2)	N(3) - C(11) - C(12)	110.3 (4)
N(3) - C(11) - C(16)	112.8 (4)	C(12) - C(11) - C(16)	111.9 (4)
N(4) - C(12) - C(11)	108.6 (4)	N(4) - C(12) - C(13)	112.4 (4)
C(11) - C(12) - C(13)	111.1 (4)	C(12) - N(4) - Mn(1)	108.7 (3)
C(14) - C(13) - C(12)	110.7 (4)	C(15) - C(14) - C(13)	110.8 (5)
C(14) - C(15) - C(16)	112.3 (5)	C(11) - C(16) - C(15)	112.9 (4)
C(21) - N(5) - Mn(1)	110.7 (2)	N(5) - C(21) - C(22)	110.7 (4)
N(5) - C(21) - C(26)	114.1 (4)	C(22) - C(21) - C(26)	112.0 (4)
N(6) - C(22) - C(21)	110.4 (4)	N(6) - C(22) - C(23)	112.7 (4)
C(21) - C(22) - C(23)	112.8 (4)	C(22) - N(6) - Mn(1)	109.3 (3)
C(22) - C(23) - C(24)	110.9 (4)	C(25) - C(24) - C(23)	113.4 (5)
C(24) - C(25) - C(26)	113.1 (5)	C(25) - C(26) - C(21)	113.7 (4)

Anion: [Mn(chxn)₂(SbS₄)₂]⁴⁻

Tab. 6 Geometrieparameter $[\text{Mn}(\text{chxn})_2(\text{SbS}_4)_2]^{4+}$

Bindungsabstände [Å]

Mn(2) - N(7)	2.236 (4)	Mn(2) - N(8)	2.255 (4)
S(1) - Mn(2)	2.700 (1)	Sb(1) - S(4)	2.323 (1)
Sb(1) - S(3)	2.329 (1)	Sb(1) - S(1)	2.335 (1)
Sb(1) - S(2)	2.348 (1)	N(1) - C(2)	1.468 (6)
N(7) - C(31')	1.441 (18)	N(7) - C(31)	1.507 (14)
N(8) - C(32)	1.444 (15)	N(8) - C(32')	1.489 (17)
C(31) - C(36)	1.50 (4)	C(31) - C(32)	1.54 (2)
C(31') - C(32')	1.49 (3)	C(31') - C(36')	1.57 (3)
C(32') - C(33)	1.613 (18)	C(33) - C(34)	1.47 (3)
C(32) - C(33)	1.564 (15)	C(33) - C(34')	1.51 (3)
C(34) - C(35)	1.48 (3)	C(34') - C(35)	1.28 (2)
C(35) - C(36')	1.44 (4)	C(35) - C(36)	1.74 (5)

Bindungswinkel [°]

N(7)#1 -Mn(2) -N(7)	180.000 (1)	N(8) - Mn(2) - N(8)#1	180.000 (1)
N(7)#1 -Mn(2) -N(8)	102.58 (18)	N(7) - Mn(2) - N(8)	77.42 (18)
N(7) - Mn(2) - N(8)#1	102.58 (18)	N(7)#1 -Mn(2) -S(1)	94.51 (10)
N(7) - Mn(2) - S(1)	85.49 (10)	N(8) - Mn(2) - S(1)	89.76 (11)
N(8)#1 -Mn(2) -S(1)	90.24 (11)	S(4) - Sb(1) - S(3)	109.81 (5)
S(1)#1 - Mn(2) - S(1)	180.0	S(3) - Sb(1) - S(1)	109.40 (4)
S(4) - Sb(1) - S(1)	108.89 (4)	Sb(1) - S(1) - Mn(2)	112.92 (4)
S(4) - Sb(1) - S(2)	110.63 (4)	S(1) - Sb(1) - S(2)	109.56 (4)
S(3) - Sb(1) - S(2)	108.52 (4)	C(31) - N(7) - Mn(2)	108.7 (7)
C(31') - N(7) - Mn(2)	112.7 (8)	C(36) - C(31) - C(32)	116 (2)
C(36) - C(31) - N(7)	104 (2)	N(7) - C(31') - C(32')	106.5 (12)
N(7) - C(31) - C(32)	109.1 (9)	C(32') - C(31') - C(36')	107.5 (16)
N(7) - C(31') - C(36')	121 (2)	N(8) - C(32) - C(33)	113.0 (12)
N(8) - C(32) - C(31)	107.1 (9)	N(8) - C(32') - C(31')	113.9 (10)
C(31) - C(32) - C(33)	105.3 (11)	C(31') - C(32') - C(33)	112.5 (12)
N(8) - C(32') - C(33)	107.8 (14)	C(32') - N(8) - Mn(2)	106.1 (8)
C(32) - N(8) - Mn(2)	110.8 (6)	C(34') - C(33) - C(32)	117.7 (14)
C(34) - C(33) - C(32)	111.4 (13)	C(34') - C(33) - C(32')	105.2 (15)
C(34) - C(33) - C(32')	119.0 (14)	C(35) - C(34') - C(33)	119 (2)
C(33) - C(34) - C(35)	109.3 (17)	C(36') - C(35) - C(34)	118.2 (18)
C(34') - C(35) - C(36')	118.9 (17)	C(34) - C(35) - C(36)	118 (2)
C(34') - C(35) - C(36)	118.3 (19)	C(35) - C(36') - C(31')	119 (2)
C(31) - C(36) - C(35)	104 (3)		

