

Polymere Carboxylate der 13. Gruppe

Inaugural-Dissertation

zur

Erlangung des Doktorgrades

der Mathematisch-Naturwissenschaftlichen Fakultät

der Universität zu Köln

vorgelegt von

Ruth Ahlers

aus Melle

Köln 2007

Die experimentellen Untersuchungen für die vorliegende Arbeit wurden unter der Leitung von Prof. Dr. U. Ruschewitz am Institut für Anorganische Chemie der Universität zu Köln in der Zeit von Dezember 2003 bis Februar 2007 durchgeführt.

Meinen drei Jungs.

Berichterstatter: Prof. Dr. Uwe Ruschewitz

Prof. Dr. Gerd Meyer

Vorsitzender: Prof. Dr. L. Bohatý

Beisitzer: Dr. V. von der Gönna

Tag der letzten mündlichen Prüfung: 6.6.2007

Kurzzusammenfassung

Im Rahmen dieser Doktorarbeit wurden Carboxylate der 13. Gruppe, vor allem des Thallium(I)-kations, dargestellt. Dabei gelang u. a. die Darstellung sowie die Lösung und Verfeinerung der Kristallstrukturen der Verbindungen Tl_2ADC ($\text{P2}_1\text{2}_1\text{2}_1$, $Z = 4$), TIHADC (P6_3 , $Z = 6$), $\text{Tl}_4\text{ADC Oxa}$ (C2 , $Z = 4$), TIHBDC (C2/c , $Z = 4$), Tl_3BTC ($\text{P2}_1\text{cn}$, $Z = 4$) und TIH_2BTC (Pccn , $Z = 4$) (ADC = Acetylendicarboxylat; Oxa = Oxalat; BDC = Benzol-1,4-dicarboxylat, Terephthalat; BTC = Benzol-1,3,5-tricarboxylat, Trimesat). Von diesen sechs Verbindungen kristallisieren vier in nicht zentrosymmetrischen Raumgruppen. Die Acetylendicarboxylate und Terephthalate konnten phasenrein synthetisiert werden. Das Zersetzungsverhalten der Acetylendicarboxylate ist sehr ungewöhnlich. TIHADC kondensiert zu Tl_2ADC , das sich zu elementarem Thallium zersetzt. Es handelt sich dabei um einen schnellen, exothermen Zersetzungsschritt. $\text{Tl}_4(\text{ADC})(\text{Oxa})$ ist thermisch stabiler und wandelt sich in eine neue unbekannt Phase um, die sich vollständig erst bei höheren Temperaturen zu elementarem Thallium zersetzt.

Der poröse Festkörper $\text{Ga}_3(\text{H}_{3/4}\text{BTC})_4$ ($\bar{\text{I}}\bar{4}3\text{d}$, $Z = 4$) konnte phasenrein dargestellt werden. Dieser besitzt eine Si_3N_4 -Topologie, deren Hohlräume 63,2 % ($5101,5 \cdot 10^6 \text{ pm}^3$ von $8069,0 \cdot 10^6 \text{ pm}^3$) des Strukturvolumens ausmachen. Die Hohlräume bilden ein dreidimensional verzweigtes System, in dem in der Einkristallstrukturanalyse keine Gastmoleküle lokalisiert werden konnten. Einige Lösungsmittelmoleküle befinden sich anscheinend bei Raumtemperatur noch in den Hohlräumen, werden aber bei Erhitzung abgegeben. Es konnte gezeigt werden, dass die Kristallinität des Gerüsts bis zu einer Temperatur von 300°C erhalten bleibt.

Weiterhin konnten die Kristallstrukturen des ternären Thallium(I)-Salzes $\text{Tl}_2\text{ZnADC}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ($\text{P}\bar{1}$, $Z = 1$) sowie der Indium(III)-Verbindungen $[\text{InOxa}(\text{H}_2\text{O})_3]\text{NO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ($\text{P2}_1/\text{c}$, $Z = 4$) und $[\text{InADC}(\text{H}_2\text{O})_4]\text{NO}_3$ ($\text{P2}_1/\text{c}$, $Z = 4$) bestimmt werden.

Abstract

In this thesis, Carboxylates of the 13th group were synthesized. Giving a special attention to the thallium(I)-cation with its interesting coordination behaviour, the synthesis of the compounds Tl₂ADC, TlHADC, Tl₄ADCOxa, TlHBDC, Tl₃BTC and TlBTC (ADC = acetylenedicarboxylate; Oxa = oxalate; BDC = benzene-1,4-dicarboxylate, terephthalate; BTC = benzene-1,3,5-tricarboxylate, trimesate) were performed and their crystal structures determined. Four of these six compounds crystallize in non-centrosymmetric spacegroups.

The acetylenedicarboxylates and terephthalates were synthesized purely. By use of thermoanalytic methods, the unusual thermal decomposition of the acetylenedicarboxylates was monitored. TlHADC converts to Tl₂ADC upon heating, before it decomposes to thallium metal like Tl₂ADC. It is a fast and exothermic step of decomposition. The compound Tl₄(ADC)(Oxa) is more thermally stable and undergoes a transition to an unidentified phase. It decomposes completely to thallium metal at higher temperatures.

The porous material Ga₃(H_{3/4}BTC)₄ was synthesized in high purity. It possesses a Si₃N₄-topology, wherein cavities make up 63,2 % (5101,5 10⁶ pm³ of 8069,0 10⁶ pm³) of its volume. The cavities build up a three-dimensional branched system. In the crystal structure determination no guest molecules were found to be in these cavities. Some molecules of the solvents still seem to be remaining in the cavities, but are released upon heating. It could be shown that the crystallinity of the compound was maintained up to temperatures above 300°C.

Furthermore, the crystal structures of the ternary Thallium(I)-salt Tl₂ZnADC₂ · 2H₂O as well as the Indium(III)-compounds [InOxa(H₂O)₃]NO₃ · H₂O und [InADC(H₂O)₄]NO₃ were determined.

Inhaltsverzeichnis*

1	Einleitung	1
2	Allgemeiner Teil	4
3	Thalliumcarboxylate	
3.1	Tl ₂ ADC	12
3.2	TlHADC	23
3.3	Tl ₄ (ADC)(Oxa)	32
3.4	TlHBDC	42
3.5	Tl ₃ BTC	51
3.6	H ₂ TlBTC	57
4	Übergangsmetall – Thalliumcarboxylate	
4.1	Tl ₂ ZnADC ₂ · 2H ₂ O	64
5	Indiumcarboxylate	
5.1	[InOxa(H ₂ O) ₃]NO ₃ · H ₂ O	70
5.2	[InADC(H ₂ O) ₄]NO ₃	76
5.3	Weitere Versuche mit Indiumsalzen	84
6	Galliumcarboxylate	
6.1	Ga ₃ (H _{3/4} BTC) ₄	85
7	Zusammenfassung und Ausblick	95
8	Experimenteller Teil	97
9	Literaturverzeichnis	102
10	Anhang	106

* ADC = Acetylendicarboxylat; Oxa = Oxalat; BDC = Benzol-1,4-dicarboxylat, Terephthalat; BTC = Benzol-1,3,5-tricarboxylat, Trimesat.

1 Einleitung

Ziel dieser Arbeit ist die Darstellung von polymeren Acetylendicarboxylaten (kurz: ADC), Terephthalaten (kurz: BDC) und Trimesaten (kurz: BTC) der Elemente der 13. Gruppe.

Im Arbeitskreis Ruschewitz wurden bereits zahlreiche Acetylendicarboxylate dargestellt. Dabei konnten hauptsächlich Alkali- und Erdalkali-Verbindungen^[1-3] und einige Übergangsmetall-^[4,5] und Lanthanoidverbindungen^[6] synthetisiert werden. Darunter sind die wasserfreien Erdalkaliacetylendicarboxylate SrADC^[7] und BaADC^[8], die den Effekt der negativen thermischen Ausdehnung zeigen.

In der Literatur sind Terephthalate und Trimesate vor allem von den Arbeitsgruppen um Yaghi^[9,10] und Férey^[11] dargestellt worden. Zu den bekanntesten Vertretern gehört MOF-5 ($\text{Zn}_4\text{O}(\text{BDC})_3 \cdot (\text{DMF})_8\text{C}_6\text{H}_5\text{Cl}$)^[12]. MOF's (metal-organic-frameworks) sind interessant wegen ihrer großen Hohlräume, in denen meist Lösungsmittelmoleküle zu finden sind. Ist es möglich, diese Gastmoleküle aus dem Kristall zu entfernen, ohne dass die Kristallinität der Substanz verloren geht, spricht man von porösen Festkörpern. In diesen wird die Speicherung von Gasmolekülen untersucht^[13,14].

Die bekannten Carboxylate der 13. Gruppe teilen sich entsprechend der Oxidationsstufe der Kationen in zwei Gruppen auf. Vom Thallium(I)-kation sind vor allem Acetate und Oxalate^[15-17], aber auch einige Polycarboxylate^[18-21] bekannt. Die Thallium(I)-carboxylate kristallisieren hauptsächlich in der zentrosymmetrischen Raumgruppe $P2_1/c$ (Nr. 14) und wurden mittels isothermer Verdampfung des Lösungsmittels dargestellt. Die andere Gruppe sind die Carboxylate der dreiwertigen Kationen des Aluminiums, Galliums und Indiums, die ausschließlich in der Oxidationsstufe +III bekannt sind, aber auch einige Thallium(III)-salze wie $\text{Tl}(\text{CH}_3\text{COO})_3$ und $\text{Tl}[\text{Tl}(\text{CH}_3\text{COO})_4]$ ^[17,22,23]. Neben Acetaten und Oxalaten^[24-27] sind hier Terephthalate^[28-33], Trimesate^[34-36] und andere Polycarboxylate^[37-39] beschrieben. Auffallend ist die Tatsache,

dass nur wenige Galliumcarboxylate bekannt sind. Hier sind z. B. das Acetat $\text{Rb}[\text{Ga}_2(\text{CH}_3)_6\text{CH}_3\text{COO}]^{[40]}$, das Oxalat $(\text{NH}_4)_3[\text{Ga}(\text{Oxa})_3] \cdot 3\text{H}_2\text{O}^{[41]}$ und $[(\text{CH}(\text{SiMe}_3)_2)_2\text{Ga}(\text{OOC}-\text{C}_{10}\text{H}_6-\text{COO})_{1/2}]_2^{[42]}$ in der Literatur zu finden. Die Darstellung der Carboxylate der dreiwertigen Kationen der 13. Gruppe wird in den meisten Fällen entweder solvothermal^[28,30-34,36] oder mit Hilfe von Organometallverbindungen^[40,42] durchgeführt. Letzterer Syntheseweg führt allerdings nur zu heteroleptischen Verbindungen, da sich nur monosubstituierte Verbindungen darstellen lassen.

Aufgabenstellung

Aufgabe dieser Doktorarbeit war es, zunächst Carboxylate des einwertigen Thallium(I)-kations darzustellen, da vermutet wurde, dass die Synthese analog zur Darstellung der Alkalicarboxylate einfach durchführbar ist. Das Thallium(I)-kation besitzt in vielen Fällen ein stereoaktives freies Elektronenpaar. Dabei zeigt es eine Koordination einer Hemisphäre mit Liganden, während die andere frei bleibt^[43-45]. Von dieser freien Hemisphäre wird vermutet, dass sie das freie Elektronenpaar enthält. Da in der Literatur einige Beispiele für das vermehrte Auftreten von nicht zentrosymmetrischen Kristallstrukturen bei Verbindungen aufgeführt sind, in denen ein Kation ein freies Elektronenpaar enthält^[46-48], wurde versucht, dieses Konzept auf die Thallium(I)-Salze der Acetylendicarbonsäure, Terephthalsäure und Trimesinsäure zu übertragen. Zwar sind in der Literatur viele Thallium(I)-carboxylate in zentrosymmetrischen Raumgruppen beschrieben, allerdings handelt es sich dort in den meisten Fällen nicht um polymere Carboxylate. Durch den Einsatz der in den meisten Fällen in Kristallstrukturen nicht inversionssymmetrisch angeordneten Polycarboxylatanionen in Kombination mit der unsymmetrischen Koordinationssphäre des Thallium(I)-kations sollte es möglich sein, gehäuft Verbindungen zu erhalten, die in nicht zentrosymmetrischen Raumgruppen kristallisieren. Darüber hinaus sollte die Darstellung von Übergangsmetall-Thallium(I)-carboxylaten untersucht werden, um eine symmetrische (Übergangsmetall-Koordination) mit einer

unsymmetrischen Koordinationssphäre (Thallium(I)-Koordination) zu kombinieren und so neue interessante Strukturtypen zu erhalten.

Weiterhin sollten Carboxylate der dreiwertigen Kationen der Elemente Aluminium, Gallium und Indium dargestellt werden. Zum einen sollte versucht werden, Acetylendicarboxylate zu synthetisieren, die nur durch isotherme Verdampfung des Lösungsmittels dargestellt werden können, da die Acetylendicarbonsäure sich unter den Bedingungen der Hydro- bzw. Solvothermalsynthese zersetzt. Problem beim einfachen Verdampfen des Lösungsmittels ist allerdings, dass die dreiwertigen Kationen selbst eine hohe Lewisacidität besitzen und im Neutralen bzw. Basischen stabile Hydroxokomplexe bilden. Da die Lewisacidität der M(III)-kationen ($M = \text{Al}, \text{Ga}, \text{In}$) vom Aluminium zum Indium abnimmt, sollten zunächst Indium(III)-acetylendicarboxylate dargestellt werden.

Ein letztes Ziel war die Synthese von metal-organic-frameworks von Metallen der 13. Gruppe. Da hierbei Terephthal- und Trimesinsäure eingesetzt werden sollten, konnten hydro- und solvothermale Synthesen angewendet werden, bei denen die oben genannten Schwierigkeiten umgangen werden.

2 Allgemeiner Teil

2.1 Allgemeines zu den Darstellungsmethoden

2.1.1 Herausforderungen bei der Darstellung der M(III)-Carboxylate (M = Al, Ga, In)

Carboxylate der dreiwertigen Metallkationen der 13. Gruppe sind schwer direkt aus der korrespondierenden Säure und einem Metallsalz in wässriger Lösung herzustellen, da das Metallkation selbst über eine hohe Lewisacidität verfügt. Im Sauren stehen nicht genügend Carboxylatanionen zur Verfügung, um das Löslichkeitsprodukt zu überschreiten, während im Basischem die Hydroxide ausfallen. Diese sind zwar im stark Basischem löslich, diese Löslichkeit ist aber durch Komplexbildung bedingt und führt hauptsächlich zu dem sehr stabilen Komplex $[M^{III}(OH)_4]^-$ ($M^{III} = Al, Ga, In, Tl$). Die Lewisacidität der dreiwertigen Metallkationen nimmt zwar von Aluminium zu Thallium ab, aber eine Darstellung von Thallium(III)-Verbindungen ist aufgrund der leichten Reduzierbarkeit in Wasser zu Thallium(I) auszuschließen. Dies alles macht die Darstellung von Carboxylaten der dreiwertigen Kationen der 13. Gruppe durch einfaches isothermisches Einengen des Lösungsmittels schwierig.

2.1.2 Autoklavenansätze

In der Literatur sind viele Beispiele zur Darstellung von Aluminium(III)- und Indium(III)-Carboxylaten mittels Hydro- und Solvothermal-Verfahren beschrieben. Daher wurde in dieser Arbeit diese Methode zur Darstellung von Terephthalaten und Trimesaten herangezogen.

Bei der Solvothermal-Synthese wird ausgenutzt, dass sich Eigenschaften wie das Ionenprodukt und der pH-Wert der verwendeten Lösungsmittel unter Druck und bei erhöhter Temperatur zum Teil stark verändern. Dadurch wird es möglich, auch sonst schwer zugängliche Verbindungen zu synthetisieren, wie die Beispiele der Aluminium- und Indium-Carboxylate zeigen.

2.2 Untersuchungsmethoden

2.2.1 Einkristallstrukturanalyse

2.2.1.1 Messung

Die Messung der Einkristalle erfolgte auf einem IPDS-Flächendetektor-Diffraktometer (Imaging Plate Detector System) der Firma Stoe & Cie. Hierzu standen zwei Geräte zur Verfügung: IPDS I und IPDS II. Beide realisieren einen Messbereich von $0^\circ \leq \omega \leq 200^\circ$, wobei die IPDS II ein zweikreisiges Diffraktometer ist und zusätzlich die Möglichkeit bietet, einen weiteren Winkel zu messen, der von $0^\circ \leq \varphi \leq 360^\circ$ eingestellt werden kann. Für die in dieser Arbeit beschriebenen Messungen wurden die Winkel $\varphi = 0^\circ$ und $\varphi = 90^\circ$ realisiert. Bei den Messungen wurden die ω -Werte in 2° -Schritten verändert, während der φ -Winkel jeweils konstant gehalten wurde. Der Abstand des Detektors und die Messzeit pro Winkel wurden individuell an den Kristall angepasst und lagen in den Bereichen von 60 – 120 mm und 5 – 20 min.

Der Kristall wurde dabei mit $\text{MoK}\alpha_1$ -Strahlung (50 kV, 40 mA, Graphit-Monochromator) senkrecht zur φ -Achse bestrahlt. Die Photoplatte besteht aus BaFBr:Eu^{2+} und wurde nach jeder Messung mithilfe eines Lasers ausgelesen.

Um bessere Datensätze zu erhalten, wurde die Messung in einigen Fällen nicht bei Raumtemperatur (293 K), sondern bei 170 K durchgeführt. Dies hat den Vorteil, dass Molekülschwingungen bei diesen Temperaturen verringert werden und so die Messung ein diskreteres Beugungsbild liefert.

2.2.1.2 Strukturlösung und -verfeinerung

Die anschließende Strukturlösung wurde entweder mit dem Programm SIR-92^[35] oder mit dem Programm SHELXS-97^[49] durchgeführt. Diese lieferten einen ersten Strukturvorschlag, der anschließend während der Verfeinerung nach dem Least-Square-Verfahren mit dem Programm SHELXL-97^[50] mittels Differenz-Fourier-Synthesen vervollständigt wurde. Alle genannten Programme befinden sich im Programmpaket WinGX in der Version 1.64.05^[51].

Die verwendeten Gütefaktoren sind wie folgt definiert:

$$R_1 := \frac{\sum \|F_o\| - |F_c|}{\sum |F_o|} \quad (1)$$

$$wR_2 := \sqrt{\frac{\sum w(F_o^2 - F_c^2)^2}{\sum w(F_o^2)^2}} \quad (2)$$

$$R_{int} := \frac{\sum |F_o^2 - F_o^2(\text{mean})|}{\sum F_o^2} \quad (3)$$

$$Goof = S := \sqrt{\frac{\sum w(F_o^2 - F_c^2)^2}{(n - p)}} \quad (4)$$

mit:

F_o : beobachteter Strukturfaktor

F_c : berechneter Strukturfaktor

w : Wichtungsfaktor

n : Anzahl der Reflexe

p : Anzahl der verfeinerten Parameter

Alle Atome wurden zunächst isotrop (U_{iso}) und später nach Vervollständigung des Strukturmodells anisotrop (U_{ij}) verfeinert. Im Anhang sind außerdem die äquivalenten Temperaturfaktoren angegeben. Die Ausdrücke sind wie folgt definiert:

$$T_{iso} := \exp(-8\pi^2 U_{iso} (\frac{\sin(\theta)}{\lambda})^2)$$

$$T_{anis} := \exp(-2\pi^2(h^2 a^{*2} U_{11} + k^2 b^{*2} U_{22} + l^2 c^{*2} U_{33} + 2hka^* b^* U_{12} + 2klb^* c^* U_{23} + 2hla^* c^* U_{13}))$$

$$U_{eq} := \frac{1}{3}[(aa^*)^2 U_{11} + (bb^*)^2 U_{22} + (cc^*)^2 U_{33} + 2bc b^* c^* \cos(\alpha) U_{23} + 2aca^* c^* \cos(\beta) U_{13} + 2aba^* b^* \cos(\gamma) U_{12}]$$

2.2.1.3 Absorptionskorrektur

Alle gemessenen Datensätze wurden nach der Strukturlösung absorptionskorrigiert, dies geschah numerisch nach Optimierung der Kristallgestalt mit den Programmen XRed^[52] und XShape^[53].

2.2.2 Pulverdiffraktometrie

2.2.2.1 Messungen mit Synchrotronstrahlung am HASYLAB, Beamline B2

Die durchgeführten temperaturabhängigen Beugungsuntersuchungen wurden am Pulverdiffraktometer der Beamline B2 am HASYLAB (Hamburg) gemessen (direkter Strahl, ortsempfindlicher Image-Plate-Detektor (OBI))^[54,55]. Die Proben waren für diese Untersuchungen in Glaskapillaren der Firma W. Müller, Schönewalde (\varnothing 0,3 mm) gefüllt (bei Ofenmessungen wurde der Trichter des Markröhrchens mit Picein verschlossen). Die Wellenlänge der verwendeten Strahlung variierte bei den verschiedenen Messungen und betrug 47,211 pm, 49,901 pm, 68,541 pm oder 74,953 pm.

2.2.2.2 Messungen mit Laborröntgenpulverdiffraktometern

Huber G670

Zur Überprüfung der Phasenreinheit wurden Pulverdiffraktogramme auf einer Huber Image Foil Guinier Camera G670 mit einem Ge-Monochromator und einer Scanbreite von $0^\circ - 100^\circ 2\theta$ aufgenommen. Dabei standen zwei Geräte zur Verfügung, eines mit $\text{CuK}\alpha_1$ - und eines mit $\text{MoK}\alpha_1$ -Strahlung.

Die Proben wurden dazu wie bei den Synchrotronmessungen in Glaskapillaren der Firma W. Müller, Schönewalde (\varnothing 0,3 mm) gefüllt. Weiterhin bestand die Möglichkeit, ein Flachpräparat zu messen. Hierzu wurde wenig Substanz auf eine mit Schliff fett eingestrichene Frischhaltefolie gebracht, mit einer zweiten abgedeckt und in den Probenhalter geklemmt.

Stoe STADI P2

Einige Messungen wurden auf einem Debye-Scherrer-Pulverdiffraktometer STADI P2 mit Image-Plate und Ge-Monochromator (Fa. Stoe) aufgenommen. Als Strahlung wurde $\text{CuK}\alpha_1$ -Strahlung verwendet. Auch hier befand sich die Probensubstanz in Glaskapillaren.