7.6 Meßprotokoll von $[\text{Mn}(\text{pn})_3]_2(\text{Sb}_4\text{S}_8) \cdot 2\text{H}_2\text{O}$

Tab. 1 Meßprotokoll

Kristall Daten:

Verbindung:	$[\text{Mn}(\text{C}_6\text{H}_{10}\text{N}_2)_3]_2 (\text{Sb}_4\text{S}_8) \cdot 2\text{H}_2\text{O}$
Formel:	$\text{Mn}_2\text{Sb}_4\text{S}_8\text{C}_{18}\text{H}_{64}\text{O}_2$
Kristall-Farbe, -Habitus:	gelbe Kristalle
Kristallformat:	0.5 mm · 0.5 mm · 0.5 mm
Molekulargewicht:	1330.14 g/mol
Raumgruppe:	Monoklin $\text{P2}_1/\text{n}$ IT.-Nr.: 14
Berechnete Dichte:	1.891 g/cm ³
F(000):	1308
Gitterparameter	Least-Squares-Verfeinerung von 174 Reflexlagen im Winkelbereich zwischen $3^\circ \leq 2\theta \leq 56^\circ$ $a = 9.477(2) \text{ \AA}$ $b = 19.579(4) \text{ \AA}$ $c = 12.592(3) \text{ \AA}$ $\alpha = 90^\circ$ $\beta = 91.56(3)^\circ$ $\gamma = 90^\circ$ $V = 2335.6(8) \text{ \AA}^3$ $Z = 2$

Datensammlung

Gerät:	Phillips PW1100 4-Kreis-Diffraktometer
Strahlung:	Mo-K α ; 71.073 pm; Graphit-Monochromator
Messtemperatur:	293(2) K
Messbereich:	$3^\circ \leq 2\theta \leq 56^\circ$ $0 \leq h \leq 12$ $-27 \leq k \leq 1$ $-17 \leq l \leq 17$
Messmodus:	ω - θ -Scan
Messzeit:	min.: 0.7 s / max.: 4.0 s ($1 \leq I / \sigma(I) \leq 30$)
Scanbreite:	$(1.08 + 0.35 \cdot \tan \theta)^\circ$, (36 Schritte a 0.03 Grad)
Intensitätskontrolle:	4 Kontrollreflexe alle 2h
Intensitätskorrektur:	Lineare Skalierung auf die Kontrollreflexe
Orientierungskontrolle:	Alle 4 Standards oder bei Peak-Shift eines Kontrollrefl. um mehr als 0.18°

Strukturlösung und Verfeinerung:

Reflexe:	7454 gemessene Reflexe 208 systematisch ausgelöschte Reflexe 6515 unabhängige Reflexe 0 unterdrückte Reflexe 6515 unabhängige Reflexe zu Verfeinerung verwendet 5895 unabhängige Reflexe mit $F_o > 4\sigma(F_o)$
Durchschnittliches $I/\sigma(I)$	42.56
R_{int} :	$\Sigma F_o^2 - (F_o^2)_{\text{mean}} / [\Sigma F_o^2] = 0.0157$
Absorptionskorrektur	Psiscan mit X-Red/X-Shape; T_{min} : 0.6090, T_{max} : 0.6411; $\mu = 3.196 \text{ mm}^{-1}$
Strukturlösung:	Direkte Methoden (XS-97)

Strukturverfeinerung:	Full-Matrix Least-Squares gegen F^2 (SHELXL-97)	
Parameter:	In der asymmetrischen Einheit: 9 C-, 6 N-, 1 Mn-, 2 Sb-, 4 S-Atome 1 O-, 30 H-Atome 203 Parameter full matrix verfeinert	anisotrope Auslenkungsparameter isotrope Auslenkungsparameter
Reflexe pro Parameter	29.04	
Wasserstoffatome:	Die Wasserstoffatome der Chelatliganden wurden geometrisch ideal positioniert ($d_{C-H}(\text{methylen}) = 0.97 \text{ \AA}$) ($d_{N-H}(\text{primär}) = 0.90 \text{ \AA}$) ($d_{N-H}(\text{sekundäre}) = 0.91 \text{ \AA}$) und mit individuellen isotropen Auslenkungsparametern [$U_{\text{ISO}} = 1.2 \times U_{\text{eq}}(\text{C methylen})$, $C_{N-H}(\text{primär/sekundär})$] nach dem Reitermodell verfeinert.	
Atomformfaktoren:	Für Neutralatome	
LP-Korrektur:	Ja	
Extinktionskorrektur:	-	
Gewichtung:	$w = 1/[\sigma^2(F_o^2) + (0.0480 \cdot P)^2 + 2.5831 \cdot P]$; $P = (\text{Max}(F_o^2, 0) + 2 \cdot F_c^2) / 3$	
Shift/Error:	≤ 0.001 im letzten Verfeinerungszyklus	
Restelektronendichte:	max.: 1.71 min.: -1.05	
R1 für 5895 $F_o > 4\sigma(F_o)$	$R1 = \sum F_o - F_c / \sum F_o $	= 0.0321
R1 für alle 6515 Reflexe		= 0.0370
wR2 für 5895 $F_o > 4\sigma(F_o)$	$wR2 = [\sum [w(F_o^2 - F_c^2)^2] / \sum [w(F_o^2)^2]]^{1/2}$	= 0.0887
wR2 für alle 6515 Reflexe		= 0.0906
Goodness of fit (Alle R.)	$S = [\sum [w(F_o^2 - F_c^2)^2] / (n-p)]^{1/2}$	= 1.156
Restrained GoF (Alle R.)		= 1.156
Restraints		0

Bemerkungen:

Datensammlung: STOE DIF4; Datenreduktion: STOE REDU4; Graphik: Diamond 2.1c;
Erstellung von Tabellen: SHELXL-97 CIFTAB

Ein Sauerstoffatom liegt fehlgeordnet vor. Dieses wurde mit dem Splitmodell verfeinert. Das Sauerstoffatom O' wurde mit isotropen Auslenkungsparametern und einer Besetzung von 70% verfeinert, das Sauerstoffatom O'' wurde mit isotropen Auslenkungsparametern und einer Besetzung von 30% verfeinert.

Synthese: aus den Elementen Mn(56mg), Sb(122mg), S(80mg), 5 ml 70%iger 1,2-Diamionopropan-Lösung im 30ml-Teflonbehälter, 5 Tage bei 110°C.