2.2.2.3 Verfeinerung der Pulverdaten

An den gemessenen Pulverdiffraktogrammen wurden Verfeinerungen mittels der Rietveld-Methode durchgeführt. Dazu wurde das Programm GSAS^[56] benutzt. Die im Anhang als Ergebnisse der Rietveld-Verfeinerungen angegebenen R-Werte sind wie folgt definiert:

$$R_p := \frac{\sum |y_i(obs) - y_i(calc)|}{\sum y_i(obs)} \quad (5)$$

$$wR_p := \sqrt{\frac{\sum w_i [y_i(obs) - y_i(calc)]^2}{\sum w_i [y_i(obs)]^2}} \quad (6)$$

$$R_{Bragg} := \frac{\sum |I_i(obs) - I_i(calc)|}{\sum I_i(obs)} \quad (7)$$

mit:

$y_i(obs)$: y-Wert des gemessenen Datenpunktes an der Position i

$y_i(calc)$: y-Wert des berechneten Datenpunktes an der Position i

$I_i(obs)$: Intensität des Reflexes i aus dem gemessenen Diffraktogramm

$I_i(calc)$: berechnete Intensität des Reflexes i nach dem zugrundeliegenden Strukturmodell

Die Werte für R_p und wR_p (Gleichungen (5) und (6)) stellen Gütefaktoren für die Anpassung des berechneten an das gemessene Diffraktogramm dar, während R_{Bragg} (Gleichung (7)) ein Maß für die Richtigkeit des Strukturmodells bietet.

2.2.3 Differenzthermoanalyse und Thermogravimetrie

Die Messung der DTA/TG erfolgte mit einem Gerät der Firma Netzsch Thermische Analyse Modell STA 409. Dieses befand sich in einer Handschuhbox der Firma Braun, Garching. Dabei wurde der Massenverlust (TG-Signal) in Prozent und die Temperaturdifferenz zwischen dem Tiegel, der die Substanz enthält, und einem Vergleichsgefäß mittels eines Thermoelementes (DTA-Signal) in $\mu\text{V}/\text{mg}$ gemessen.

2.2.4 Elementaranalyse

Der Gehalt an Stickstoff, Kohlenstoff und Wasserstoff wurde mit dem Gerät HEKAtech Euro EA 3000 bestimmt. Hierbei werden die Proben verbrannt und anschließend chromatographisch getrennt.

2.2.5 Weitere zur Auswertung und Darstellung von Ergebnissen verwendeten Computerprogramme

Aufgenommene Pulverdiffraktogramme wurden im Programm WinXPow^[57] mit theoretischen Diffraktogrammen verglichen, die auch mit dem Programm WinXPow berechnet wurden.

Die Darstellungen der Kristallstrukturen wurden mit Hilfe des Programmes Diamond 3.0^[58] erstellt.

2.3 Allgemeines

2.3.1 Verwendete Abkürzungen

Die Säuren Acetylendicarbonsäure (H_2ADC), Terephthalsäure (Benzol-1,4-dicarbonsäure, H_2BDC) und Trimesinsäure (Benzol-1,3,5-tricarbonsäure, H_3BTC) wurden für die Darstellung der Salze der 13. Gruppe eingesetzt (Abbildung 2.1). Darüberhinaus wurden bei zwei Versuchen Oxalate durch Oxidation der Acetylendicarbonsäure erhalten. Oxalsäure wird im folgenden mit H_2Oxa abgekürzt.

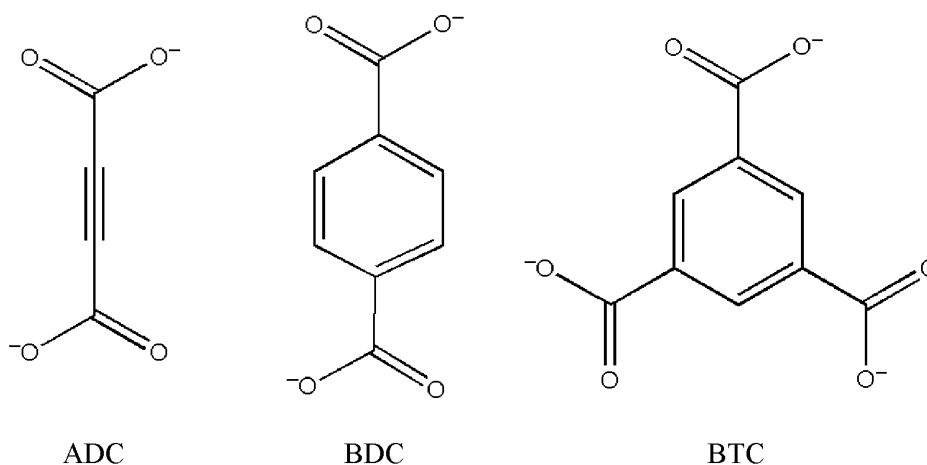


Abbildung 2.1: Lewis-Strukturen der Carboxylate mit ihren in dieser Arbeit verwendeten Abkürzungen

2.3.2 Effektive Koordinationszahlen nach Brunner und Schwarzenbach^[59]

Koordinationsphären des Thalliums in der Oxidationsstufe +I sind oft nicht durch regelmäßige Polyeder zu beschreiben; dies liegt vermutlich am Vorhandensein eines freien Elektronenpaares. Daher ist es sinnvoll, zur Beschreibung der Koordinationszahl ein Konzept wie das der effektiven Koordinationszahl (e.c.n. = effective coordination number) einzuführen.

Von Brunner und Schwarzenbach wurde 1971 vorgeschlagen, nicht alle Atome um ein Zentralatom gleich zu behandeln, sondern diese nach ihrem Abstand zu

gewichten. Dazu ist allerdings eine sichtbare Lücke zwischen erster und zweiter Koordinationssphäre notwendig, die bei den in dieser Arbeit gefundenen Kristallstrukturen vorliegt.

Die effektive Koordinationszahl (e.c.n.) wird berechnet, indem man zunächst für das nächstgelegene Atom die Gewichtung 1 und für das erste Atom der zweiten Koordinationssphäre des Gewicht 0 einführt. Alle Atome der ersten Koordinationssphäre werden ihres Abstandes nach durchnummeriert. Die effektive Koordinationszahl berechnet sich dann wie folgt:

$$e.c.n. = \sum_{i=1}^n \frac{d_g - d_i}{d_g - d_1} \quad (8)$$

mit:

d_1 : Abstand zum nächstgelegenen Atom

d_i : Abstand zum i-ten Atom der ersten Koordinationssphäre

d_g : Abstand zum ersten Atom der zweiten Koordinationssphäre

2.3.3 Valence-Bond-Valence-Strength-Konzept nach Brese und O’Keeffe^[60]

Zur Berechnung der Oxidationszahl von Metallen in Koordinationsverbindungen kann eine von Brese und O’Keeffe gefundene empirische Formel herangezogen werden. Für eine Thallium(I)-Sauerstoff-Koordinationssphäre gilt die als Gleichung (10) bezeichnete Formel.

$$Valenz = \sum_{i=1}^n \exp\left(\frac{2,172 - d_i}{0,37}\right) \quad (9)$$

Der Faktor 2,172 gilt nur für Thallium(I)-Sauerstoff-Koordinationen, während der Faktor 0,37 ein empirischer Faktor ist, der für alle von Brese und O’Keeffe angegebenen Kationen und Ligandenatome gilt.

3 Thalliumcarboxylate

3.1 Tl_2ADC

Kristalle des Tl_2ADC wurden aus einer wässrigen Lösung von Thallium(I)-acetat und Acetylendicarbonsäure in äquimolarer Mengen erhalten. Die Substanz fällt dabei phasenrein an, und es wurde ein nadelförmiger Kristall für die Einkristallstrukturanalyse ausgesucht.

Die Verbindung Tl_2ADC kristallisiert in der orthorhombischen, nicht zentrosymmetrischen Raumgruppe $P2_12_12_1$ (Nr. 19) mit den Gitterparametern $a = 623,2(1)$ pm, $b = 727,0(1)$ pm, $c = 1472,1(2)$ pm und vier Formeleinheiten pro Elementarzelle. Eine Elementaranalyse ergab eine gute Übereinstimmung mit der aus der Einkristallstrukturanalyse erhaltenen Zusammensetzung: C: 9,405% (ber.: 9,224%). Nach der Valence-Bond-Valence-Strength-Methode von Breke und O'Keeffe wurde eine Valenz der Thalliumatome von +I berechnet ($Tl1: 0,9408$; $Tl2: 0,9349$). Dies ist die Oxidationsstufe, die aufgrund der Reaktionsbedingungen erwartet wurde. Eine Bestimmung des SHG-Effektes, zum Nachweis der Azentrität, konnte nicht durchgeführt werden, da sich die Substanz im Laserstrahl zersetzte.

Ein Ortep-Plot der asymmetrischen Einheit des Tl_2ADC ist in Abbildung 3.1, Kristalldaten und Details zur Strukturbestimmung sind in Tabelle 3.1 gezeigt. Im Anhang, in den Tabellen 10.1, 10.2 und 10.3, sind die Atomlagen, die anisotropen Temperaturfaktoren und einige ausgewählte interatomare Abstände und Winkel aufgelistet.

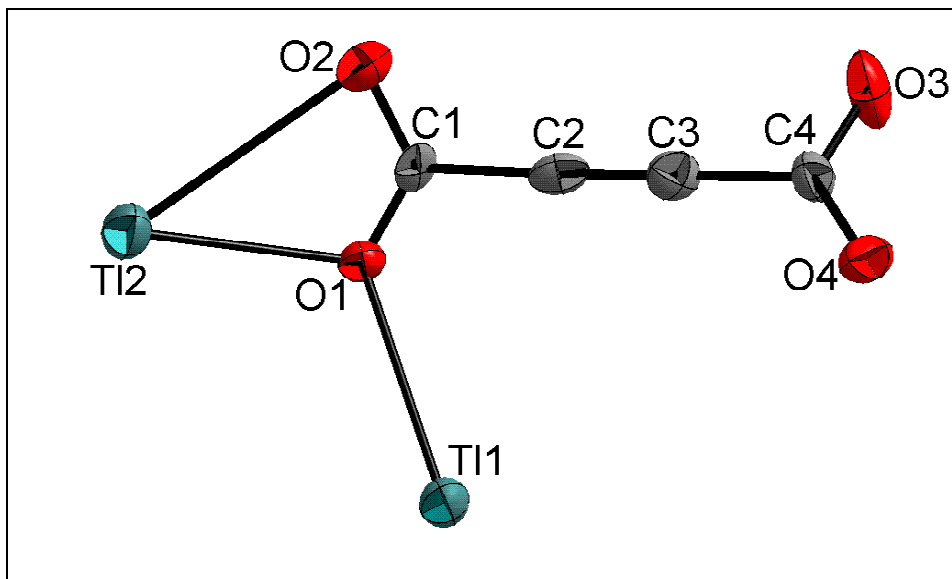


Abbildung 3.1: Ortep-Plot der asymmetrischen Einheit von Tl₂ADC (Ellipsoide mit einer 50%igen Wahrscheinlichkeit).

Tabelle 3.1: Kristalldaten und Details zur Strukturbestimmung von Tl₂ADC.

Verbindung	Tl ₂ ADC
Summenformel	Tl ₂ C ₄ O ₄
Messtemperatur	293 K
Molmasse	520,78 g mol ⁻¹
Dichte	5,186 g cm ⁻³
Kristallform / -farbe	nadelförmig / farblos
Kristallgröße	0,3 mm x 0,2 mm x 0,1 mm
Kristallsystem	orthorhombisch
Raumgruppe	P2 ₁ 2 ₁ 2 ₁ (Nr. 19)
Gitterparameter	a = 623,2(7) pm b = 727,0(7) pm c = 1472,1(2) pm
Zellvolumen	667,0(1) 10 ⁶ pm ³
Formeleinheiten	4
Messgerät	Stoe IPDS II
λ	0,71073 pm
Detektorabstand	100 mm
Messbereich 2θ _{min/max}	2,29° - 59,53°

Messgeometrie	$0^\circ \leq \omega \leq 180^\circ; \varphi = 0^\circ$ $0^\circ \leq \omega \leq 180^\circ; \varphi = 90^\circ$
Inkrement	$\Delta\omega = 2^\circ$
Anzahl der Bilder	180
Belichtungszeit	10 min
Indexbereich: $h_{\min/\max}$	-8 / 8
$k_{\min/\max}$	-8 / 10
$l_{\min/\max}$	-20 / 20
F(000)	871,5
Zahl der Reflexe:	
gemessen	13099
unabhängig	1863
beobachtet ($I_o > 2\sigma(I)$)	1783
Absorptionskoeffizient	$48,204 \text{ mm}^{-1}$
Absorptionskorrektur	numerisch
Extinktionskoeffizient	0,026(2)
Transmission T_{\min}/T_{\max}	0,0065 / 0,0415
R_{int}	0,1798
Strukturlösung / -verfeinerung	SIR-92 / SHELXL-97
Wichtung a / b	0,0953 / 0
Anzahl der Parameter	92
R-Werte:	
$I_o > 2\sigma(I)$ / alle Daten	$R_1 = 0,0567 / 0,0582$ $wR_2 = 0,1434 / 0,1455$
Flack x	0,00(5)
S beob. / unabh.	1,135 / 1,135
$\Delta\rho_{\min/\max}$	-4,630 / 4,864

3.1.1 Strukturbeschreibung

In der asymmetrischen Einheit befinden sich zwei symmetrieunabhängige Thalliumatome. Beide besitzen eine Koordination, in der eine Hemisphäre von Sauerstoffatomen in unterschiedlichen Abständen (Abbildung 3.2, Tabelle 3.2) besetzt ist, während die andere frei bleibt. Diese freie Hemisphäre beinhaltet vermutlich das freie Elektronenpaar.

Tabelle 3.2: *Thallium-Sauerstoff-Abstände der jeweiligen ersten Koordinationssphäre (schwarz), der Abstand des ersten Sauerstoffatoms der jeweiligen zweiten Koordinationssphäre (rot) und die effektive Koordinationszahl (e.c.n.).*

Tl1-Koordination	Abstand / pm	Tl2-Koordination	Abstand / pm
O3	275(1)	O1	264(1)
O1	277(1)	O3	271(2)
O1	285(1)	O4	276(1)
O4	289(1)	O2	300(1)
O2	295(1)	O2	302(1)
O3	300(2)		
O4	327(1)	O4	369(1)
e.c.n.	4,66	e.c.n.	4,11

Das mit Tl1 bezeichnete Thalliumatom ist von sechs Sauerstoffatomen umgeben (Abbildung 3.2). Die effektive Koordinationszahl nach Brunner und Schwarzenbach beträgt 4,66 (Tabelle 3.2). Eine Carboxylatgruppe des Acetylendicarboxylates koordiniert chelatisierend mit den Sauerstoffatomen O3 und O4 in Abständen von 275(1) pm und 289(1) pm, während die restlichen vier Sauerstoffatome O1 (2 x), O2 und O3 aus jeweils verschiedenen Carboxylateinheiten stammen und Abstände von 277(1) pm bis 300(2) pm aufweisen. Die monodentat koordinierenden Sauerstoffatome wirken μ_3 verbrückend, wohingegen bei der chelatisierenden Carboxylatgruppe das Sauerstoffatom O4 μ_2 und das O3 μ_3 verbrückend wirkt.

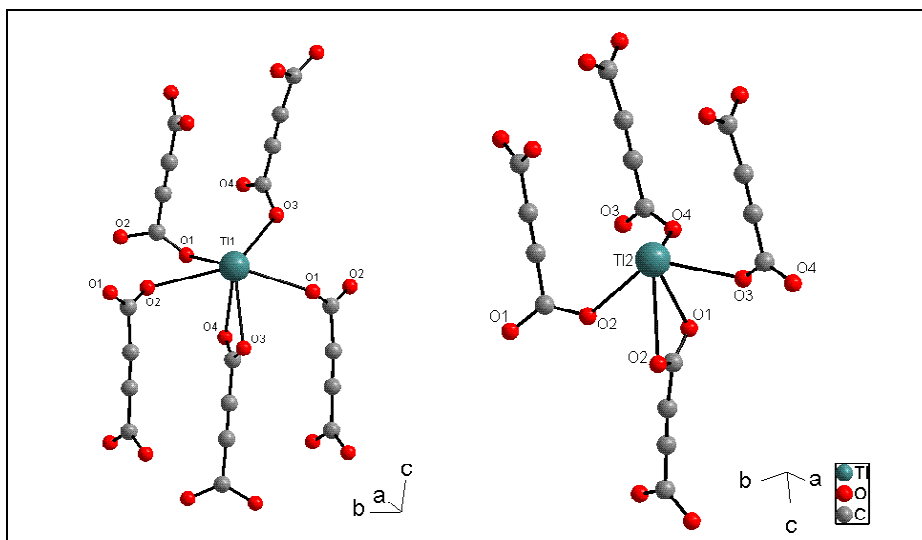


Abbildung 3.2: Koordinationssphären der symmetrieunabhängigen Thalliumatome Tl1 und Tl2 in der Struktur von Tl₂ADC.

Das zweite Thalliumatom Tl2 ist von fünf Sauerstoffatomen O1, O2 (2 x), O3 und O4 koordiniert (Abbildung 3.2). Die Koordinationszahl nach Brunner und Schwarzenbach ist hier 4,11 (Tabelle 3.2). Auch hier wirkt nur eine Carboxylatgruppe chelatisierend mit den Sauerstoffatomen O1 und O2 im Abstand von 264(1) pm bzw. 300(1) pm, die chelatisierende Gruppe vernetzt jeweils μ_2 und μ_3 . Von den drei monodentalen Sauerstoffatomen O3, O4 und O2 im Abstand von 271(2) pm bis 302(1) pm zum Zentralatom ist nur eines μ_2 , die verbliebenen zwei jeweils μ_3 verbrückend.

In ihrer dreidimensionalen Anordnung bilden die Thalliumatome Schichten senkrecht zur c-Achse (Abbildung 3.3), die durch die Acetyldicarboxylatanionen verbrückt sind. Man erkennt deutlich Hohlräume zwischen den Anionen. Die freie Hemisphäre der Thalliumatome zeigt dabei in diese Hohlräume, vermutlich ist hier das freie Elektronenpaar des Thalliumatoms zu finden und somit stereoaktiv.

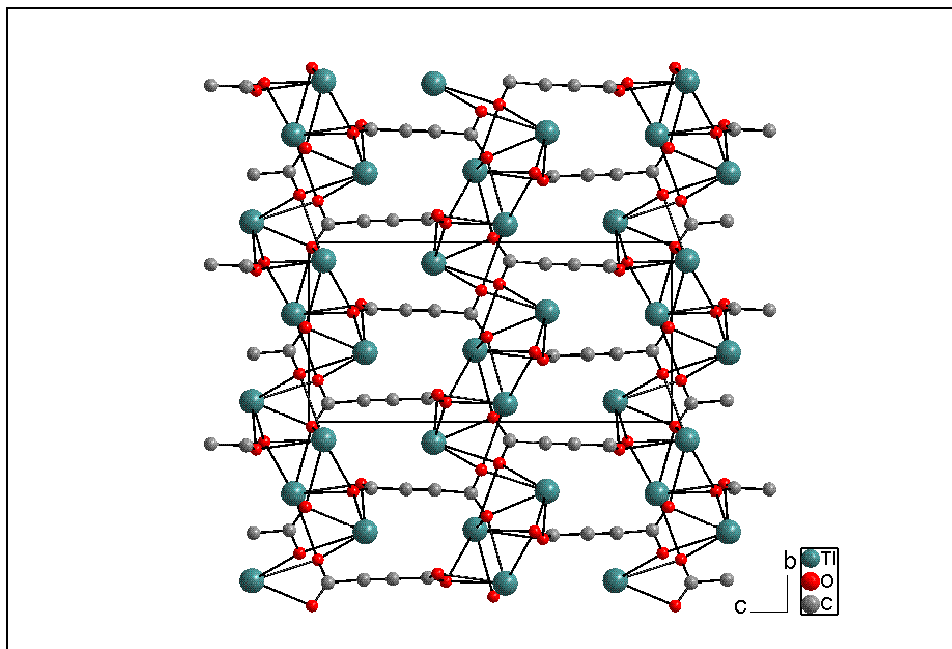


Abbildung 3.3: Blick auf die Struktur von Tl₂ADC entlang [100].

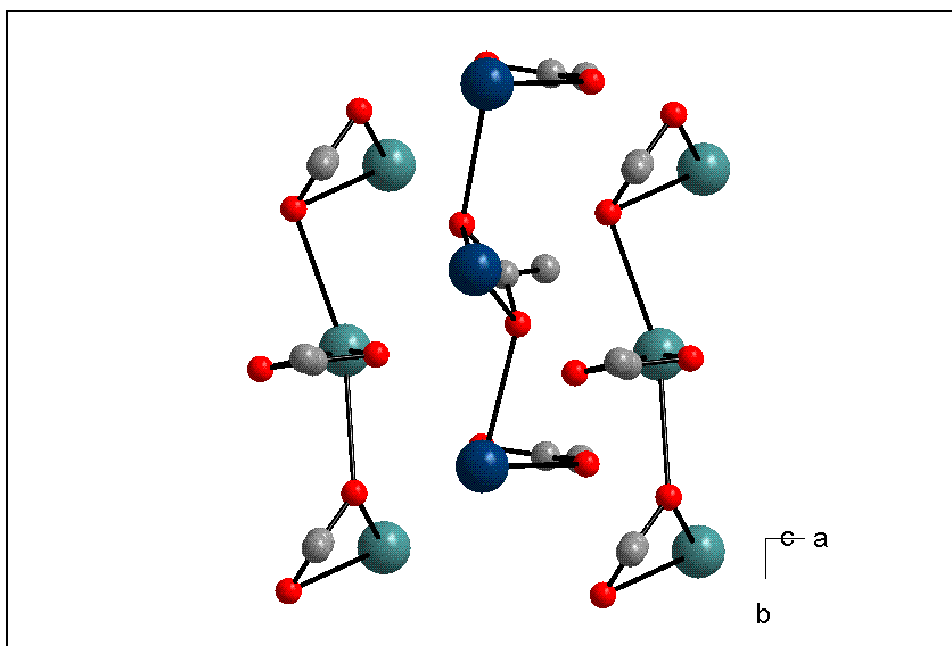


Abbildung 3.4: Darstellung der Thallium-Ketten von Tl₂ADC entlang [010] mit in die gleiche Richtung zeigenden Acetylendicarboxylatanionen (die Thalliumatome der unterschiedlichen Ketten sind in blau und grün dargestellt).

Zur genaueren Beschreibung kann man Thallium-Ketten entlang [010] betrachten (Abbildung 3.4). Diese Thalliumketten sind jeweils mit einer Kette

einer anderen Schicht über die chelatisierend koordinierenden Carboxylatgruppen der Acetyldicarboxylatanionen verbunden und zeigen in jeder Kette in nur eine Richtung. Die Nachbarketten verknüpfen in die entgegengesetzte Richtung, so dass die Schichten aus einer a-b-Stapelung dieser Ketten bestehen. Dasselbe Strukturmotiv ist auch im Thallium(I)-(+)-Tartrat^[61] und im Tl₄(ADC)(Oxa) (Kap. 3.3) zu finden, daher wird ein eingehender Vergleich beider Strukturen im Kapitel 3.3 vorgenommen.