Tab. 2 Atomkoordinaten [$\cdot 10^4$] und isotrope Auslenkungsparameter [$\text{\AA}^2 \cdot 10^3$]

	X	Y	Z	U_{eq}
Sb(1)	4484 (1)	930 (1)	5510 (1)	30 (1)
Sb(2)	3391 (1)	421 (1)	2745 (1)	34 (1)
Mn(1)	8927 (1)	2104 (1)	4633 (1)	38 (1)
S(1)	2505 (1)	330 (1)	4558 (1)	36 (1)
S(2)	3426 (1)	1891 (1)	6261 (1)	41 (1)
S(3)	4333 (1)	176 (1)	7064 (1)	42 (1)
S(4)	4126 (1)	1558 (1)	2710 (1)	48 (1)
N(3)	7619 (3)	2162 (2)	6155 (3)	39 (1)
N(5)	7908 (4)	3085 (2)	4006 (3)	45 (1)
N(1)	10162 (3)	1885 (2)	3102 (3)	44 (1)
N(4)	9991 (4)	1333 (2)	5730 (3)	45 (1)
N(6)	10505 (4)	2925 (2)	5145 (3)	47 (1)
N(2)	7542 (4)	1341 (2)	3749 (3)	48 (1)
C(4)	9601 (4)	1462 (2)	6840 (3)	39 (1)
C(7)	10245 (5)	3540 (2)	4488 (3)	48 (1)
C(1)	9575 (5)	1275 (2)	2590 (3)	51 (1)
C(5)	8027 (4)	1590 (2)	6869 (3)	46 (1)
C(8)	8679 (5)	3682 (2)	4465 (3)	48 (1)
C(2)	8002 (5)	1298 (3)	2639 (4)	57 (1)
C(6)	10042 (5)	882 (2)	7586 (4)	57 (1)
C(3)	10047 (5)	1158 (3)	1466 (3)	55 (1)
C(9)	11099 (7)	4156 (3)	4878 (4)	70 (2)
O	4810 (6)	2755 (3)	4378 (4)	73 (2)
O'	4135 (6)	2853 (3)	4286 (4)	71 (2)

Äquivalente isotrope U berechnet als ein Drittel der Spur des orthogonalisierten U_{ij} Tensors

Tab. 3 Anisotrope Auslenkungsparameter [$\text{\AA}^2 \cdot 10^3$]

	U_{11}	U_{22}	U_{33}	U_{23}	U_{13}	U_{12}
Sb(1)	24 (1)	33 (1)	33 (1)	-2 (1)	4 (1)	0 (1)
Sb(2)	36 (1)	39 (1)	29 (1)	-4 (1)	-6 (1)	3 (1)
Mn(1)	37 (1)	40 (1)	36 (1)	-2 (1)	-1 (1)	2 (1)
S(1)	29 (1)	41 (1)	38 (1)	-7 (1)	4 (1)	-1 (1)
S(2)	50 (1)	32 (1)	42 (1)	-7 (1)	5 (1)	3 (1)
S(3)	41 (1)	47 (1)	38 (1)	8 (1)	11 (1)	11 (1)
S(4)	55 (1)	37 (1)	50 (1)	8 (1)	-3 (1)	1 (1)
N(3)	33 (1)	38 (1)	46 (2)	-7 (1)	0 (1)	3 (1)
N(5)	46 (2)	53 (2)	35 (1)	4 (1)	-3 (1)	9 (1)
N(1)	34 (2)	50 (2)	49 (2)	-6 (1)	6 (1)	-4 (1)
N(4)	41 (2)	50 (2)	44 (2)	-4 (1)	2 (1)	13 (1)
N(6)	41 (2)	48 (2)	51 (2)	2 (1)	-5 (1)	2 (1)
N(2)	39 (2)	65 (2)	42 (2)	-7 (2)	7 (1)	-14 (2)
C(4)	37 (2)	41 (2)	38 (2)	-1 (1)	-2 (1)	-2 (1)
C(7)	58 (2)	51 (2)	36 (2)	4 (2)	5 (2)	-7 (2)
C(1)	51 (2)	57 (2)	45 (2)	-6 (2)	7 (2)	-4 (2)
C(5)	37 (2)	52 (2)	50 (2)	4 (2)	7 (2)	-4 (2)
C(8)	63 (3)	40 (2)	40 (2)	7 (1)	4 (2)	8 (2)
C(2)	51 (2)	72 (3)	47 (2)	-4 (2)	1 (2)	-11 (2)
C(6)	56 (3)	57 (3)	57 (3)	13 (2)	-11 (2)	0 (2)
C(3)	56 (2)	64 (3)	45 (2)	-3 (2)	9 (2)	9 (2)
C(9)	86 (4)	61 (3)	61 (3)	12 (2)	-8 (3)	-26 (3)