3.1.2 Thermisches Zersetzungsverhalten

Wie eine DTA/TG-Messung zeigt, zersetzt sich die Substanz exotherm bei einer Temperatur von 194°C innerhalb kurzer Zeit (Abbildung 3.5). Der Massenverlust von 8,3% (berechnet: 8,45%) stimmt mit der Abgabe eines Moleküls Kohlenstoffdioxid pro Formeleinheit überein. Nach dieser plötzlichen Reaktion ist eine geringe, aber kontinuierliche Massenabnahme zu beobachten. Dies ist vermutlich darauf zurückzuführen, dass weitere Sauerstoffanteile aus der Probe heraustreten.

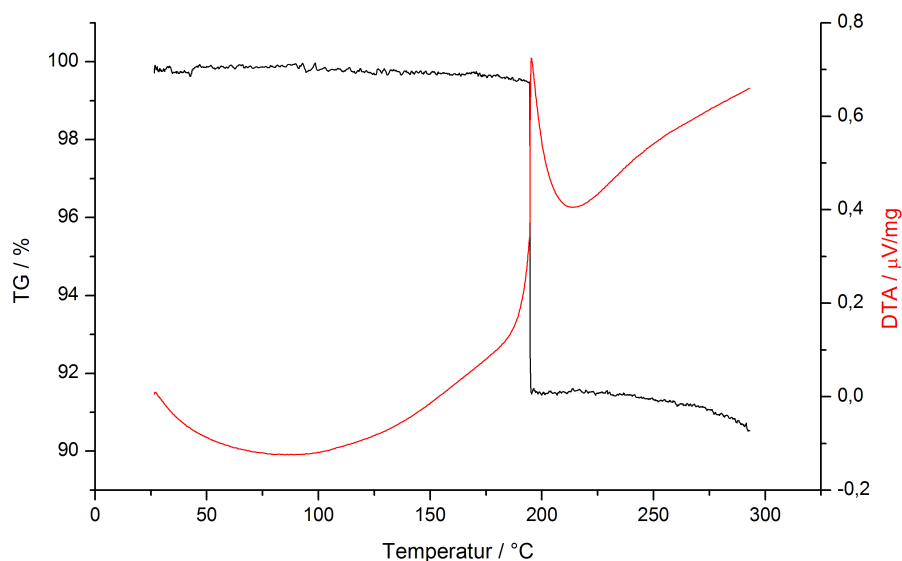


Abbildung 3.5: DTA/TG-Diagramm von Tl₂ADC. Dargestellt ist der Massenverlust (schwarz) und die DTA (rot).

Da einige wasserfreie Acetylendicarboxylate eine negative thermische Ausdehnung zeigen, wurde die dargestellte Substanz temperaturabhängig am Pulverdiffraktometer an der Beamline B2 des HASYLAB (Hamburg) gemessen.

Die Pulverdiffraktogramme wurden nach der Rietveld-Methode mit Hilfe der aus der Einkristallstrukturanalyse erhaltenen Strukturdaten verfeinert. Aufgrund des hohen Absorptionsvermögens des Thalliums konnten keine Atomkoordinaten und Temperaturfaktoren der Leichtatome freigegeben

werden. Die bei der Rietveld-Verfeinerung erhaltenen Gitterparameter sind in Tabelle 3.3 zusammengefasst, und die relativen Änderungen sind in Abbildung 3.6 dargestellt. Weitere Details zu den Rietveld-Verfeinerungen befinden sich im Anhang in Tabelle 10.4 und in den Abbildungen 10.1-10.7.

Tabelle 3.3: Veränderung der Gitterparameter des Tl₂ADC von Raumtemperatur bis 180°C (Daten: Synchrotron, HasyLab, B2).

Temperatur	a / pm	b / pm	c / pm	V / 10 ⁶ pm ³
RT	623,1(1)	726,2(1)	1471,8(3)	666,0(3)
30°C	623,2(1)	726,8(1)	1472,0(3)	666,7(3)
60°C	623,5(1)	728,4(1)	1472,7(3)	668,8(3)
90°C	623,8(1)	730,1(1)	1473,6(3)	671,2(3)
120°C	624,1(1)	731,8(1)	1474,3(2)	673,3(3)
150°C	624,4(1)	733,8(2)	1475,1(3)	675,8(4)
180°C	624,7(1)	735,7(2)	1475,9(3)	678,4(4)

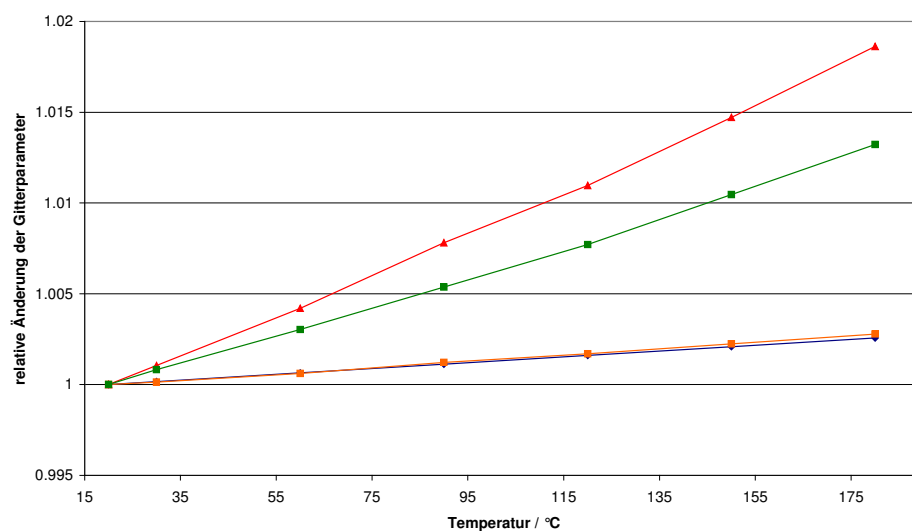


Abbildung 3.6: Relative Änderung der Gitterparameter von Tl₂ADC. Dargestellt sind die Änderungen der a-Achse (blau), b-Achse (grün), c-Achse (orange) und des Volumens (rot).

Die Verbindung bleibt bis 194°C stabil und zeigt eine positive thermische Ausdehnung (Tabelle 3.3). Bei 194°C zersetzt sie sich jedoch heftig zu elementarem Thallium, das hauptsächlich in der Hochtemperatur-, aber auch in der Raumtemperaturmodifikation^[62] (Abbildung 3.7, Anhang: Tabelle 10.5) vorliegt. Die Probe wird schwarz (Abbildung 3.8), und aus dem Kohlenstoff-

anteil des Anions bildet sich wahrscheinlich ein röntgenamorpher Feststoff. Dieses Gemisch ist an Luft instabil und entzündet sich, da sich wahrscheinlich fein verteiltes Thallimpulver („Thallium-Schwamm“; $E^0(\text{Tl}/\text{Tl}^+) = -0,336 \text{ V}$) gebildet hat.

Auffallend bei der Betrachtung der Gitterparameter ist jedoch die relativ große Änderung der b-Achse, in der die in Kapitel 3.1.1 beschriebenen Thallium-Ketten verlaufen. Dies ist möglicherweise ein Effekt, den die Acetylendicarboxylatanionen hervorrufen, da diese in dieser Richtung übereinanderliegen und sich so bei Temperaturerhöhung wahrscheinlich immer weiter abstoßen.

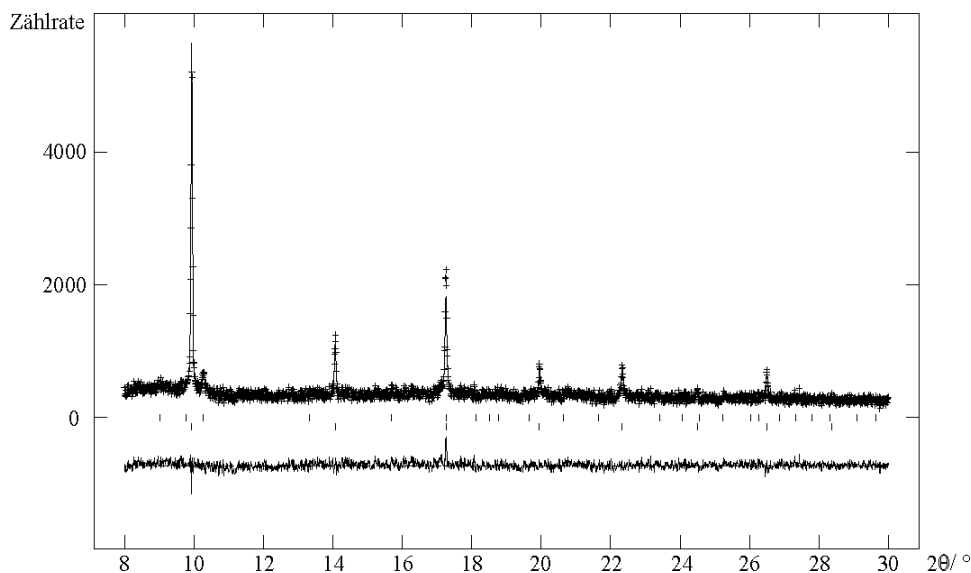


Abbildung 3.7: Rietveld-Verfeinerungen des Tl₂ADC nach dem Aufheizen (Synchrotron, Hasylab, B2); dargestellt sind das gemessene Profil (+), das berechnete Profil (durchgezogener Graph), die Differenz der beiden und die Reflexlagen der Verbindungen in der Probe (vertikale Striche): Thallium in der Hochtemperaturmodifikation(unten), Thallium in der Raumtemperaturmodifikation(oben).



Abbildung 3.8: Zersetzungsprodukt von Tl₂ADC nach Erhitzung der Verbindung auf 240°C unter Argonatmosphäre.

3.2 TIHADC

Kristalle der Verbindung TIHADC wurden bei 1°C aus einer wässrigen Lösung äquimolarer Mengen an Thallium(I)acetat und Acetylendicarbonsäure erhalten. Dabei wurden Säulen mit hexagonaler Grundfläche beobachtet, die anscheinend aus mehreren Individuen bestanden. Durch Zerteilen wurde ein Pfeilkopfförmiger Kristall für die Einkristallstrukturanalyse ausgewählt.

Die Verbindung TIHADC wurde in der nicht zentrosymmetrischen, hexagonalen Raumgruppe $P6_3$ (Nr. 173) mit den Gitterparametern $a = 1089,1(3)$ pm und $c = 802,2(2)$ pm gelöst und verfeinert. Es befinden sich sechs Formeleinheiten in der Elementarzelle. Aufgrund der schlechten Qualität des Kristalls war eine anisotrope Verfeinerung der Temperaturfaktoren der Kohlenstoffatome nicht möglich. Eine Verfeinerung als racemischer Zwilling ergab eine Verbesserung der Gütefaktoren. Es handelt sich wahrscheinlich, wie in hexagonalen Systemen häufig zusätzlich, um einen Drilling, aber das Zwillingsgesetz konnte nicht gefunden werden. Eine Elementaranalyse ergab eine gute Übereinstimmung mit der in der Einkristallstrukturanalyse gefundenen Zusammensetzung: C: 15,245% (ber.: 15,134%); H: 0,18% (ber.: 0,318 %).

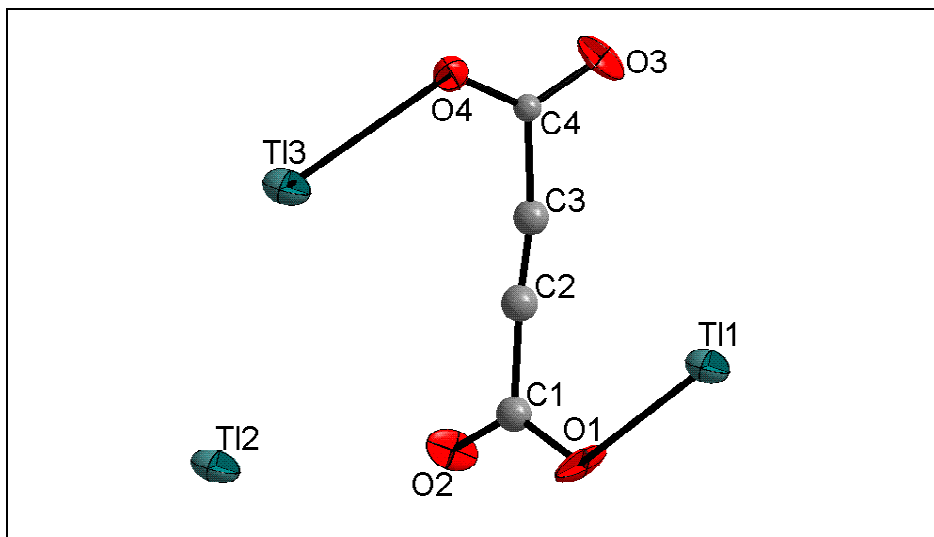


Abbildung 3.9: Ortep-Plot der asymmetrischen Einheit des TIHADC (Ellipsoide mit einer 50%igen Wahrscheinlichkeit).

Ein Ortep-Plot der asymmetrischen Einheit ist in Abbildung 3.9 und Details zur Strukturbestimmung sind in Tabelle 3.4 zu finden. Im Anhang sind die Atomlagen, die anisotropen Temperaturfaktoren und ausgewählte interatomare Abstände und Winkel in den Tabellen 10.6, 10.7 und 10.8 aufgelistet.

Tabelle 3.4: Kristalldaten und Details zur Strukturbestimmung von TIHADC.

Verbindung	TIHADC
Summenformel	TIHC ₄ O ₄
Messtemperatur	293 K
Molmasse	317,42 g mol ⁻¹
Dichte	3,838 g cm ⁻³
Kristallform / -farbe	pfeilkopfförmig / farblos
Kristallgröße	0,2 mm x 0,2 mm x 0,1 mm
Kristallsystem	hexagonal
Raumgruppe	P6 ₃ (Nr. 173)
Gitterparameter	a = 10,891(3) pm c = 8,022(2) pm
Zellvolumen	824,0(3) 10 ⁶ pm ³
Formeleinheiten	6
Messgerät	Stoe IPDS I
λ	71,073 pm
Detektorabstand	60 mm
Messbereich $2\theta_{\min/\max}$	3,8° - 56,3°
Messgeometrie	0° ≤ ω ≤ 250°
Inkrement	$\Delta\omega = 2^\circ$
Anzahl der Bilder	125
Belichtungszeit	5 min
Indexbereich: $h_{\min/\max}$	-14 / 14
$k_{\min/\max}$	-14 / 14
$l_{\min/\max}$	-10 / 10
F(000)	828,0
Zahl der Reflexe:	
gemessen	9977
unabhängig	1336

beobachtet ($I_o > 2\sigma(I)$)	735
Absorptionskoeffizient	29,327 mm ⁻¹
Absorptionskorrektur	numerisch
Transmission T_{\min} / T_{\max}	0,0243 / 0,1787
R_{int}	0,0940
Strukturlösung / -verfeinerung	SIR-92 / SHELXL-97
Wichtung a / b	0,0993 / 0
Anzahl der Parameter	64
R-Werte:	
$I_o > 2\sigma(I)$ / alle Daten	$R_1 = 0,0594 / 0,1034$ $wR_2 = 0,1427 / 0,1612$
BASF (Racemischer Zwilling)	0,34(6)
S beob. / unabh.	0,923 / 0,923
$\Delta\rho_{\text{min/max}}$	-5,450 / 10,318

3.2.1 Strukturbeschreibung

In der Struktur befinden sich drei symmetrieunabhängige Thalliumatome, die zwei unterschiedliche Thalliumstränge entlang der [001]-Richtung ausbilden.

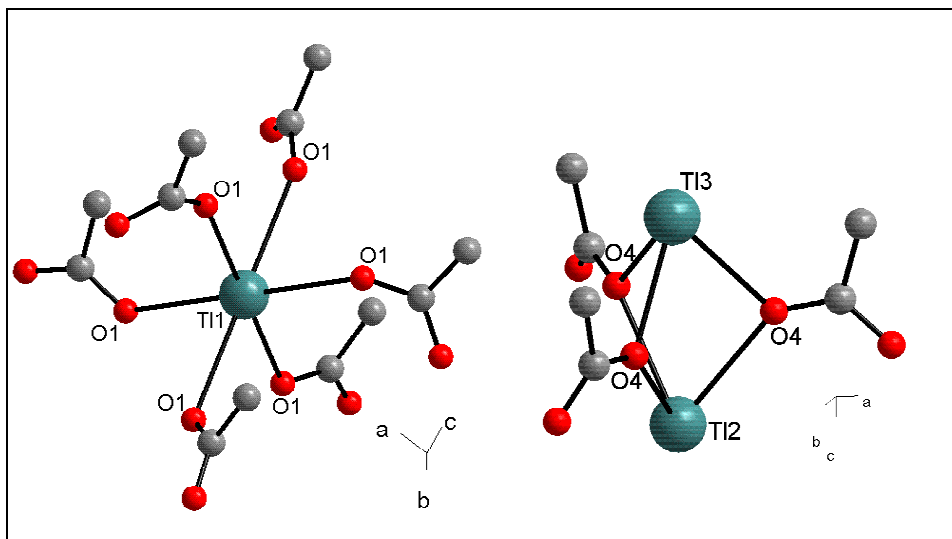


Abbildung 3.10: Koordinationssphären der symmetrieunabhängigen Thalliumatome TI1, TI2 und TI3 in der Kristallstruktur von TIHADC.

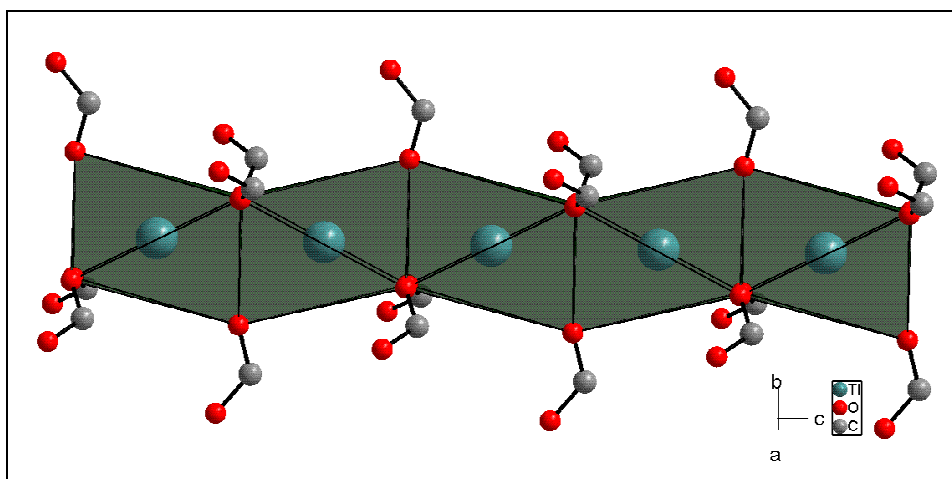


Abbildung 3.11: Thalliumkette der TI1-Atome in der Struktur von TIHADC gebildet aus flächenverknüpften TiO_6 - Oktaedern.

Das Thalliumatom TI1 liegt speziell auf der 6_3 -Achse und ist von sechs Sauerstoffatomen O1 (6 x) im Abstand von 286(2) pm verzerrt oktaedrisch umgeben (Abbildung 3.10). Durch Flächenverknüpfung der Oktaeder wird ein

Thalliumstrang aufgebaut (Abbildung 3.11). Der Abstand der Thalliumatome zueinander beträgt 401,1(3) pm. Ein mögliches stereoaktives freies Elektronenpaar ist beim Thalliumatom Tl1 nicht zu erkennen.

Die Thalliumatome Tl2 und Tl3 liegen auf der dreizähligen Achse und sind jeweils von drei Sauerstoffatomen O4 (je 3 x) in Abständen von 276(2) pm zu Tl2 und 267(2) pm zu Tl3 umgeben (Abbildung 3.10) und. Sie bilden Dimere, bei denen sich die für Thallium(I)-Ionen häufige Koordinationssphäre mit einer freien Hemisphäre zeigt. Die Dimere sind in Strängen angeordnet, wobei sie nicht durch Acetylendicarboxylatanionen verknüpft sind. Stattdessen zeigen alle Anionen in eine Richtung und verbrücken zu den Tl1-Ketten auf der 6_3 -Achse. Durch die „Hutform“ der Dimere stapeln sich diese zu einem Strang (Abbildung 3.12).

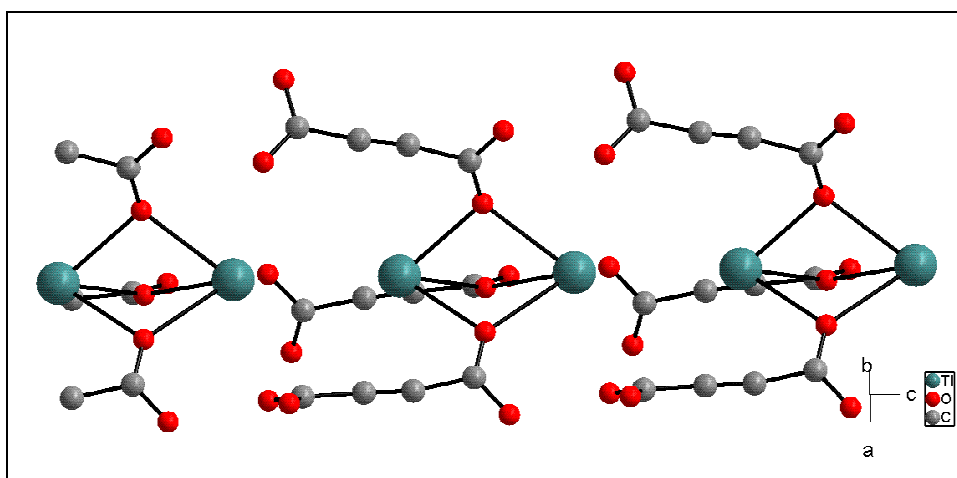


Abbildung 3.12: Thalliumkette in der Struktur von TIHADC bestehend aus Tl2-Tl3-Dimeren in Richtung [001].

Betrachtet man die Struktur in [001]-Blickrichtung, sieht man den wabenartigen Aufbau (Abbildung 3.13). Die auf der dreizähligen Achse liegenden Thallium-Acetylendicarboxylat-Sechsecke bilden selbst die Ecken größerer Sechsecke. In deren Mitte befinden sich die Stränge mit 6_3 -Symmetrie.

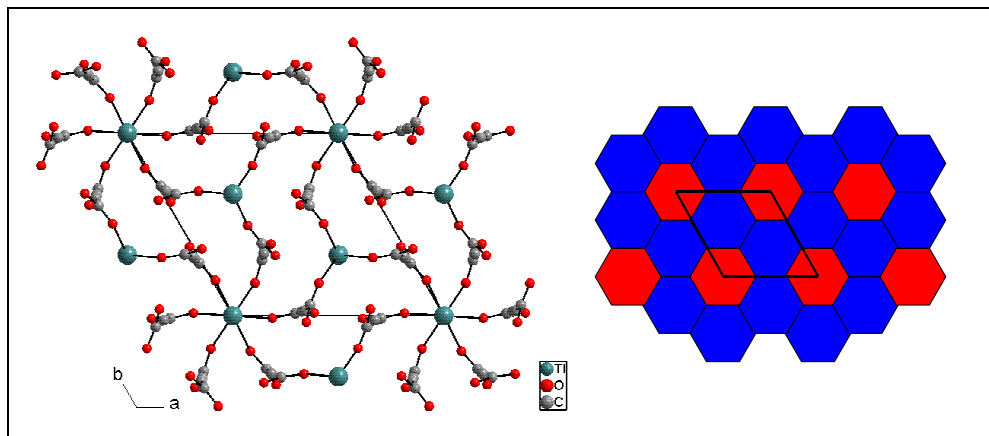


Abbildung 3.13: Blick entlang $[001]$ in der Struktur von TIHADC und Darstellung des resultierenden Wabenmusters: TI1-Ketten mit 6_3 -Symmetrie (rot) und TI2-TI3-Ketten mit dreizähliger Symmetrie (blau).

3.2.2 Thermisches Zersetzungsverhalten

Eine durchgeführte DTA/TG-Messung ergab eine Zersetzungstemperatur von 128°C (Abbildung 3.14). Die Verbindung zersetzt sich dabei stark exotherm. Dies geschieht so heftig, dass die Substanz während der Messung aus dem Probenbehältnis herausgeschleudert wurde. Daher sind alle DTA/TG-Messwerte oberhalb der Zersetzungstemperatur nicht aussagekräftig.

Am Synchrotronpulverdiffraktometer an der Beamline B2 des HASYLAB (Hamburg) wurden temperaturabhängige Untersuchungen am TIHADC durchgeführt. Die Diffraktogramme ließen sich nur bis zu einer Temperatur von 90°C verfeinern. Bei höheren Temperaturen findet eine Umwandlung in Tl_2ADC statt (Abbildung 3.15) und die Diffraktogramme haben eine so schlechte Qualität, dass alle Verfeinerungen divergierten. Es konnten jedoch alle Reflexlagen im Pulverdiffraktogramm bei 180°C Tl_2ADC zugeordnet werden. Die Ergebnisse der durchgeführten Rietveld-Verfeinerungen sind im Anhang in Tabelle 10.9 zu finden, die Diffraktogramme in den Abbildungen 10.8 bis 10.10 dargestellt.

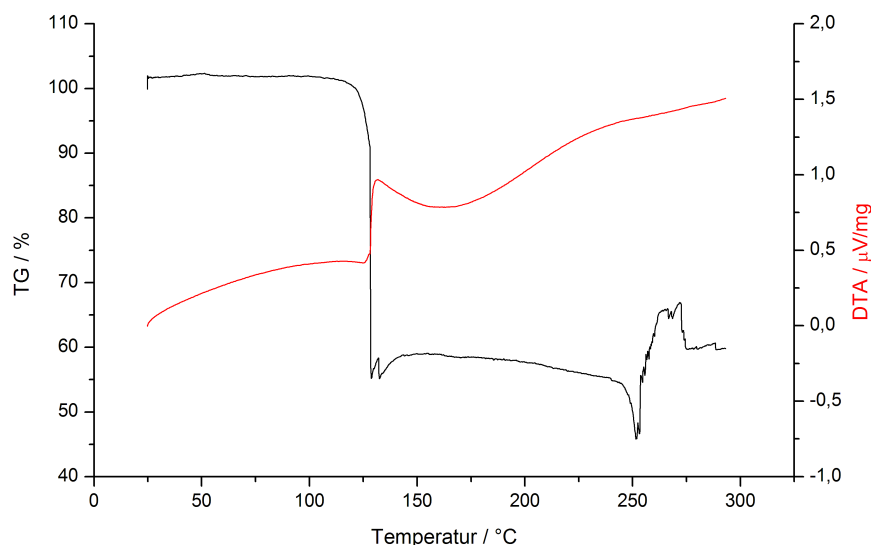


Abbildung 3.14: DTA/TG-Diagramm von TIHADC. Dargestellt sind der Massenverlust (schwarz) und die DTA (rot).

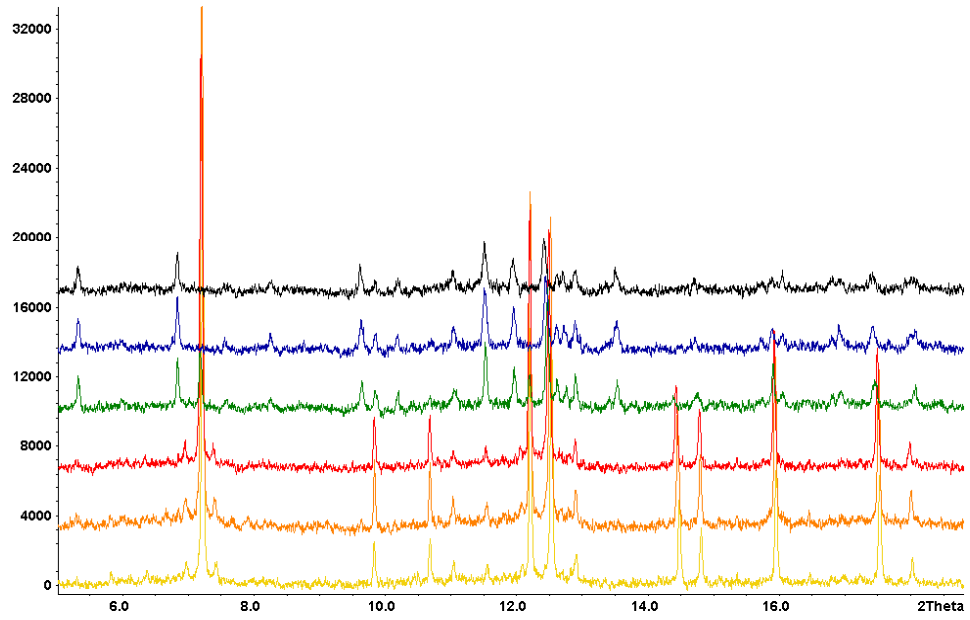


Abbildung 3.15: Pulverdiffraktogramme der temperaturabhängigen Messung von TIHADC. Dargestellt sind die Diffraktogramme der Temperaturen: 30°C (gelb), 60°C (orange), 90°C (rot), 120°C (grün), 150°C (blau) und 180°C (schwarz). Die Umwandlung ist vollständig, so dass alle Reflexlagen des Diffraktogrammes bei 180°C dem Tl_2ADC zugeordnet werden können.

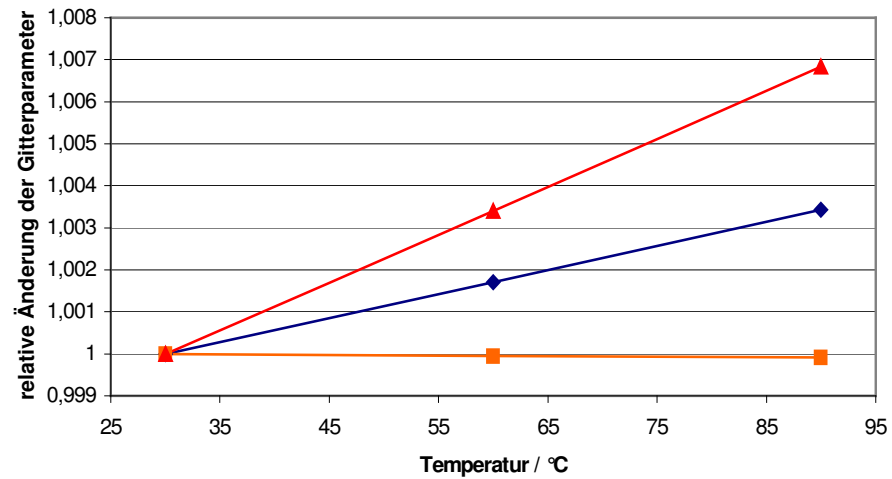


Abbildung 3.16: Relative Änderungen der Gitterparameter von TIHADC. Dargestellt ist die relative Änderung der a-Achse (blau), c-Achse (orange) und des Volumens (rot).

Die Substanz zeigt beim Erhitzen eine positive thermische Ausdehnung (Abbildung 3.16, Tabelle 3.5). Dabei ist auffällig, dass die c-Achse keine Aufweitung erfährt. In diese Richtung verbrücken die Acetylendicarboxylatationen die Thalliumstränge, so dass die kovalenten Bindungen wahrscheinlich eine Aufweitung verhindern.

Tabelle 3.5: Änderung der Gitterparameter von TIHADC

Temperatur	a / pm	c / pm	Volumen / 10^6 pm^3
30°C	1088,03(2)	800,03(2)	820,18(5)
60°C	1089,89(2)	799,99(2)	822,97(4)
90°C	1091,77(3)	799,96(2)	825,78(5)

Die Substanz verhält sich nach der Umwandlung in Tl_2ADC wie dieses und zersetzt sich in einem Temperaturbereich von 190°C bis 210°C in elementares Thallium. Es ist jedoch erstaunlich, dass in der DTA/TG-Messung eine heftige Zersetzung bei einer Temperatur von 128°C stattfindet. In den temperaturabhängigen Pulverdiffraktogrammen ist zwischen 125°C und 150°C die komplette Umwandlung von TIHADC zu Tl_2ADC zu sehen, ohne dass diese heftige Zersetzung beobachtet werden kann. Dies könnte damit zu erklären sein, dass die DTA/TG-Messung unter Argon, die temperaturabhängige Messung am Synchrotron aber an Luft in einer mit Picein verschlossenen Kapillare erfolgte. Welcher Stoff diese heftige Reaktion in inerte Atmosphäre auslöst, konnte bislang nicht geklärt werden.

3.3 $\text{Tl}_4(\text{ADC})(\text{Oxa})$

Kristalle des $\text{Tl}_4(\text{ADC})(\text{Oxa})$ wurden erstmals bei Versuchen zur Darstellung eines Alkalimetall-Thallium(I)-acetylendicarboxylates aus einer wässrigen Lösung von Lithiumhydroxid, Thallium(I)-acetat und Acetylendicarbonsäure im molaren Verhältnis 1:1:1 erhalten. Dabei wurde ein geeigneter quaderförmiger Kristall ausgewählt. Der Kristall wurde als racemischer Zwillings verfeinert. Die Verbindung kann auch direkt aus Thallium(I)-acetat, Acetylendicarbonsäure und Oxalsäure in äquimolarem Verhältnis aus wässriger Lösung erhalten werden.

Der Mechanismus der Oxidation der Acetylendicarbonsäure zu Oxalsäure ist bisher nicht verstanden. Allerdings kann eine erhöhte Temperatur von ungefähr 30°C und/oder Sonneneinstrahlung die Oxidation der Acetylendicarbonsäure beeinflusst haben, da Versuche bei geringerer Temperatur und geringerer Sonneneinstrahlung zur Bildung von Tl_2ADC führen.

Die nach der Valence-Bond-Valence-Strength-Methode berechnete Valenz ist +I (Tl1 : 1,0706; Tl2 : 1,1160) und entspricht der Oxidationsstufe, die aufgrund der Reaktionsbedingungen erwartet wurde.

Die Verbindung $\text{Tl}_4(\text{ADC})(\text{Oxa})$ kristallisiert in der monoklinen, nicht zentrosymmetrischen Raumgruppe C_2 (Nr. 5) mit vier Formeleinheiten in der Elementarzelle. Die Gitterparameter sind $a = 1292,8(3)$ pm, $b = 664,3(1)$ pm, $c = 724,4(2)$ pm mit einem monoklinen Winkel von $\beta = 106,23(2)^\circ$. Der Kristall wurde als racemischer Zwillings erfolgreich verfeinert. Eine durchgeführte Elementaranalyse ergab eine gute Übereinstimmung mit der in der Einkristallstrukturanalyse bestimmten Zusammensetzung: C: 7,26% (ber.: 7,08 %).

Ein Ortep-Plot der asymmetrischen Einheit ist in Abbildung 3.17 abgebildet und Details zu Strukturbestimmung befinden sich in Tabelle 3.6. Eine Auflistung der Atomkoordinaten, der anisotropen Temperaturfaktoren und ausgewählter interatomare Abstände und Winkel sind im Anhang in den Tabellen 10.10, 10.11 und 10.12 zu finden.

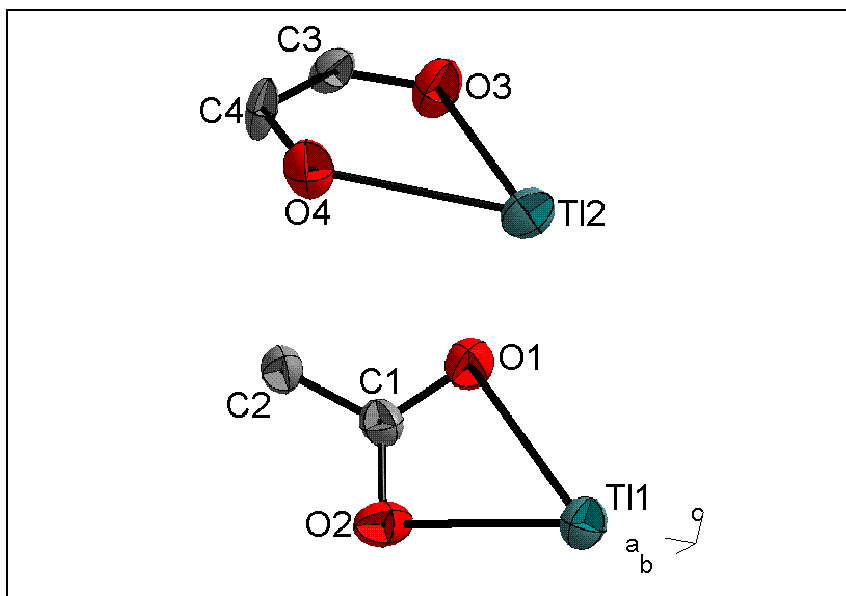


Abbildung 3.17: Ortep-Plot der asymmetrischen Einheit des Tl₄(ADC)(Oxa) (Ellipsoide mit einer 50%iger Wahrscheinlichkeit).

Tabelle 3.6: Kristalldaten und Details der Strukturbestimmung von Tl₄(ADC)(Oxa).

Verbindung	Tl ₄ (ADC)(Oxa)
Summenformel	Tl ₄ C ₆ O ₈
Messtemperatur	293 K
Molmasse	1017,54 g·mol ⁻¹
Dichte	5,658 g cm ⁻³
Kristallform / -farbe	quaderförmig / farblos
Kristallgröße	0,3 mm x 0,2 mm x 0,2 mm
Kristallsystem	monoklin
Raumgruppe	C2 (Nr. 5)
Gitterparameter	a = 1292,8(3) pm b = 664,3(1) pm c = 724,4(2) pm β = 106,23(2)°
Zellvolumen	597,2(2) 10 ⁶ pm ³
Formeleinheiten	2
Messgerät	Stoe IPDS II
λ	71,073 pm
Detektorabstand	100 mm

Messbereich $2\theta_{\min/\max}$	2,29° - 59,53°
Messgeometrie	$0^\circ \leq \omega \leq 180^\circ$, $\varphi = 0^\circ$ $0^\circ \leq \omega \leq 180^\circ$, $\varphi = 90^\circ$
Inkrement	$\Delta\omega = 2^\circ$
Anzahl der Bilder	180
Belichtungszeit	15 min
Indexbereich: $h_{\min/\max}$	-17 / 17
$k_{\min/\max}$	-9 / 9
$l_{\min/\max}$	-10 / 10
F(000)	848,0
Zahl der Reflexe:	
gemessen	5877
unabhängig	1657
beobachtet ($I_o > 2\sigma(I)$)	1506
Absorptionskoeffizient	53,824 mm ⁻¹
Absorptionskorrektur	numerisch
Extinktionskoeffizient	0,0015(1)
Transmission T_{\min} / T_{\max}	0,0084 / 0,0468
R_{int}	0,0796
Strukturlösung / -verfeinerung	SIR-92 / SHELXL-97
Wichtung a / b	0,0389 / 1,4491
Anzahl der Parameter	85
R-Werte:	
$I_o > 2\sigma(I)$ / alle Daten	$R_1 = 0,0333 / 0,0389$ $wR_2 = 0,0801 / 0,0854$
BASF	0,33(4)
S beob. / unabh.	1,104 / 1,105
$\Delta\rho_{\min/\max}$	-1,517 / 1,763

3.3.1 Strukturbeschreibung

Analog zur Struktur von Tl₂ADC ist auch hier anscheinend der Einfluss des freien Elektronenpaars sichtbar. In der Struktur sind zwei symmetrieunabhängige Thalliumatome zu finden (Abbildung 3.18), die über Acetylendicarboxylat- und Oxalatanionen verbrückt sind. Beide Koordinationssphären beinhalten in einer Hemisphäre Sauerstoffatome als Koordinationspartner, während die andere Hemisphäre, vermutlich durch das freie Elektronenpaar besetzt, frei bleibt.

Das Thalliumatom Tl1 ist von fünf Sauerstoffatomen O1(2 x), O2, O3 und O4 im Abstand von 267(1) pm bis 284(1) pm umgeben (Abbildung 3.18). Die effektive Koordinationszahl für das Thalliumatom Tl1 ist damit 4,29 (Tabelle 3.7). An das Thalliumatom koordiniert chelatisierend eine Carboxylateinheit des Acetylendicarboxylates mit den Sauerstoffatomen O1 und O2 in Abständen von 284(1) pm und 271(1) pm. Beide Sauerstoffatome sind μ_3 verbrückend. Desweiteren koordinieren zwei μ_2 verbrückende Sauerstoffatome O3 und O4 aus verschiedenen Oxalatanionen mit Abständen von 273(1) pm und 267(1) pm. Ein weiteres Sauerstoffatom O1 im Abstand von 292(1) pm aus einer anderen Acetylendicarboxylatgruppe ist μ_3 verbrückend.

Tabelle 3.7: Sauerstoff-Thallium-Abstände des Tl₄(ADC)(Oxa) der jeweiligen ersten Koordinationssphäre (schwarz), der Abstand des ersten Sauerstoffatoms der jeweiligen zweiten Koordinationssphäre (rot) und effektive Koordinationszahl (e.c.n.).

Tl1-Koordination	Abstand / pm	Tl2-Koordination	Abstand / pm
O4	267(1)	O3	257(1)
O2	271(1)	O4	270(1)
O3	273(1)	O2	288(1)
O1	284(1)	O2	290(1)
O1	292(1)	O1	301(1)
O3	339(1)	O3	329(1)
e.c.n.	4,29	e.c.n.	3,34

Das mit Tl2 bezeichnete Thalliumatom ist ebenfalls von fünf Sauerstoffatomen in Abständen von 257(1) pm bis 301(1) pm koordiniert (Abbildung 3.18, Tabelle 3.7) und hat eine effektive Koordinationszahl von 3,34. Die Sauerstoffatome O3 und O4 stammen aus einem Oxalatanion in Abständen von 257(1) pm und 270(1) pm. Sie koordinieren mit für Oxalate typischer chelatisierender Koordination über unterschiedliche Carboxylatgruppen und sind beide μ_2 verbrückend. Die übrigen drei Sauerstoffatome O1 und O2 (2x) stammen aus unterschiedlichen Acetylendicarboxylatanionen und haben Abstände von 301(1) pm, 288(1) pm und 290(1) pm, sie alle sind μ_3 verbrückend.

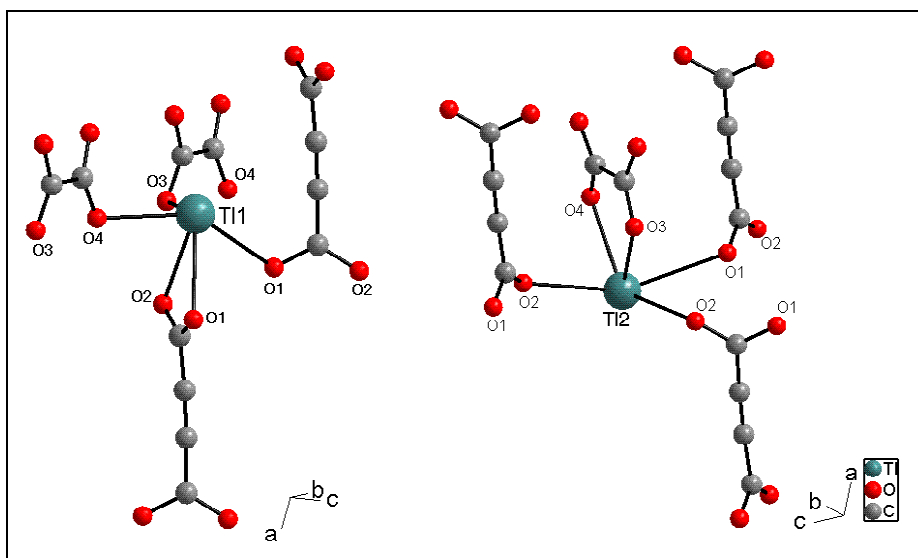


Abbildung 3.18: Koordinationssphären der nicht symmetrieäquivalenten Thalliumatome Tl1 und Tl2 von Tl₄(ADC)(Oxa).

Die Thalliumatome bilden ähnlich wie im Tl₂ADC Schichten in der (100)-Ebene, die durch die Dicarboxylatanionen verknüpft werden (Abbildung 3.19). Dabei ist im Unterschied zu Tl₂ADC jedes zweite Acetylendicarboxylatanion durch ein Oxalatanion ersetzt. Da die Oxalatanionen kürzer als die Acetylendicarboxylatanionen sind, kommt es gegenüber der Struktur des Tl₂ADC zu einer leichten Verzerrung der Schichten.

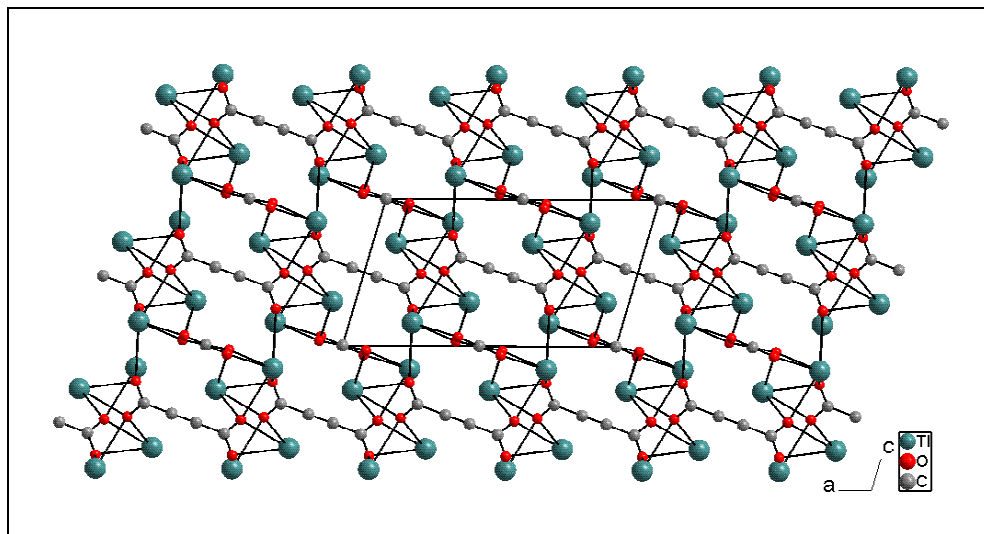


Abbildung 3.19: Blick auf die Struktur von Tl₄(ADC)(Oxa) entlang [010].