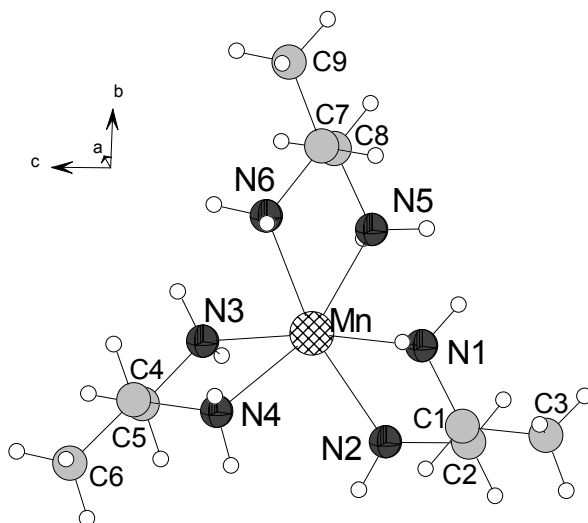
Der Temperaturfaktorexponent hat die Form: $-2\pi^2(h^2 \cdot a^2 U_{11} + \dots + 2hka \cdot b \cdot U_{12})$

Tab. 4 H-Atomkoordinaten [$\cdot 10^4$] und isotrope Auslenkungsparameter [$\text{\AA}^2 \cdot 10^3$]

	X	Y	Z	U_{eq}
H(3A)	7780	2562	6487	47
H(3B)	6693	2135	5984	47
H(5A)	7941	3095	3293	54
H(5B)	6997	3100	4189	54
H(1A)	10087	2244	2656	53
H(1B)	11082	1820	3267	53
H(4A)	9724	908	5539	54
H(4B)	10933	1363	5675	54
H(6A)	10404	3026	5836	56
H(6B)	11392	2774	5058	56
H(2A)	7616	928	4062	58
H(2B)	6634	1474	3763	58
H(4)	10086	1879	7083	47
H(7)	10523	3437	3761	58
H(1)	9894	882	3014	61
H(5C)	7523	1180	6649	55
H(5D)	7766	1697	7589	55
H(8A)	8368	3767	5180	57
H(8B)	8479	4085	4039	57
H(2C)	7650	1692	2246	68
H(2D)	7606	892	2308	68
H(6C)	11042	811	7550	85
H(6D)	9555	471	7377	85
H(6E)	9807	998	8301	85
H(3C)	11060	1145	1460	82
H(3D)	9708	1523	1019	82
H(3E)	9674	732	1208	82
H(9A)	12086	4047	4881	105
H(9B)	10829	4272	5585	105
H(9C)	10918	4537	4414	105

Tab. 5 : mögliche intermolekulare H \cdots S-Kontakte

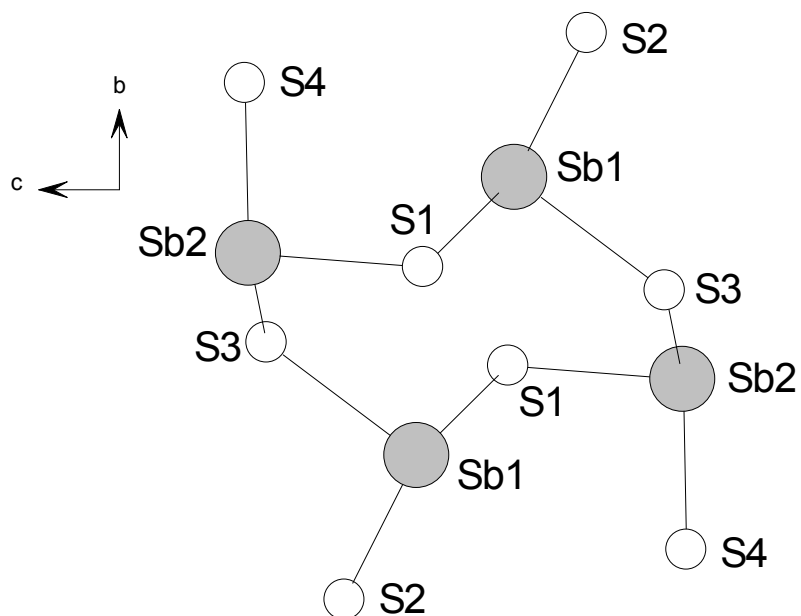
D-H	d(D-H)	d(H..A)	<DHA	d(D..A)	A
N3-H3A	0.900	2.619	156.97	3.465	S4 [x+1/2, -y+1/2, z+1/2]
N5-H5A	0.900	2.612	171.80	3.505	S2 [x+1/2, -y+1/2, z-1/2]
N1-H1A	0.900	2.878	150.66	3.689	S2 [x+1/2, -y+1/2, z-1/2]
N4-H4B	0.900	2.665	151.49	3.482	S2 [x+1, y, z]
N6-H6A	0.900	2.803	159.72	3.660	S4 [x+1/2, -y+1/2, z+1/2]
N6-H6B	0.900	2.973	136.34	3.677	S2 [x+1, y, z]
N2-H2B	0.900	2.695	147.05	3.485	S4