Weitere Gemeinsamkeiten werden bei der Betrachtung von Thalliumketten entlang [001] deutlich (Abbildung 3.20). Innerhalb einer Kette verbrücken alle chelatisierend koordinierenden Dicarboxylatanionen zu einer weiteren Kette einer anderen Schicht. Wie auch im Tl₂ADC verknüpfen die benachbarten Ketten in die andere Richtung und bilden somit auch hier eine a,b-Stapelfolge. Ein ähnliches Strukturmotiv besitzt auch die Struktur des Thallium(I)-(+)-tartrates^[61], dieses kristallisiert monoklin in der Raumgruppe P2₁/c (Nr. 14).

Innerhalb der Ketten koordinieren alternierend Acetyldicarboxylat- und Oxalatanionen. Gleiche Dicarboxylatanionen bilden gewellte Schichten entlang [010]. Durch die kürzeren Oxalatanionen kommt es im Vergleich zum Tl₂ADC zu einer Verzerrung der Thalliumschichten.

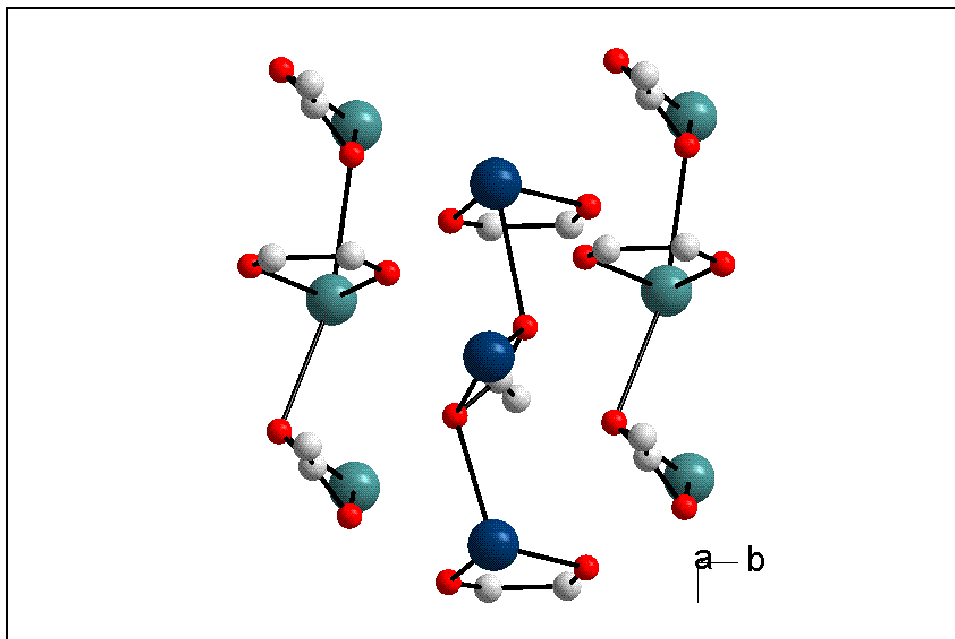


Abbildung 3.20: Darstellung der Thallium-Ketten von Tl₄(ADC)(Oxa) entlang [001] mit in die gleiche Richtung zeigenden chelatisierenden Acetylendiarboxylat- und Oxalatanionen (die Thalliumatome der unterschiedlichen Ketten sind jeweils blau und grün dargestellt).

3.3.2 Thermisches Zersetzungsverhalten

Eine temperaturabhängige Untersuchung mit Synchrotronstrahlung am Pulverdiffraktometer an der Beamline B2 des HASYLAB (Hamburg) zeigte, dass in einem Temperaturbereich von 150°C bis 270°C neben den Reflexen des durch Zersetzung entstandenen elementaren Thalliums, sowohl in der Hochtemperatur-, als auch in der Raumtemperaturmodifikation, auch Reflexe einer weiteren unbekanntem Verbindung auftreten (Abbildung 3.21).

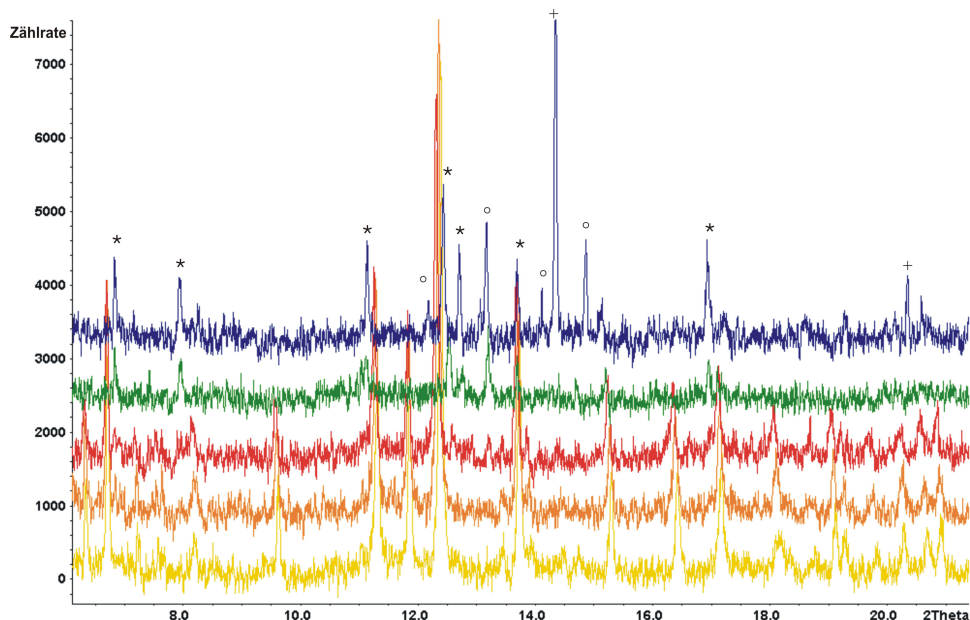


Abbildung 3.21: Pulverdiffraktogramme der temperaturabhängigen Messung von Tl₄(ADC)(Oxa). Dargestellt sind die Temperaturen 30°C (gelb), 90°C (orange), 150°C (rot), 210°C (grün) und 270°C (blau). Die Reflexlagen der Messung bei 270°C sind wie folgt markiert: *: nicht indizierbare Reflexlagen, °: Thallium und +: Thallium in seiner Hochtemperaturmodifikation.

Die Diffraktogramme konnten daher nur bis zu einer Temperatur von 120°C nach der Rietveld-Methode verfeinert werden. Dabei war es auch hier nicht möglich, die Atomlagen und Temperaturfaktoren der Leichtatome freizugeben. Die relative Änderung der Gitterparameter ist in Abbildung 3.22 dargestellt, ihre Absolutwerte in Tabelle 3.8. Im Anhang in Tabelle 10.13 befinden sich weitere Details zu den Rietveld-Verfeinerungen, in den Abbildungen 10.11 bis

10.14 die Diffraktogramme. Die Verbindung zeigt eine positive thermische Ausdehnung.

Die Reflexlagen der neuen Verbindung konnten weder einer bekannten Verbindung zugeordnet werden, noch, aufgrund der schlechten Qualität der Diffraktogramme, indiziert werden. Es ist zu vermuten, dass beim Erhitzen des Tl₄(ADC)(Oxa) eine Decarboxylierung der Substanz stattfindet und sich eine neue Verbindung noch unbekannter Zusammensetzung bildet.

Interessant ist die relativ gute thermische Stabilität der Verbindung gegenüber der Reduktion von Thallium(I) zu elementarem Thallium. Während sich die reinen Thallium(I)-salze der Acetylendicarbonsäure bei geringeren Temperaturen zu elementarem Thallium zersetzen, besteht beim Tl₄(ADC)(Oxa) anscheinend die Möglichkeit, sich in eine stabilere Verbindung umzuwandeln. Eine Untersuchung des Zersetzungsverhalten mit Hilfe von DTA/TG-Messungen konnte bislang nicht durchgeführt werden.

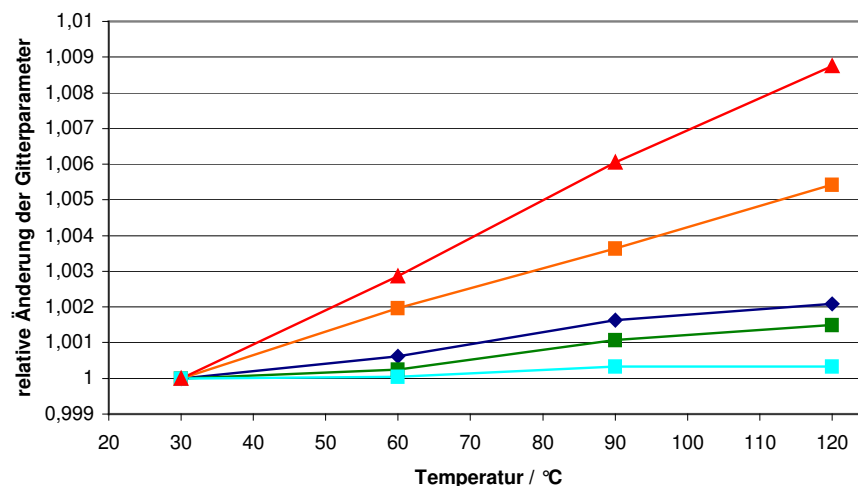


Abbildung 3.22: Relative Änderung der Gitterparameter von Tl₄(ADC)(Oxa). Dargestellt sind die Änderungen der a-Achse (blau), b-Achse (grün), c-Achse (orange), des β-Winkels (hellblau) und des Volumens (rot).

Tabelle 3.8: Änderung der Gitterparameter von Ti₄(ADC)(Oxa).

Temperatur	a / pm	b / pm	c / pm	β	Volumen / 10^6 pm^3
30°C	1290,5(1)	663,59(5)	723,11(5)	106,290(4)°	594,4(1)
60°C	1291,3(1)	663,75(5)	724,54(6)	106,294(5)°	596,1(1)
90°C	1292,6(1)	664,30(5)	725,74(6)	106,325(5)°	598,0(1)
120°C	1293,2(1)	664,58(5)	727,03(6)	106,326(5)°	599,6(1)

3.4 TIHBDC

Kristalle des TIHBDC wurden hydrothermal dargestellt. Dazu wurden Thallium(I)-acetat und Terephthalsäure im molaren Verhältnis von 1:2 eingewogen und mit entmineralisiertem Wasser in einen Autoklaven überführt. Der Ansatz wurde langsam für 48 Stunden auf 180°C gebracht und langsam wieder auf Raumtemperatur abgekühlt. Dabei entstanden nadelförmige Kristalle. Eine vollständige Kristallisation von TIHBDC erhält man bei einer Einwaage Thallium(I)acetat und Terephthalsäure im molaren Verhältnis von 2:1 unter Zugabe von Pyridin bei sonst gleichen Reaktionsbedingungen. Für die Einkristallstrukturanalyse wurde ein großer nadelförmiger Einkristall zugeschnitten und gemessen.

Die Verbindung TIHBDC ist isotyp zu der in der Literatur beschriebenen Verbindung KHBDC^[63] und kristallisiert in der monoklinen, zentrosymmetrischen Raumgruppe C2/c (Nr. 15). Diese besitzt bei einer Messtemperatur von 170 K die Gitterparameter $a = 1886,0(3)$ pm, $b = 376,68(7)$ pm und $c = 1138,1(2)$ pm mit einem monoklinen Winkel von $\beta = 96,96(1)^\circ$. Es sind vier Formeleinheiten pro Elementarzelle vorhanden. Die Wasserstoffatome des aromatischen Ringes wurden reitend verfeinert, während das Proton der unvollständig deprotonierten Säure nicht lokalisiert werden konnte. Eine durchgeführte Elementaranalyse entspricht der in der Einkristallstrukturanalyse gefundenen Zusammensetzung: C: 26,41 % (ber.: 26,00 %); H: 1,515 % (ber.: 1,367 %).

Abbildung 3.23 zeigt einen Ortep-Plot der asymmetrischen Einheit, und in Tabelle 3.9 sind Angaben zur Strukturbestimmung zu finden. Im Anhang in den Tabellen 10.14, 10.15 und 10.16 befinden sich die Atomlagen, die anisotropen Temperaturfaktoren und einige ausgewählte interatomare Abstände und Winkel.

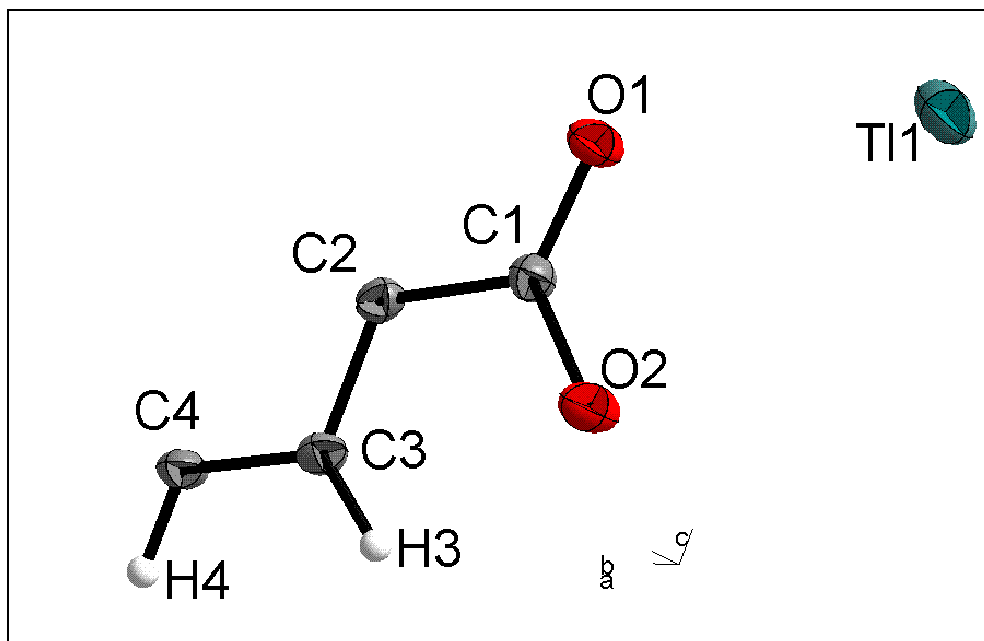


Abbildung 3.23: Ortep-Plot der asymmetrischen Einheit des TIHBDC (Ellipsoide mit einer 50%igen Wahrscheinlichkeit).

Tabelle 3.9: Kristalldaten und Details der Strukturbestimmung von TIHBDC.

Verbindung	TIHBDC
Summenformel	$\text{TiC}_8\text{O}_4\text{H}_5$
Messtemperatur	170 K
Molmasse	$369,51 \text{ g mol}^{-1}$
Dichte	$3,058 \text{ g cm}^{-3}$
Kristallform / -farbe	quaderförmiges Plättchen / farblos
Kristallgröße	0,2 mm x 0,2 mm x 0,1 mm
Kristallsystem	monoklin
Raumgruppe	C 2/c (Nr. 15)
Gitterparameter	a = 1886,0(3) pm b = 376,68(7) pm c = 1138,1(2) pm $\beta = 96,96(1)^\circ$
Zellvolumen	$802,58 \cdot 10^6 \text{ pm}^3$
Formeleinheiten	4
Messgerät	Stoe IPDS II
λ	71,073 pm

Detektorabstand	100 mm
Messbereich $2\theta_{\min/\max}$	2,29° - 59,53°
Messgeometrie	$0^\circ \leq \omega \leq 180^\circ, \varphi = 0^\circ$ $0^\circ \leq \omega \leq 180^\circ, \varphi = 90^\circ$
Inkrement	$\Delta\omega = 2^\circ$
Anzahl der Bilder	180
Belichtungszeit	6 min
Indexbereich: $h_{\min/\max}$	-23 / 26
$k_{\min/\max}$	-5 / 5
$l_{\min/\max}$	-13 / 15
F(000)	664
Zahl der Reflexe:	
gemessen	5589
unabhängig	1118
beobachtet ($I_o > 2\sigma(I)$)	1102
Absorptionskoeffizient	20,098 mm ⁻¹
Absorptionskorrektur	numerisch
Extinktionskoeffizient	0,0126(8)
Transmission T_{\min} / T_{\max}	0,0143 / 0,0735
R_{int}	0,0979
Strukturlösung / -verfeinerung	SIR-92 / SHELXL-97
Wichtung a / b	0,0505 / 2,25
Anzahl der Parameter	62
R-Werte:	
$I_o > 2\sigma(I)$ / alle Daten	$R_1 = 0,0336 / 0,0340$ $wR_2 = 0,0873 / 0,0883$
S beob. / unabh.	1,094 / 1,094
$\Delta\rho_{\min/\max}$	-1,813 / 1,961

3.4.1 Strukturbeschreibung

Die Struktur von TIHBDC ist isotyp zu dem in der Literatur beschriebenen Kaliumhydrogenterephthalat. Das Thalliumatom Tl1 ist verzerrt oktaedrisch von vier symmetrieabhängigen Sauerstoffatomen O1 mit Abständen von $2 \times 280,6(4)$ pm und $2 \times 291,1(4)$ pm und zwei Sauerstoffatomen O2 im Abstand von $2 \times 293,3(4)$ pm (Abbildung 3.24). Die effektive Koordinationszahl des Thalliumatoms Tl1 beträgt 5,34.

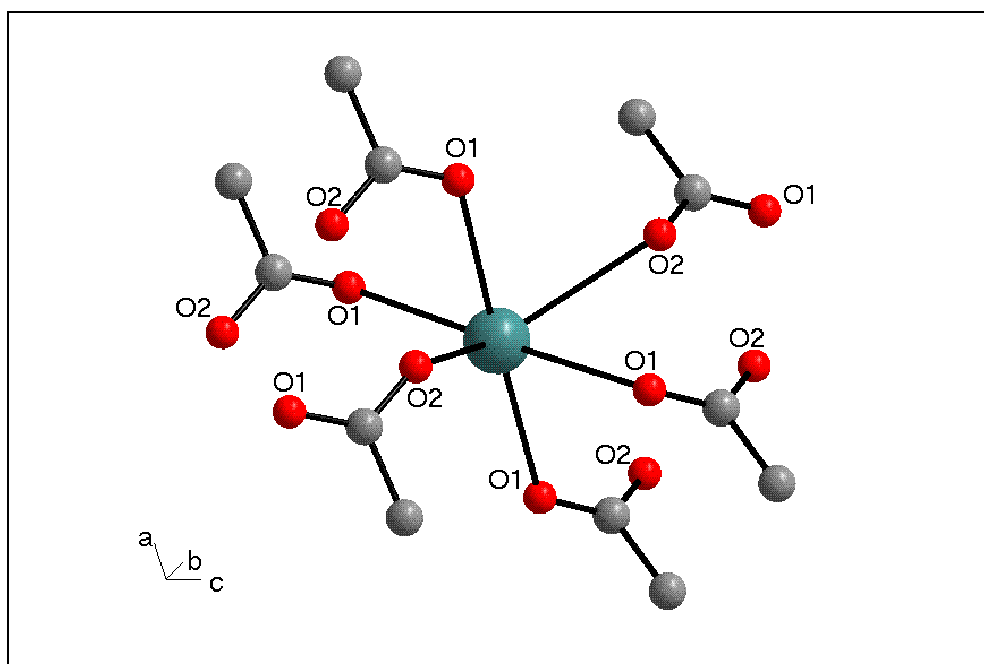


Abbildung 3.24: Koordinationssphäre des Thalliums in der Struktur von TIHBDC.

Die Thalliumoktaeder bilden durch Kantenverknüpfung Ketten entlang der [010]-Richtung (Abbildung 3.25), wobei die Verknüpfung über zwei symmetrieäquivalente Sauerstoffatome O1 erfolgt. Der Thallium-Thallium-Abstand innerhalb der Ketten beträgt $376,68(8)$ pm. Die Ketten sind zueinander parallel entlang [001] angeordnet.

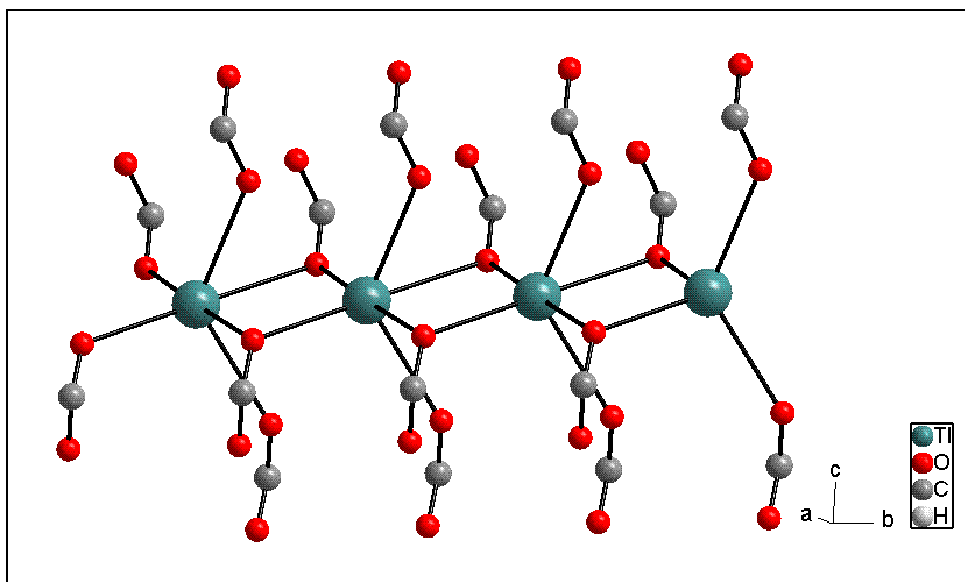


Abbildung 3.25: Darstellung der entlang $[010]$ verlaufenden Thallium-Ketten in der Kristallstruktur von TIHBDC.

Die Thalliumketten werden entlang $[001]$ durch Carboxylatgruppen und entlang $[100]$ durch Terephthalatanionen verbrückt (Abbildung 3.26). Dabei liegen die Terephthalatanionen schräg geschichtet übereinander.

Kristallographisch sind beide Carboxylatgruppen des Terephthalates identisch und die Position des an der Carboxylateinheit verbliebenen Protons ist aufgrund des schweren Thalliums mit Hilfe der Einkristallstrukturanalyse nicht zu bestimmen. In der isotypen Kaliumverbindung KHBDC wurden die Wasserstoffatome in einer Wasserstoffbrückenbindung zwischen den Sauerstoffatomen O2 lokalisiert. Im TIHBDC ist der Abstand der beiden Sauerstoffatome O2 mit $247,6(5)$ pm nicht deutlich größer als im KHBDC (246 pm). Ein weiteres notwendiges Indiz für die Lokalisierung des Wasserstoffatoms am Sauerstoffatom O2 sind die Sauerstoff-Kohlenstoff-Abstände der Carboxylatgruppe. Sie liegen bei $123,8(7)$ pm für O1 und $129,7(5)$ pm für O2. Der kürzere Kohlenstoff-Sauerstoff-Abstand spricht für einen Doppelbindungscharakter der Bindung, der deutlich längere Abstand zum Sauerstoffatom O2 für eine Einfachbindung. Jedoch kann auch eine stärkere Bindung des Sauerstoffatoms O1 an das Thalliumatom für diesen Unterschied verantwortlich sein. Es ist aber eine Lokalisierung des

Wasserstoffatome in einer Wasserstoffbrückenbindung zwischen zwei Sauerstoffatomen O2 wie in der isotypen Kaliumverbindung wahrscheinlich.

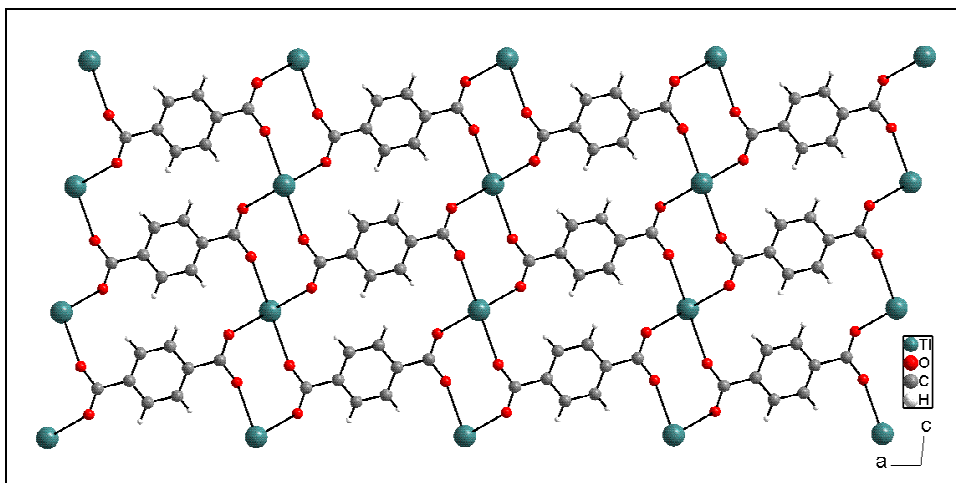


Abbildung 3.26: Strukturausschnitt von TIHBDC mit Blickrichtung entlang [010].

3.4.2 Thermisches Verhalten

Die Änderung der Gitterparameter beim Abkühlen bis auf 50 K wurde am Pulverdiffraktometer an der Beamline B2 des HASYLAB (Hamburg) mit Hilfe von Synchrotronstrahlung untersucht. Die Qualität der Diffraktogramme machte es schwierig, eine Rietveld-Verfeinerung durchzuführen. Daher wurden nur der Untergrund, die Skalierung, die Gitterparameter und der Nullpunkt freigegeben. Die relativen Änderungen der Gitterparameter sind in Abbildung 3.27 zu finden, die Absolutwerte in Tabelle 3.10 und die Ergebnisse der Rietveld-Verfeinerungen im Anhang in Tabelle 10.17 und den Abbildungen 10.15 bis 10.27.

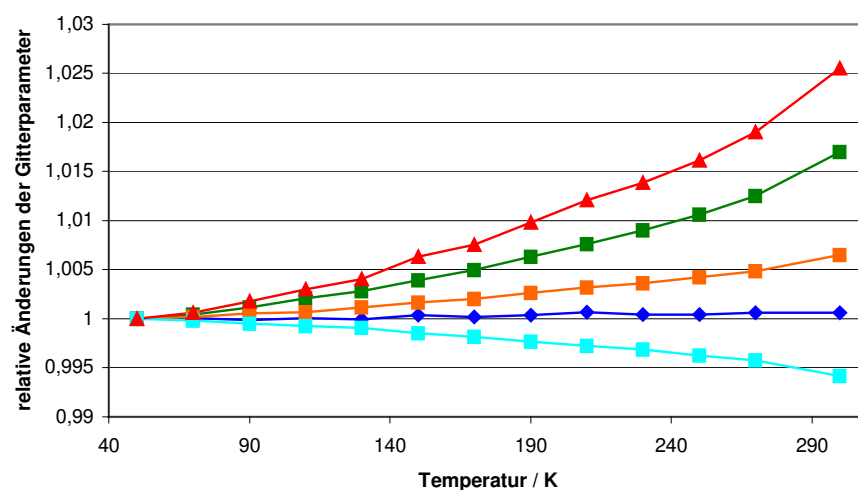


Abbildung 3.27: Relative Änderungen der Gitterparameter von TIHBDC. Dargestellt sind die Änderungen der a-Achse (blau), b-Achse (grün), c-Achse (orange), des β -Winkels (hellblau) und des Volumens (rot).

Dabei ist auffallend, dass sich die a-Achse im Verlauf der Messung kaum verändert. In dieser Richtung verknüpfen die Terephthalatanionen die Thalliumketten. Die Kohlenstoffgerüste sind durch kovalente Bindungen verknüpft und erfahren somit bei Temperaturerhöhung keine große Ausdehnung. Hinzu kommt eine Verkleinerung des β -Winkels, was eine Verdrehung der Terephthalatanionen in der (010)-Ebene zur Folge hat und die

fehlende Ausdehnung der a-Achse erklärt. Innerhalb der (100)-Ebene kommt es zu einer positiven thermischen Ausdehnung und auch das Volumen zeigt eine normale thermische Ausdehnung.

Tabelle 3.10: Änderung der Gitterparameter bei Abkühlung in 20 K-Schritten von TIHBDC.

Temperatur / K	a / pm	b / pm	c / pm	β	Volumen / 10^6 pm^3
300	1886,0(2)	380,53(3)	1142,8(1)	96,599(7)°	814,8(2)
270	1886,1(2)	378,87(3)	1140,89(9)	96,752(7)°	809,6(1)
250	1885,7(2)	378,15(3)	1140,2(1)	96,800(7)°	807,3(2)
230	1885,7(2)	377,55(3)	1139,5(1)	96,863(7)°	805,5(2)
210	1886,2(2)	377,03(3)	1139,0(1)	96,895(7)°	804,1(2)
190	1885,6(2)	376,54(3)	1138,4(1)	96,938(7)°	802,3(2)
170	1885,3(2)	376,04(3)	1137,7(1)	96,988(7)°	800,5(2)
150	1885,6(2)	375,64(3)	1137,3(1)	97,022(7)°	799,5(1)
130	1884,8(2)	375,23(3)	1136,7(1)	97,075(7)°	797,7(2)
110	1885,0(2)	374,95(3)	1136,2(1)	97,095(7)°	796,9(1)
90	1884,7(2)	374,61(3)	1136,0(1)	97,121(7)°	795,9(1)
70	1885,0(2)	374,33(3)	1135,6(1)	97,148(7)°	795,0(2)
50	1884,9(2)	374,18(3)	1135,4(1)	97,166(7)°	794,5(2)

Außerdem wurde von dieser Substanz eine DTA/TG-Messung durchgeführt (Abbildung 3.28). Auffallend ist der Sattelpunkt der DTA-Kurve im Temperaturbereich von 125°C bis 155°C, der mit keiner Massenänderung verknüpft ist. Dies könnte auf eine Phasenumwandlung der Substanz hindeuten.

Der Massenverlust zeigt sich erst in einem Temperaturbereich von 295°C bis 375°C, hier wird 16 % der Masse abgegeben und die Probe verfärbt sich braun/schwarz. Die Abgabe eines Kohlenstoffdioxidmoleküls pro Formeleinheit würde einen Massenverlust von 12 % hervorrufen. Da die DTA/TG schon bei 400°C abgebrochen wurde, können keine Aussagen über das weitere Zersetzungsverhalten gemacht werden. Eine vollständige

Decarboxylierung der Substanz bei höheren Temperaturen ist also nicht auszuschließen.

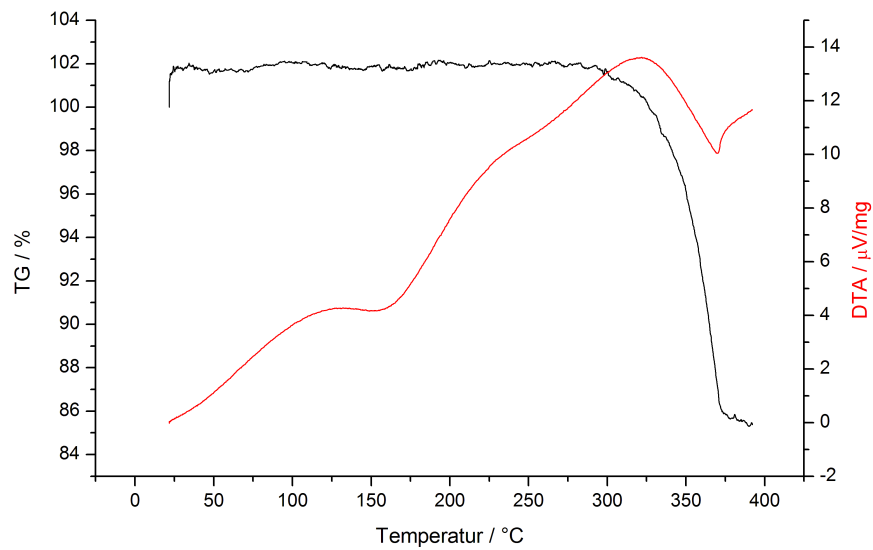


Abbildung 3.28: DTA/TG-Messung von TIHBDC. Dargestellt ist der Massenverlust (schwarz) und die DTA (rot).

3.5 Tl₃BTC

Kristalle der Verbindung Tl₃BTC wurden solvothermal aus einem Ansatz mit Thallium(I)-acetat und Trimesinsäure in absolutiertem DMF erhalten. Die Kristalle waren von mäßiger Qualität und konnten nicht zufriedenstellend verfeinert werden. Die anisotropen Temperaturfaktoren einiger Leichtatome erhielten negative Werte und wurden isotrop verfeinert. Trotzdem konnte ein stimmiges Strukturmodell erhalten werden. Die Wasserstoffatome des aromatischen Ringes wurden an die entsprechenden Kohlenstoffatome gerechnet und reitend verfeinert.

Die Verbindung Tl₃BTC kristallisiert in der nicht zentrosymmetrischen, orthorhombischen Raumgruppe P2₁cn (Nr. 33) mit den Gitterkonstanten $a = 696,98(8)$ pm, $b = 1159,4(2)$ pm und $c = 1402,9(2)$ pm. Es befinden sich vier Formeleinheiten in der Elementarzelle. Ein Ortep-Plot der asymmetrischen Einheit und Details zur Strukturbestimmung sind in Abbildung 3.29 und Tabelle 3.11 zu finden. Im Anhang sind weiterhin die Atomlagen, die anisotropen Temperaturfaktoren und einige ausgewählte interatomare Abstände und Winkel in den Tabellen 10.18, 10.19 und 10.20 aufgelistet.

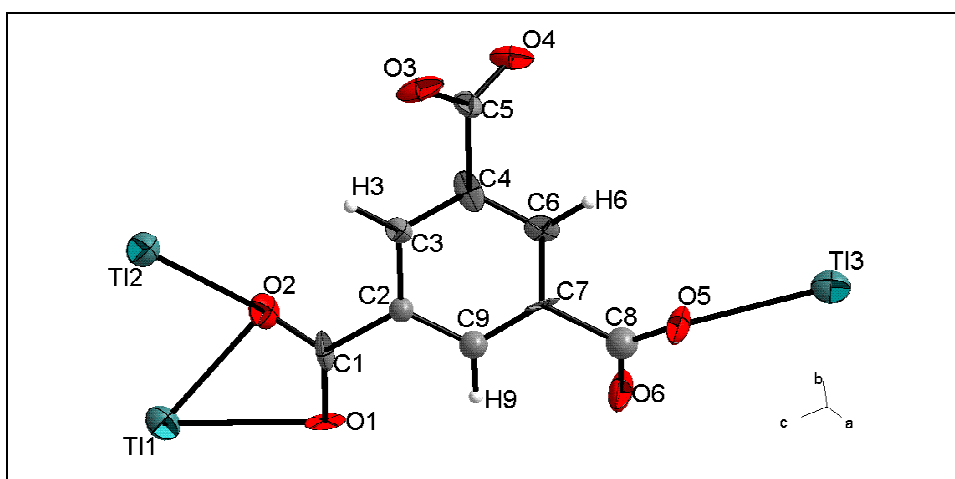


Abbildung 3.29: Ortep-Plot der asymmetrischen Einheit des Tl₃BTC (Ellipsoide mit einer 50 %igen Wahrscheinlichkeit).

Tabelle 3.11: Kristalldaten und Details zur Strukturbestimmung von Tl₃BTC.

Verbindung	Tl ₃ BTC
Summenformel	Tl ₃ C ₉ O ₆ H ₃
Messtemperatur	293 K
Molmasse	820,22 g·mol ⁻¹
Dichte	4,806 g cm ⁻³
Kristallform / -farbe	nadelförmig / farblos
Kristallgröße	0,3 mm x 0,1 mm x 0,1 mm
Kristallsystem	orthorhombisch
Raumgruppe	P2 ₁ cn (Nr. 33)
Gitterparameter	a = 696,98(8) pm b = 1159,4(2) pm c = 1402,9(2) pm
Zellvolumen	1133,70 10 ⁶ pm ³
Formeleinheiten	4
Messgerät	Stoe IPDS I
λ	71,073 pm
Detektorabstand	60 mm
Messbereich 2θ _{min/max}	3,8° - 56,3°
Messgeometrie	0° ≤ ω ≤ 200°
Inkrement	Δω = 2°
Anzahl der Bilder	100
Belichtungszeit	6 min
Indexbereich: h _{min/max}	-9 / 8
k _{min/max}	-15 / 15
l _{min/max}	-18 / 18
F(000)	1392,0
Zahl der Reflexe:	
gemessen	10402
unabhängig	2708
beobachtet (I _o > 2σ(I))	1581
Absorptionskoeffizient	42,551 mm ⁻¹
Absorptionskorrektur	numerisch
Extinktionskoeffizient	0,0009(1)

Transmission T_{\min} / T_{\max}	0,0125 / 0,0502
R_{int}	0,1488
Strukturlösung / -verfeinerung	SHELXS-97 / SHELXL-97
Wichtung a / b	0,0494 / 0
Anzahl der Parameter	150
R-Werte:	
$I_o > 2\sigma(I)$ / alle Daten	R_1 0,0530 / 0,1116
	wR_2 0,1065 / 0,1244
Goof	0,866
Flack x	-0,01(4)
S beob. / unabh.	0,865 / 0,866
$\Delta\rho_{\text{min/max}}$	-2,596 / 1,974

3.5.1 Strukturbeschreibung

In der Struktur befinden sich drei symmetrieunabhängige Thalliumatome (Abbildung 3.30). Bei allen ist eine Koordination von Sauerstoffatomen nur auf einer Hemisphäre zu beobachten. Es muss davon ausgegangen werden, dass die leere Hemisphäre vom freien Elektronenpaar besetzt ist.

Das Thalliumatom T11 ist von sechs Sauerstoffatomen O1 (2 x), O2, O4 (2 x) und O5 in Abständen von 262(2) pm bis 309(2) pm (Tabelle 3.12) umgeben. Die effektive Koordinationszahl beträgt 5,09. Dabei koordiniert eine Carboxylatgruppe mit den Sauerstoffatomen O1 und O2 chelatisierend mit den Abständen 285(2) pm und 275(2) pm an das Thalliumatom. Alle anderen Sauerstoffatome koordinieren monodental. Alle Sauerstoffatome, bis auf die beiden Sauerstoffatome O1, dieser Koordinationssphäre wirken μ_3 verbrückend. Die Sauerstoffatome O1 sind μ_2 verknüpfend.

T12 ist von fünf Sauerstoffatomen in Abständen von 265(2) pm bis 301(2) pm umgeben, die effektive Koordinationszahl beträgt 4,01 (Tabelle 3.12). Dabei koordinieren sämtliche Sauerstoffatome monodental an das Thalliumatom. Die Sauerstoffatome O2 und O5 sind μ_3 verbrückend, während alle anderen μ_2 koordinierend sind.

Das Thalliumatom T13 ist von vier Sauerstoffatomen O2, O3, O4 und O5 in Abständen von 265(2) pm bis 281(2) pm umgeben. Die effektive Koordinationszahl beträgt 3,69. Die Sauerstoffatome O3 und O4 koordinieren chelatisierend an das Thalliumatom in Abständen von 266(2) pm und 281(2) pm. Das Sauerstoffatom O3 verbrückt als einziges der Sauerstoffatome der Koordinationssphäre μ_2 koordinierend, während alle anderen μ_3 verbrückend sind.

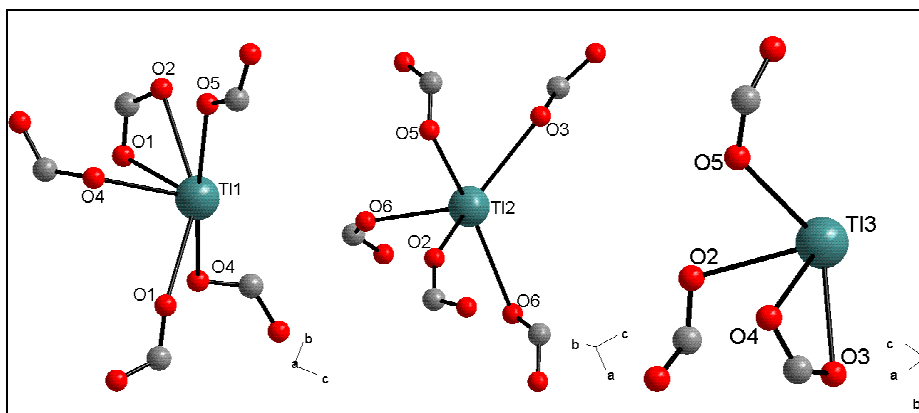


Abbildung 3.30 Koordinationssphären der drei symmetrieunabhängigen Thalliumatome in Tl₃BTC.

Tabelle 3.12: Thallium-Sauerstoff-Abstände von Tl₃BTC der jeweiligen ersten Koordinationssphäre (schwarz), der Abstand des ersten Sauerstoffatoms der jeweiligen zweiten Koordinationssphäre (rot) und die effektive Koordinationszahl (e.c.n.).

Tl1-Koordination	Abstand / pm	Tl2-Koordination	Abstand / pm	Tl3-Koordination	Abstand / pm
O4	262(2)	O6	265(2)	O2	265(2)
O2	275(2)	O2	270(2)	O3	266(2)
O1	284(2)	O3	284(2)	O5	272(2)
O1	286(2)	O5	300(2)	O4	281(2)
O5	303(2)	O6	301(2)		
O4	309(2)				
O3	424(2)	O5	360(2)	O6	343(2)
e.c.n.	5,09		4,01		3,69

Die Carboxylatgruppen des Trimesatanions koordinieren unterschiedlich an die Thalliumatome (Abbildung 3.31). Zwei der Carboxylatanionen mit den Kohlenstoffatomen C7 und C9 koordinieren ein Thalliumatom chelatisierend, während die verbleibende Carboxylateinheit nur monodental an Thalliumatome koordiniert. Je ein Sauerstoffatom jeder Einheit wirkt μ_3 , das andere μ_2 verbrückend.

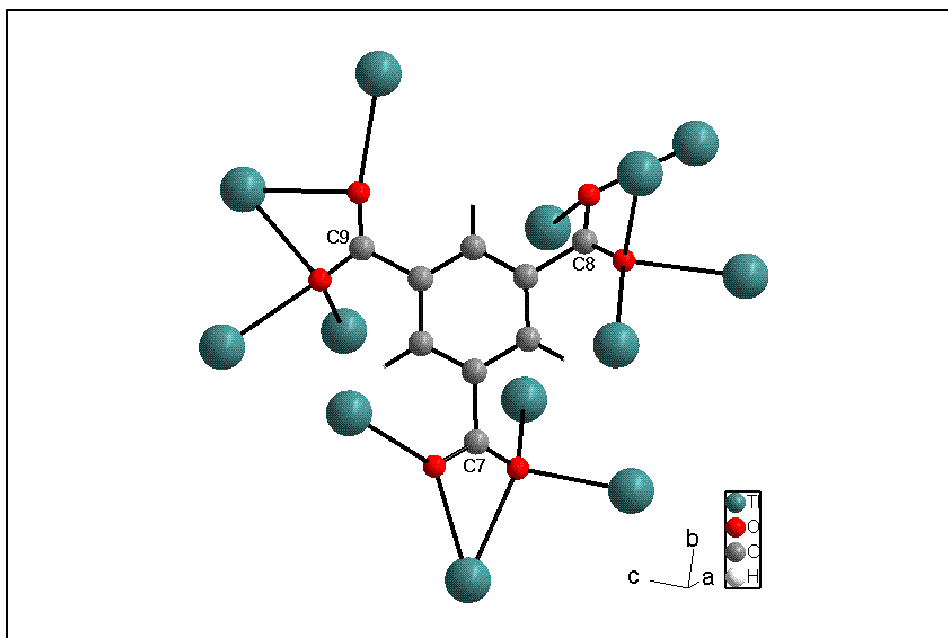


Abbildung 3.31: Koordination des Trimesatanionen an die Thalliumatome des Tl₃BTC.

In der gesamten Struktur sind gewellte Thalliumschichten entlang (001) zu finden, die durch alternierend ausgerichtete Trimesatanionen verknüpft werden (Abbildung 3.32). Die Hohlräume zwischen den Trimesatanionen werden wahrscheinlich durch die freien Elektronenpaare der Thalliumatome besetzt.

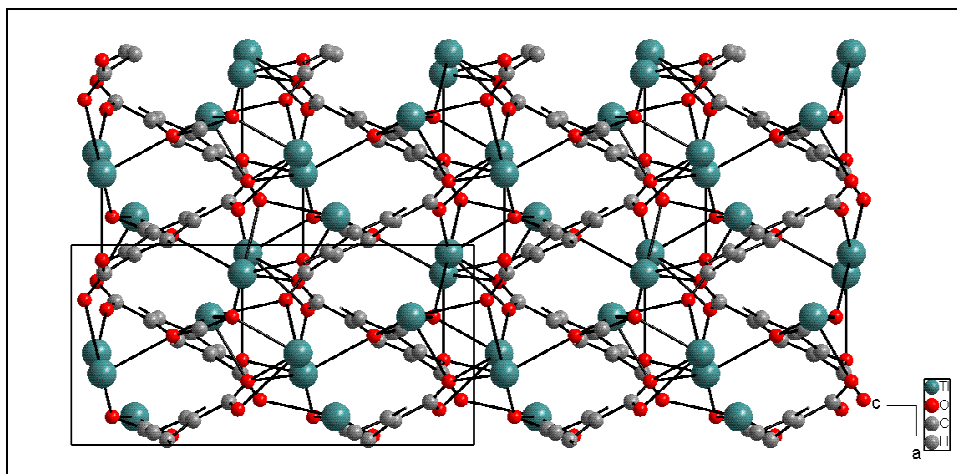


Abbildung 3.32: Blick auf die Struktur von Tl₃BTC entlang [010].