Kation: $[\text{Mn}(\text{pn})_3]^{2+}$ **Tab. 6 Geometrieparameter $[\text{Mn}(\text{pn})_3]^{2+}$** **Bindungsabstände [Å]**

Mn(1) - N(2)	2.262	(3)	Mn(1) - N(4)	2.264	(3)
Mn(1) - N(6)	2.277	(4)	Mn(1) - N(5)	2.280	(3)
Mn(1) - N(3)	2.313	(3)	Mn(1) - N(1)	2.323	(3)
N(3) - C(5)	1.480	(5)	N(5) - C(8)	1.487	(6)
N(1) - C(1)	1.460	(5)	N(4) - C(4)	1.478	(5)
N(6) - C(7)	1.478	(5)	N(2) - C(2)	1.478	(5)
C(4) - C(5)	1.514	(5)	C(4) - C(6)	1.526	(6)
C(7) - C(8)	1.509	(6)	C(7) - C(9)	1.526	(7)
C(1) - C(2)	1.495	(6)	C(1) - C(3)	1.513	(6)

Bindungswinkel [°]

N(2) - Mn(1) - N(4)	95.87	(14)	N(2) - Mn(1) - N(6)	166.84	(13)
N(4) - Mn(1) - N(6)	91.14	(13)	N(2) - Mn(1) - N(5)	98.72	(14)
N(4) - Mn(1) - N(5)	161.77	(12)	N(6) - Mn(1) - N(5)	76.84	(12)
N(2) - Mn(1) - N(3)	97.06	(12)	N(4) - Mn(1) - N(3)	76.51	(11)
N(6) - Mn(1) - N(3)	95.40	(12)	N(5) - Mn(1) - N(3)	90.84	(12)
N(2) - Mn(1) - N(1)	76.60	(12)	N(4) - Mn(1) - N(1)	99.05	(13)
N(6) - Mn(1) - N(1)	91.33	(13)	N(5) - Mn(1) - N(1)	94.94	(13)
N(3) - Mn(1) - N(1)	171.99	(12)	C(5) - N(3) - Mn(1)	109.2	(2)
C(8) - N(5) - Mn(1)	109.2	(2)	C(1) - N(1) - Mn(1)	108.8	(2)
C(4) - N(4) - Mn(1)	110.1	(2)	C(7) - N(6) - Mn(1)	108.6	(2)
C(2) - N(2) - Mn(1)	108.7	(3)	N(4) - C(4) - C(5)	108.8	(3)
N(4) - C(4) - C(6)	112.6	(3)	C(5) - C(4) - C(6)	111.2	(3)
N(6) - C(7) - C(8)	108.0	(3)	N(6) - C(7) - C(9)	112.6	(4)
C(8) - C(7) - C(9)	111.9	(4)	N(1) - C(1) - C(2)	109.0	(4)
N(1) - C(1) - C(3)	114.7	(4)	C(2) - C(1) - C(3)	111.3	(4)
N(3) - C(5) - C(4)	110.6	(3)	N(5) - C(8) - C(7)	109.6	(3)
N(2) - C(2) - C(1)	111.1	(4)			