3.6 TIH_2BTC

Kristalle der Verbindung TIH_2BTC wurden hydrothermal aus Thallium(III)-acetat und Trimesinsäure im Verhältnis 3:2 erhalten. Dabei konnte nur ein Kristall von befriedigender Qualität erhalten werden. An diesem wurde die Struktur gelöst und verfeinert. Es konnten nur zufriedenstellende Gütefaktoren in der Verfeinerung durch die Aufspaltung der Thalliumlage in eine Split-Lage und die Freigabe der Besetzungsfaktoren erhalten werden. Die Lagen der beiden symmetrieunabhängigen Wasserstoffatome des aromatischen Ringes wurden berechnet und reitend verfeinert. Wegen der schweren Thalliumatome konnten die möglicherweise vorhandenen Wasserstoffatome der Carbonsäuregruppen nicht gefunden werden.

Die Verbindung TIH_2BTC kristallisiert in der zentrosymmetrischen, orthorhombischen Raumgruppe $Pccn$ (Nr. 56) mit den Gitterparametern $a = 359,17(7)$ pm, $b = 1344,0(4)$ pm und $c = 2139,6(4)$. Es befinden sich vier Formeleinheiten in der Elementarzelle. In Abbildung 3.33 ist ein Ortep-Plot der asymmetrischen Einheit zu sehen, und Details zur Strukturbestimmung finden sich in Tabelle 3.13. Weitere Angaben wie die Atomlagen, anisotrope Temperaturfaktoren und ausgewählte interatomare Abstände und Winkel befinden sich im Anhang in den Tabellen 10.21, 10.22 und 10.23.

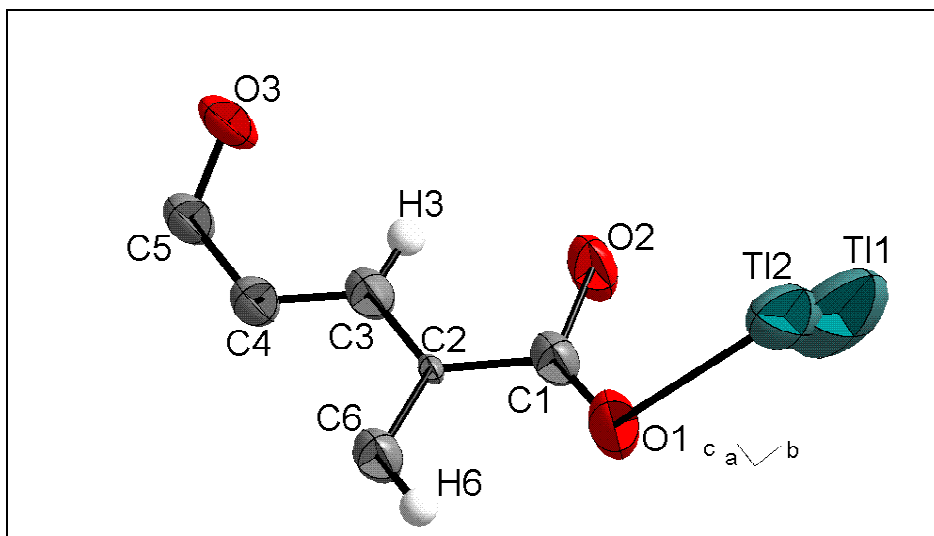


Abbildung 3.33: Ortep-Plot der asymmetrischen Einheit des TIH₂BTC (Ellipsoide mit einer 50%igen Wahrscheinlichkeit).

Tabelle 3.13: Kristalldaten und Details zur Strukturbestimmung von TIH₂BTC.

Verbindung	TIH ₂ BTC
Summenformel	TiC ₉ O ₆ H ₅
Messtemperatur	293 K
Molmasse	413,50 g mol ⁻¹
Dichte	2,646 g cm ⁻³
Kristallform / -farbe	nadelförmig / farblos
Kristallgröße	0,3 mm x 0,2 mm x 0,2 mm
Kristallsystem	orthorhombisch
Raumgruppe	Pccn (Nr. 56)
Gitterparameter	a = 359,17(7) pm b = 1344,0(4) pm c = 2139,6(4) pm
Zellvolumen	1032,8(4) 10 ⁶ pm ³
Formeleinheiten	4
Messgerät	Stoe IPDS II
λ	71,073 pm
Detektorabstand	120 mm
Messbereich 2θ _{min/max}	1,91° - 54,78°
Messgeometrie	0° ≤ ω ≤ 180°, φ = 0°

	$0^\circ \leq \omega \leq 180^\circ, \varphi = 90^\circ$
Inkrement	$\Delta\omega = 2^\circ$
Anzahl der Bilder	180
Belichtungszeit	5 min
Indexbereich: $h_{\min/\max}$	-4 / 4
$k_{\min/\max}$	-17 / 17
$l_{\min/\max}$	-25 / 27
F(000)	744,0
Zahl der Reflexe:	
gemessen	10098
unabhängig	1169
beobachtet ($I_o > 2\sigma(I)$)	617
Absorptionskoeffizient	$15,647 \text{ mm}^{-1}$
Absorptionskorrektur	numerisch
Extinktionskoeffizient	0,009(2)
Transmission T_{\min} / T_{\max}	0,0750 / 0,1981
R_{int}	0,0656
Strukturlösung / -verfeinerung	SHELXS-97 / SHELXL-97
Wichtung a / b	0,1059 / 0
Anzahl der Parameter	92
R-Werte:	
$I_o > 2\sigma(I)$ / alle Daten	R_1 0,0518 / 0,0906
	w R_1 0,1509 / 0,1728
S beob. / unabh.	0,954 / 0,954
$\Delta\rho_{\min/\max}$	-0,454 / 0,767

3.6.1 Strukturbeschreibung

In der Struktur befindet sich die Thalliumatome auf einer Split-Lage. Diese haben untereinander einen Abstand von 83(1) pm und insgesamt einen frei verfeinerten Besetzungsfaktor von 52,6 % (Tl1: 17,3(6) %; Tl2: 35,3(6) %). Dies kann als Halbbesetzung der gesplitteten Lage angesehen werden. Ohne die Aufspaltung der Lage ist keine zufriedenstellende Verfeinerung möglich.

Es stellt sich darüber hinaus die Frage nach der Oxidationsstufe des Thalliumatoms. Die Abstände zu den Sauerstoffatomen in der Koordinationssphäre (mindestens 263,3(5) pm) (Tabelle 3.14) lassen eine Oxidationszahl von +I vermuten, da übliche Tl-O-Abstände mit dreiwertigem Thallium deutlich niedriger liegen (217-278 pm)^[17,22,23]. Diese Vermutung führt zu der Zusammensetzung TIH₂BTC. Eine Berechnung der Valenz mithilfe der Valence-Bond-Valence-Strength-Methode ist schwierig, da mit dieser Methode weder die Halbbesetzung der Lage, noch die Split-Lage berücksichtigt werden kann. Daher wurde auf die Berechnung der Valenz verzichtet. Die vermuteten Wasserstoffatome der Carbonsäuregruppen konnten, aufgrund des schweren Thalliums, nicht gefunden werden.

Tabelle 3.14: Kürzeste Thallium-Sauerstoff-Abstände von Tl1 und Tl2 in der Thallium-Koordinationssphäre von TIH₂BTC.

Tl1-Koordination	Abstand / pm	Tl2-Koordination	Abstand / pm
O1	280,4(9)	O3	263,3(5)
O3	285,7(8)	O1	298,9(6)
O3	291,0(8)	O1	303,5(7)
		O1	309,6(6)

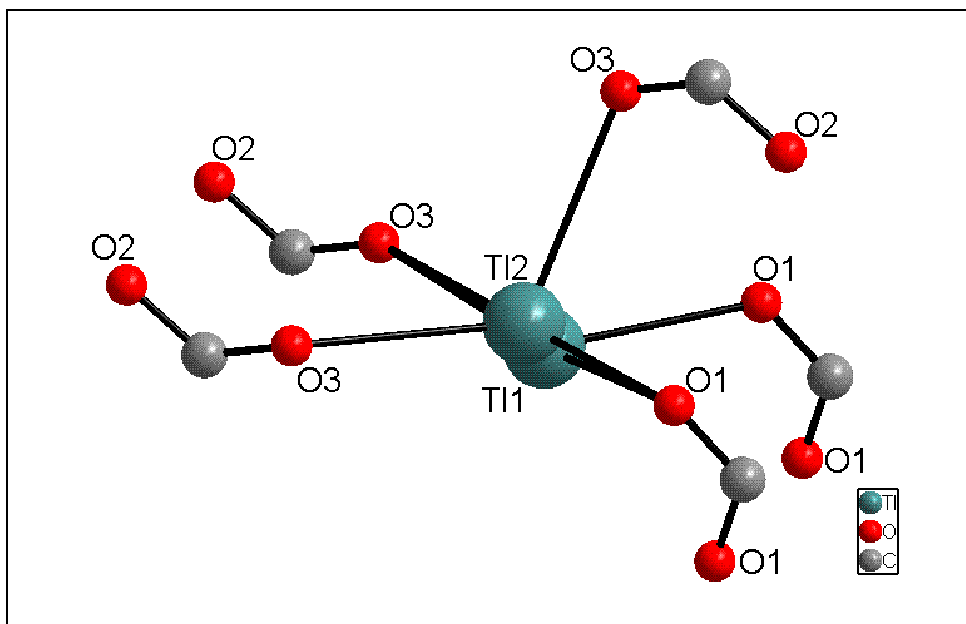


Abbildung 3.34: Gemeinsame Koordinationssphäre der Thalliumatome Tl1 und Tl2 in TlH₂BTC.

Die Koordination der Thalliumatome Tl1 und Tl2 ist auch hier mit der Besetzung einer Hemisphäre mit Sauerstoffatomen, während die andere frei bleibt, zu beschreiben (Abbildung 3.34). Die Sauerstoffatome dieser Hemisphäre bilden eine verzerrte quadratische Pyramide, die die Koordination von insgesamt fünf monodentat koordinierenden Sauerstoffatomen in Abständen von 263,3(5) pm bis 309,6(6) pm umfaßt. Dies ist ein weiteres Indiz für einwertiges Thallium, da es auf das Vorhandensein eines freien Elektronenpaares hindeutet, das die freie Hemisphäre besetzt.

Zwei der Sauerstoffatome O1 (Tl1 - O1: 291,0(8) pm; Tl2 - O1: 263,3(5) pm) und O3 (Tl1 - O3: 280,4(9) pm; Tl2 - O3: 298,9(6) pm) liegen dicht an beiden Thalliumatomen. Zählt man die beiden nahe beieinanderliegenden Thalliumatome als eine Lage, so verbrücken alle Sauerstoffatome O1 μ_2 und alle Sauerstoffatome O3 μ_3 koordinierend. Die Thalliumatome bilden Schichten entlang (001).

Auch die Trimesatanionen liegen in Schichten entlang (001), dabei packen sie sich in [010]-Richtung in alternierender Abfolge nebeneinander (Abbildung 3.35). In [100]-Richtung liegen sie verkippt übereinander.

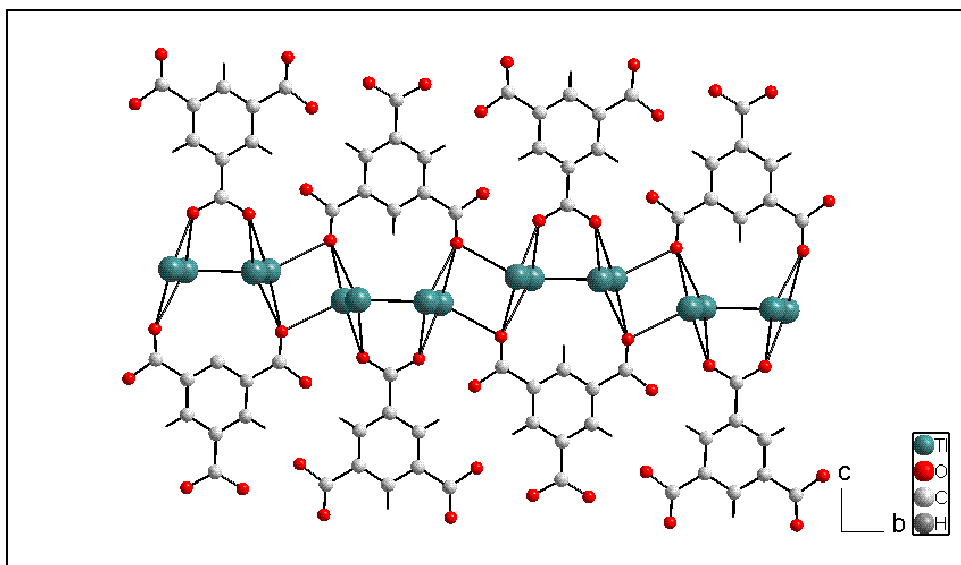


Abbildung 3.35: Blick auf die Struktur von TIH₂BTC entlang [100].

Die Struktur hat eine auffallende Ähnlichkeit mit der Struktur des Trimesinsäure-Dihydrates^[64]. Dieses kristallisiert in der orthorhombischen Raumgruppe Pna2₁ (Nr. 33) mit den Gitterparametern $a = 2100,0(4)$ pm, $b = 1334,3(2)$ pm und $c = 368,63(3)$ pm und einem Volumen von $1032,9(3) \cdot 10^{-6}$ pm³ (Tabelle 3.15).

Beide Strukturen sind aufgebaut aus Trimesat-Schichten, zwischen denen sich Thallium(I)-kationen bzw. Wasser befinden. Die verblüffende Ähnlichkeit der Gitterparameter ist in der Übereinstimmung der Donor-Akzeptor-Abstände zu sehen (Tabelle 3.15). Die Abstände der Sauerstoffatome der Wassermoleküle zu den Sauerstoffatomen der Carbonsäurereste liegen im Bereich von 280,1(9) pm bis 298,0(8) pm und damit relativ nahe an den Sauerstoff-Thallium-Abständen im TIH₂BTC. Ein Vergleich der Gitterparameter der beiden Strukturen zeigt den größten Unterschied im Abstand der Schichten, in dem sich der Unterschied der Donor-Akzeptor-Abstände bemerkbar macht.

Tabelle 3.15: Vergleich der Gitterparameter des TiH₂BTC mit dem H₃BTC · 2H₂O

TiH₂BTC	H₃BTC · H₂O	Differenz
a = 359,17(7) pm	c = 368,63(3) pm	-9,46 pm
b = 1344,0(4) pm	b = 1334,3(2) pm	9,7 pm
c = 2139,6(4) pm	a = 2100,0(4) pm	39,6 pm
V = 1032,8(4) 10 ⁶ pm ³	V = 1032,9(4) 10 ⁶ pm ³	-0,1 10 ⁶ pm ³

4 Übergangsmetall-Thalliumcarboxylate

4.1 $\text{Tl}_2\text{ZnADC}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$

Kristalle des $\text{Tl}_2\text{ZnADC}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ wurden aus Zink(II)-carbonat, Thallium(I)-acetat und Acetylendicarbonsäure in äquimolaren Mengen in entionisiertem Wasser erhalten. Zur Einkristallstrukturanalyse wurde ein quaderförmiger Einkristall ausgewählt.

Die Verbindung $\text{Tl}_2\text{ZnADC}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ kristallisiert in der zentrosymmetrischen, triklinen Raumgruppe $P\bar{1}$ (Nr. 2) mit den Gitterparametern $a = 728,9(2)$ pm, $b = 737,6(2)$ pm, $c = 751,1(2)$ pm und den triklinen Winkeln $\alpha = 113,18(3)^\circ$, $\beta = 95,22(3)^\circ$ und $\gamma = 115,55(3)^\circ$. In der Elementarzelle ist eine Formeleinheit $\text{Tl}_2\text{ZnADC}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ vorhanden. Ein Ortep-Plot der asymmetrischen Einheit ist in Abbildung 4.1 und Details zur Einkristallstrukturbestimmung sind in Tabelle 4.1 zu finden. Die Atomlagen, Temperaturfaktoren und einige ausgewählte interatomare Abstände und Winkel befinden sich im Anhang in den Tabellen 10.24, 10.25 und 10.26.

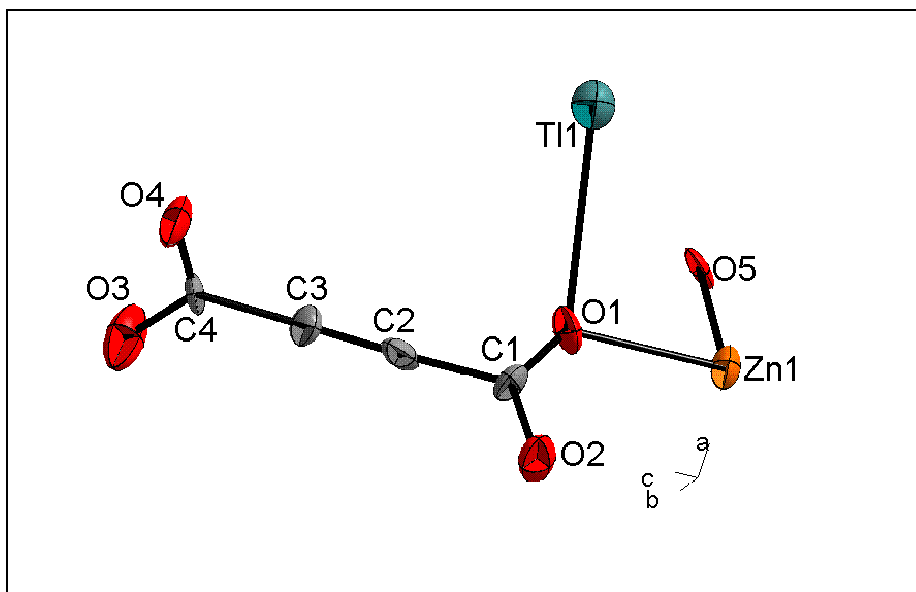


Abbildung 4.1: Ortep-Plot der asymmetrischen Einheit von Tl₂ZnADC₂·2H₂O (Ellipsoide mit einer 50%igen Wahrscheinlichkeit).

Tabelle 4.1: Kristalldaten und Details zur Strukturbestimmung von Tl₂ZnADC₂·2H₂O.

Verbindung	Tl ₂ ZnADC ₂ ·2H ₂ O
Summenformel	Tl ₂ ZnC ₈ O ₁₀ H ₄
Messtemperatur	293 K
Molmasse	734,22 g mol ⁻¹
Dichte	3,835 g cm ⁻³
Kristallform / -farbe	quaderförmig/ farblos
Kristallgröße	0,2 mm x 0,2 mm x 0,2 mm
Kristallsystem	triklin
Raumgruppe	P $\bar{1}$ (Nr. 2)
Gitterparameter	a = 728,9(2) pm b = 737,6(2) pm c = 751,1(2) pm α = 113,18(3) $^\circ$ β = 95,22(3) $^\circ$ γ = 115,55(3) $^\circ$
Zellvolumen	317,92 10 ⁶ pm ³
Formeleinheiten	1
Messgerät	Stoe IPDS I

λ	71,073 pm
Detektorabstand	60 mm
Messbereich $2\theta_{\min/\max}$	3,8° - 56,3°
Messgeometrie	$0^\circ \leq \omega \leq 180^\circ$
Inkrement	$\Delta\omega = 2^\circ$
Anzahl der Bilder	125
Belichtungszeit	8 min
Indexbereich: $h_{\min/\max}$	-9 / 9
$k_{\min/\max}$	-9 / 9
$l_{\min/\max}$	-9 / 9
F(000)	304,0
Zahl der Reflexe:	
gemessen	3826
unabhängig	1422
beobachtet ($I_o > 2\sigma(I)$)	879
Absorptionskoeffizient	27,181 mm ⁻¹
Absorptionskorrektur	numerisch
Transmission T_{\min} / T_{\max}	0,0217 / 0,0959
R_{int}	0,1580
Strukturlösung / -verfeinerung	SIR-92 / SHELXL-97
Wichtung a / b	0,1053 / 0
Anzahl der Parameter	98
R-Werte:	
$I_o > 2\sigma(I)$ / alle Daten	$R_1 = 0,0742 / 0,1173$ $wR_2 = 0,1761 / 0,1961$
S beob. / unabh.	0,924 / 0,924
$\Delta\rho_{\min/\max}$	-3,018 / 3,458

4.1.1 Strukturbeschreibung

Das Zinkatom liegt speziell auf dem Inversionszentrum in (0 0 0). Es ist durch zwei symmetrieabhängige Wassermoleküle O5 im Abstand von 2 x 204(1) pm und vier Sauerstoffatomen aus je zwei unterschiedlichen Acetylendicarboxylat-anionen in Abständen von 2 x 211(3) pm und 2 x 212(2) pm leicht verzerrt oktaedrisch umgeben (Abbildung 4.2). Über die Carboxylatsauerstoffatome O1 und O3 verknüpft sind in symmetrieäquivalenter Position zwei Thalliumatome ($d(\text{Tl1-O1}) = 288(2)$ pm und $d(\text{Tl1-O3}) = 270(2)$ pm) zu finden.

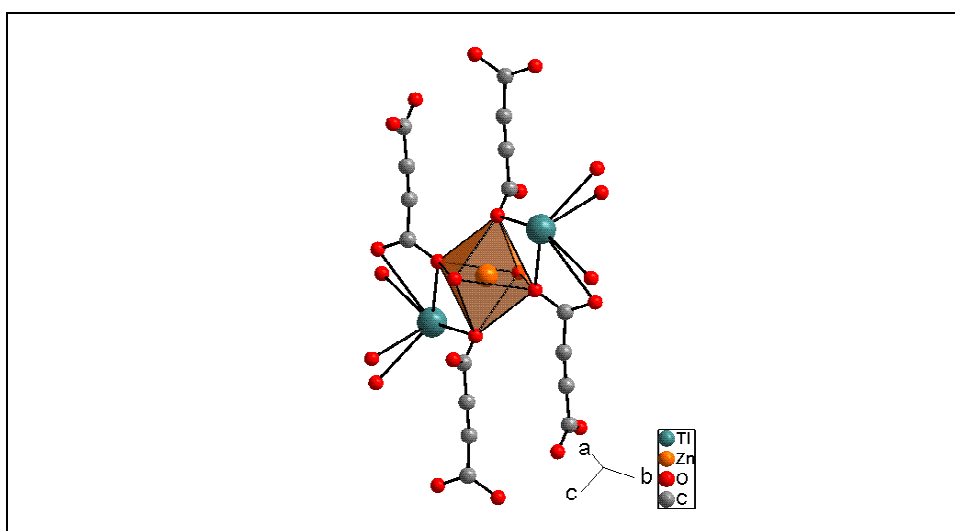


Abbildung 4.2: Das durch die Verknüpfung des ZnO₆-Oktaeders mit zwei Thalliumatomen resultierende Trimer von Tl₂ZnADC₂·2H₂O.