Anion: $[\text{Sb}_4\text{S}_8]^{4-}$ Tab. 7 Geometrieparameter $(\text{Sb}_4\text{S}_8)^{4-}$ Bindungsabstände [\AA]

Sb(1) -	S(2)	2.3442 (10)	Sb(1) -	S(3)	2.4590 (10)
Sb(1) -	S(1)	2.4921 (10)	Sb(2) -	S(4)	2.3326 (11)
Sb(2) -	S(3)	2.4597 (10)	Sb(2) -	S(1)	2.4600 (11)

Bindungswinkel [$^\circ$]

S(2) -	Sb(1) -	S(3)	97.25 (4)	S(2) -	Sb(1) -	S(1)	104.36 (3)
S(3) -	Sb(1) -	S(1)	92.33 (4)	S(4) -	Sb(2) -	S(3)	101.16 (4)
S(4) -	Sb(2) -	S(1)	101.33 (4)	S(3) -	Sb(2) -	S(1)	101.29 (4)
Sb(2) -	S(1) -	Sb(1)	98.07 (4)	Sb(1) -	S(3) -	Sb(2)	107.04 (4)

Danksagung

Die vorliegende Arbeit wurde im Institut für Anorganische Chemie der Christian-Albrechts-Universität zu Kiel angefertigt. An dieser Stelle möchte ich den Personen danken, die mich bei der Durchführung und Fertigstellung dieser Arbeit unterstützt haben.

Ein besonderer Dank gebührt Herrn Prof. Dr. Wolfgang Bensch für die Bereitstellung des interessanten Themas und für viele hilfreiche und motivierende Diskussionen.

Der gesamten Arbeitsgruppe danke ich für die ausgesprochen gute Arbeitsatmosphäre und die ständige Hilfsbereitschaft bei der Lösung aller Probleme. Besonders hervorheben möchte ich Michael Schaefer, der ungezählte Stunden und Nächte am Meßplatz F3 in Hamburg verbracht hat, und Ralph Stähler, der fachlich und computertechnisch immer eine Lösung weiß, sowie Angela Puls, die ununterbrochen ihre besondere Hilfsbereitschaft in allen Lebensfragen unter Beweis stellt. Jan Ellermeier danke ich für die anregenden Diskussionen zu einem nicht-akademischen Thema.

Die *In-situ*-Untersuchungen wurden am HASYLAB in Hamburg durchgeführt, ein besonderer Dank gilt dem Meßplatzbetreuer Dr. Felix Porsch, ohne dessen ständige Hilfe und Diskussionsbereitschaft auch zu später Stunde die Arbeit an F3 nicht erfolgreich gewesen wäre. Ein großer Dank gilt auch Herrn Melzer und seinen Mitarbeitern der Institutswerkstatt, die die Meßapparatur gebaut haben und immer für ausreichenden Nachschub des Verschleißmaterials gesorgt haben. Für die finanzielle Unterstützung der Messungen danke ich der Deutschen Forschungsgemeinschaft.

Ein besonderer Dank gebührt auch Dr. Christian Näther für die große Hilfe bei allen Fragen der Einkristallstrukturanalyse. Ich bedanke mich auch bei Inke Jeß für die Einkristallstrukturanalysen, bei Uschi Cornelissen für die spektroskopischen Untersuchungen und bei den Damen aus dem Sekretariat sowie bei allen, die es verdient haben aber in der Aufzählung vergessen wurden.

Vielen Dank meiner Familie für die große Unterstützung zu jeder Zeit.

Die experimentellen Untersuchungen zu dieser Arbeit wurden in der Zeit von März 1998 bis Februar 2002 am Institut für Anorganische Chemie an der Christian-Albrechts-Universität zu Kiel sowie am Deutschen Elektronen Synchrotron in Hamburg unter der Leitung von Herrn Prof. Dr. Wolfgang Bensch durchgeführt.

Kiel, 05.06.2002

Hiermit erkläre ich an Eides statt, daß diese Arbeit nur mit Hilfe der angegebenen Literatur und Hilfsmittel erstellt wurde.

Lars Engelke