Das Thalliumatom Tl1 besitzt auch hier keine durch ein regelmäßiges Polyeder beschreibbare Koordinationssphäre (Abbildung 4.3). Es ist die Besetzung einer Hemisphäre mit sechs koordinierenden Sauerstoffatomen aus Carboxylatgruppen mit Abständen von 270(2) pm bis 321(1) pm zu beobachten (Tabelle 4.2). Die andere, leere Hemisphäre besetzt vermutlich das freie Elektronenpaar des Thalliumatoms. Die effektive Koordinationszahl des Thalliumatoms nach Brunner und Schwarzenbach beträgt 4,20. Eine der Carboxylatgruppen koordiniert chelatisierend mit den Sauerstoffatomen O3

und O4 im Abstand von 270(2) pm und 300(2) pm, wohingegen vier Carboxylatgruppen monodental an das Thalliumatom im Abstand von 288(2) pm bis 321(1) pm koordinieren. Alle Sauerstoffatome der Acetylendicarboxylatanionen verbrücken entweder zu einem weiteren Thallium- oder zu einem Zinkatom, sind somit μ_2 verbrückend.

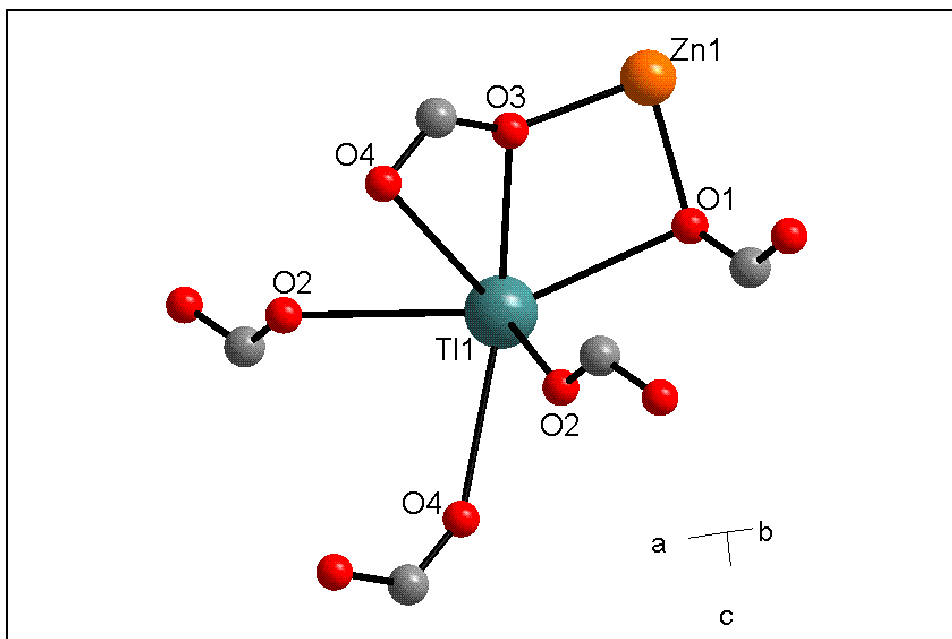


Abbildung 4.3: Koordinationssphäre des Thalliumatoms Tl1 von Tl₂ZnADC₂·2H₂O.

Tabelle 4.2: Metall-Sauerstoff-Abstände von Tl₂ZnADC₂·2H₂O der jeweiligen ersten Koordinationssphäre (schwarz), der Abstand des ersten Sauerstoffatoms der zweiten Koordinationssphäre des Thalliumatoms (rot) und die effektive Koordinationszahl für das Thalliumatom (e.c.n.).

Zn1-Koordination	Abstände / pm	Tl1-Koordination	Abstände / pm
O5 (2x)	204(1)	O3	270(2)
O3 (2x)	211(3)	O1	288(2)
O1 (2x)	212(2)	O2	292(2)
		O4	300(2)
		O2	300(2)
		O4	321(1)
O2	334	O1	354(1)
e.c.n.	5,77	e.c.n.	4,20

Die entstehenden Trimere, die aus einem Zinkatom und zwei Thalliumatomen gebildet werden, sind wiederum über die Sauerstoffatome der Carboxylatanionen miteinander verbrückt und bilden Ketten entlang [101] (Abbildung 4.4). Die Ketten wiederum sind durch die Acetylendicarboxylatanionen miteinander verknüpft. In die dabei entstehenden Hohlräume ragen die freien Hemisphären des Thalliumatoms (Abbildung 4.5). Daher kann davon ausgegangen werden, dass das freie Elektronenpaar in diese Hohlräume hineinzeigt.

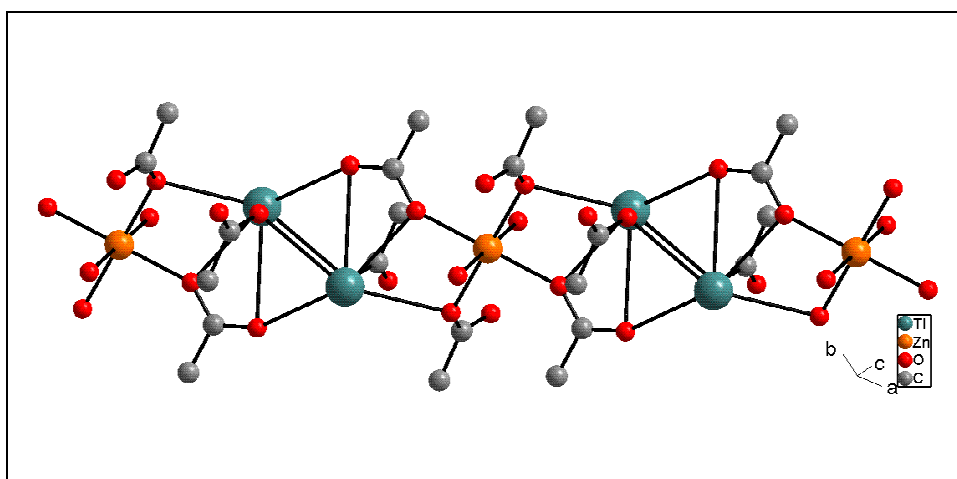


Abbildung 4.4: Zink-Thallium-Ketten in ZnTl₂ADC₂·2H₂O; diese verlaufen entlang [101].

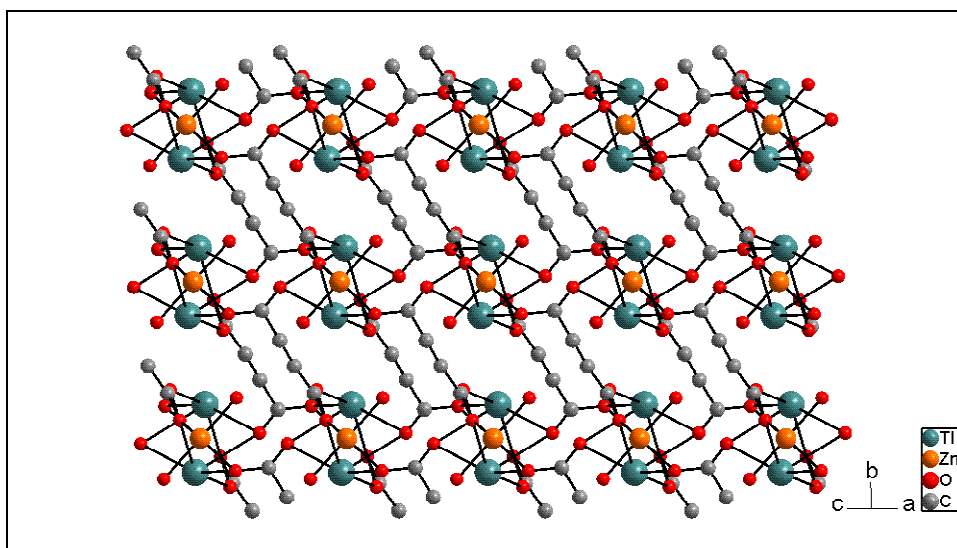


Abbildung 4.5: Blick auf die Kristallstruktur von ZnTl₂ADC₂·2H₂O entlang [101].

5 Indium-Carboxylate

5.1 [InOxa(H₂O)₃]NO₃ · H₂O

Die Verbindung [InOxa(H₂O)₃]NO₃ · H₂O wurde dargestellt aus einer ethanolischen Lösung aus Indium(III)-nitrat und Acetylendicarbonsäure. Durch Verdampfen des Lösungsmittels bei 1°C wurden nach sechs Monaten pfeilkopfförmige Kristalle erhalten. Ein geeigneter Kristall wurde für die Einkristallstrukturanalyse ausgesucht. Der Mechanismus der Oxidation der Acetylendicarbonsäure ist nicht geklärt, allerdings konnten mehrere Kristalle des [InOxa(H₂O)₃]NO₃ · H₂O in diesem Ansatz erhalten werden. Die Menge reichte jedoch nicht für die Aufnahme eines Röntgenpulverdiffraktogrammes aus.

Die Verbindung [InOxa(H₂O)₃]NO₃ · H₂O kristallisiert in der monoklinen, zentrosymmetrischen Raumgruppe P2₁/c (Nr. 14) mit den Gitterparametern a = 1105,1(1) pm, b = 635,6(1) pm, c = 1610,5(3) pm und einem monoklinen Winkel von β = 124,71(1)°. Es befinden sich vier Formeleinheiten in der Elementarzelle. Ein Ortep-Plot der asymmetrischen Einheit ist in Abbildung 5.1 abgebildet und Details zur Strukturbestimmung sind in Tabelle 5.1 zu finden. In den Tabellen 10.27, 10.28 und 10.29 im Anhang sind die Atomlagen, anisotropen Temperaturfaktoren und ausgewählte interatomare Abstände und Winkel aufgelistet.

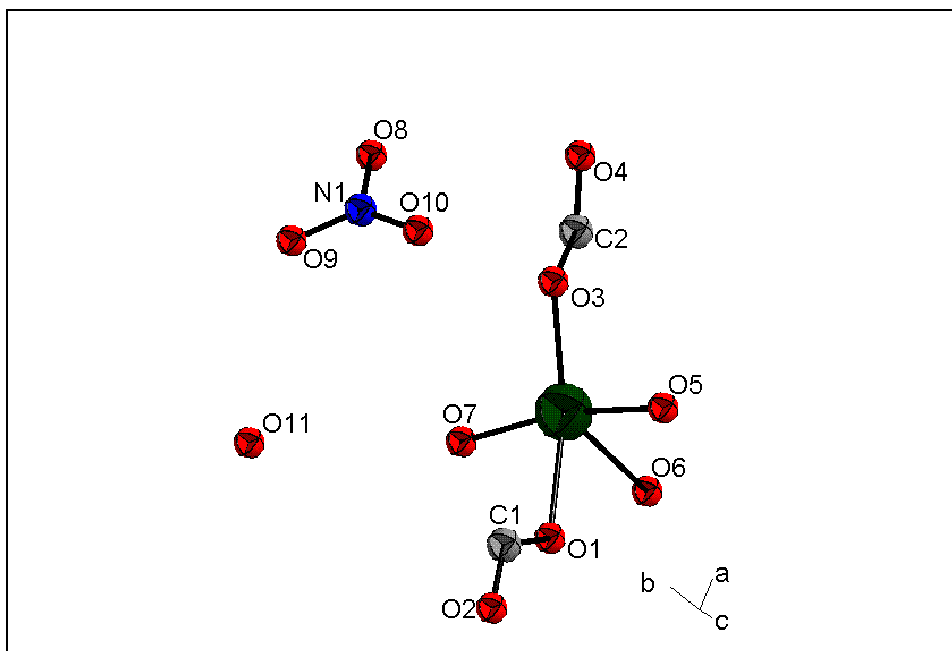


Abbildung 5.1: Ortep-Plot der asymmetrischen Einheit von [InOxa(H₂O)₃]NO₃ · H₂O (Ellipsoide mit einer 50 %igen Wahrscheinlichkeit).

Tabelle 5.1: Kristalldaten und Details zur Strukturbestimmung von [InOxa(H₂O)₃]NO₃ · H₂O.

Verbindung	[InOxa(H ₂ O) ₃]NO ₃ · H ₂ O
Summenformel	InC ₂ O ₁₁ H ₈ N
Messtemperatur	293 K
Molmasse	336,91 g mol ⁻¹
Dichte	2,406 g cm ⁻³
Kristallform / -farbe	pfeilkopfförmig / farblos
Kristallgröße	0,2 mm x 0,2 mm x 0,1 mm
Kristallsystem	monoklin
Raumgruppe	P2 ₁ /c (Nr. 14)
Gitterparameter	a = 1105,1(1) pm b = 635,6(1) pm c = 1610,5(3) pm
Zellvolumen	β = 124,71(1)° 929,9(2) 10 ⁶ pm ³
Formeleinheiten	4
Messgerät	Stoe IPDS I

λ	71,073 pm
Detektorabstand	60 mm
Messbereich $2\theta_{\min/\max}$	3,8° / 56,3°
Messgeometrie	$0^\circ \leq \omega \leq 200^\circ$
Inkrement	$\Delta\omega = 2^\circ$
Anzahl der Bilder	100
Belichtungszeit	6 min
Indexbereich: $h_{\min/\max}$	-14 / 14
$k_{\min/\max}$	-8 / 8
$l_{\min/\max}$	-19 / 20
F(000)	624,0
Zahl der Reflexe:	
gemessen	8559
unabhängig	2232
beobachtet ($I_o > 2\sigma(I)$)	1800
Absorptionskoeffizient	2,594 mm ⁻¹
Absorptionskorrektur	numerisch
Extinktionskoeffizient	0,009(1)
Transmission T_{\min} / T_{\max}	0,4096 / 0,6328
R_{int}	0,0787
Strukturlösung / -verfeinerung	SHELXS-97 / SHELXL-97
Wichtung a / b	0,0655 / 0
Anzahl der Parameter	137
R-Werte:	
$I_o > 2\sigma(I)$ / alle Daten	$R_1 = 0,0393 / 0,0498$ $wR_2 = 0,0991 / 0,1025$
S beob. / unabh.	1,016 / 1,016
$\Delta\rho_{\min/\max}$	-2,296 / 1,888

5.1.1 Strukturbeschreibung

Das Indiumatom In1 in [InOxa(H₂O)₃]NO₃ · H₂O ist verzerrt pentagonalbipyramidal umgeben (Abbildung 5.2). Die Oxalatanionen koordinieren äquatorial chelatisierend über zwei verschiedene Carboxylatgruppen mit den Sauerstoffatomen O1, O2, O3 und O4 in Abständen von 221,1(3) pm bis 226,3(3) pm (Tabelle 5.2). Von den drei Wassermolekülen koordiniert eines in äquatorialer Position mit dem Sauerstoffatom O6 im Abstand von 219,5(3) pm, die restlichen zwei Sauerstoffatome O5 und O7 axial mit kürzeren Abständen von 215,6(4) pm und 213,4(4) pm als die Sauerstoffatome der äquatorialen Positionen.

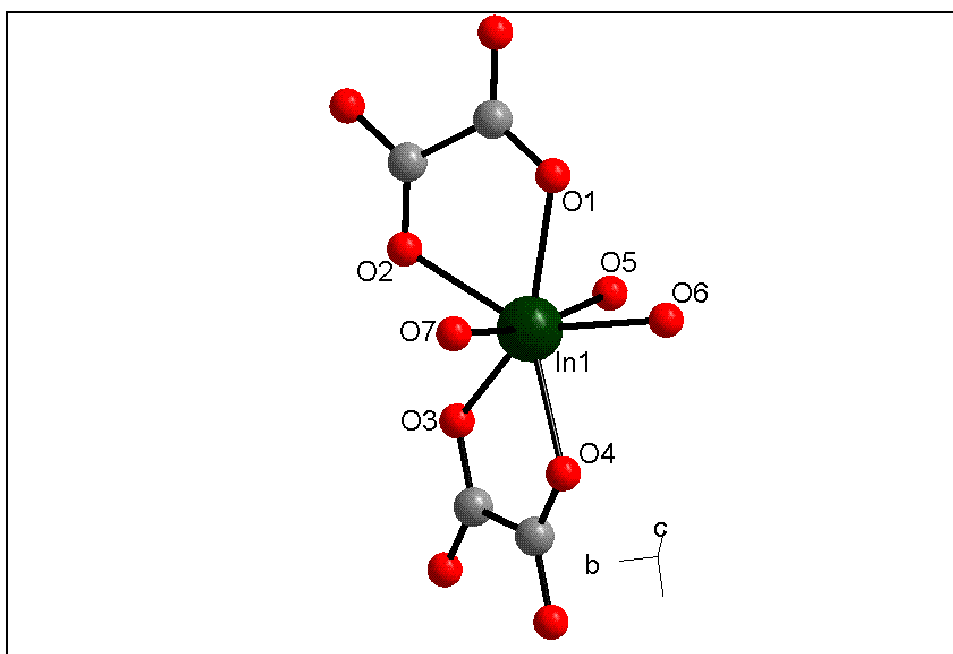


Abbildung 5.2: Koordinationssphäre des Indiums in [InOxa(H₂O)₃]NO₃ · H₂O. Die Sauerstoffatome O5, O6 und O7 stammen aus Wassermolekülen.

Die Verbindung ist aus Indium-Oxalat-Strängen entlang [100] aufgebaut (Abbildung 5.3), die entlang [010] übereinander liegen. In den Zwischenräumen der Stränge parallel zur Ebene (001) befinden sich die Nitratanionen und die Wassermoleküle O11 (Abbildung 5.4).

Tabelle 5.2: Indium-Sauerstoff-Abstände der Koordinationssphäre von In1 in [InOxa(H₂O)₃]NO₃ · H₂O.

In1 - Koordination	Abstände / pm	In1 - Koordination	Abstände / pm
O7 (aus H ₂ O)	213,4(4)	O3	222,1(4)
O5 (aus H ₂ O)	215,6(4)	O2	226,3(3)
O6 (aus H ₂ O)	219,5(3)	O1	226,3(3)
O4	221,1(3)		

Es werden sehr kurze Sauerstoff-Sauerstoff-Abstände von den Wassermolekülen der Indium-Koordinationssphäre (O5 bis O7) zur Nitratgruppe (O8 und O10) und dem in den Zwischenräumen befindlichen Wasser (O11) im Bereich von 261,1(9) pm bis 276,2(9) pm (Abbildung 5.4, Tabelle 5.3) beobachtet. Daher kann davon ausgegangen werden, dass Wasserstoffbrückenbindungen zwischen diesen Sauerstoffatomen zu finden sind. Diese sorgen für den Zusammenhalt der Struktur.

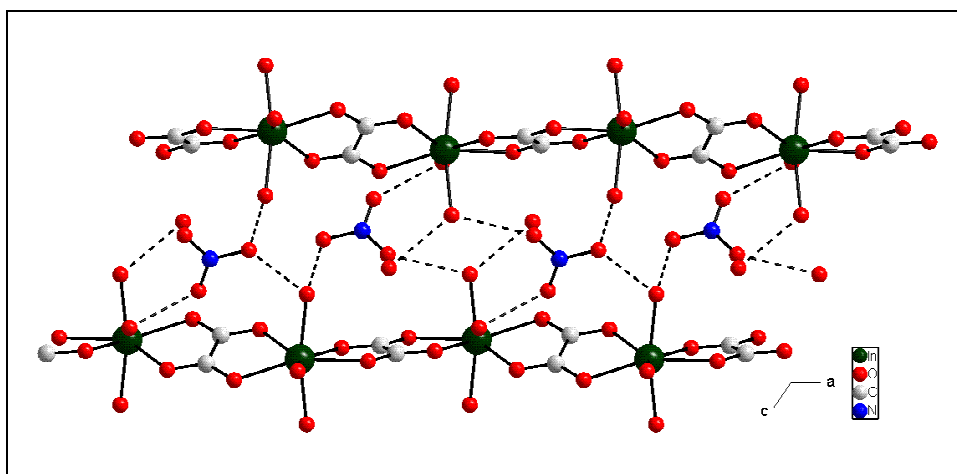


Abbildung 5.3: Blick auf die Struktur von [InOxa(H₂O)₃]NO₃ · H₂O entlang [010]. Dargestellt sind auch mögliche Wasserstoffbrückenbindungen.

Tabelle 5.3: kürzeste Sauerstoff-Sauerstoff-Abstände in der Kristallstruktur von [InOxa(H₂O)₃]NO₃ · H₂O.

Atom – Atom	Abstand	Atom – Atom	Abstand
O7 – O11	261,1(9) pm	O7 – O9	272,3(7) pm
O5 – O8	262,4(5) pm	O6 – O10	276,2(9) pm
O5 – O8	263,5(7) pm		

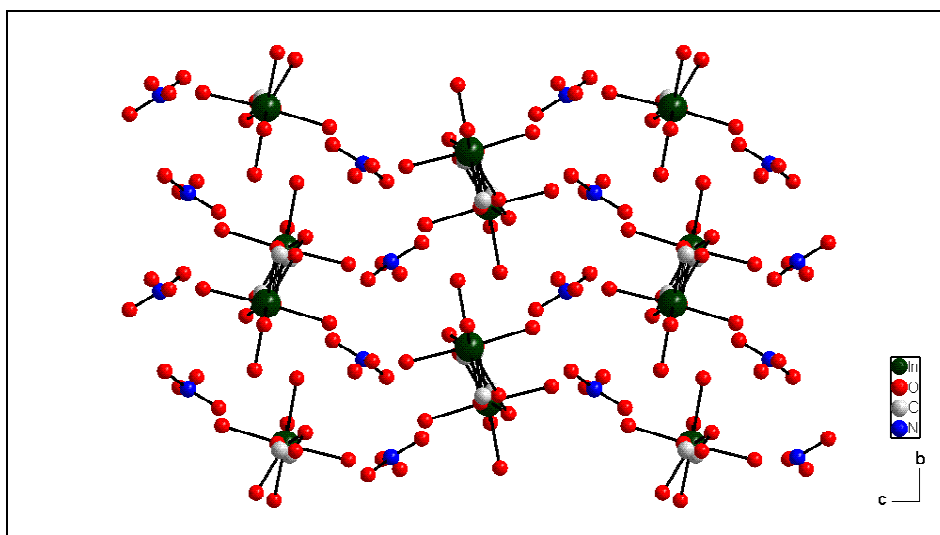


Abbildung 5.4: Blick auf die Struktur von [InOxa(H₂O)₃]NO₃ · H₂O entlang [100].

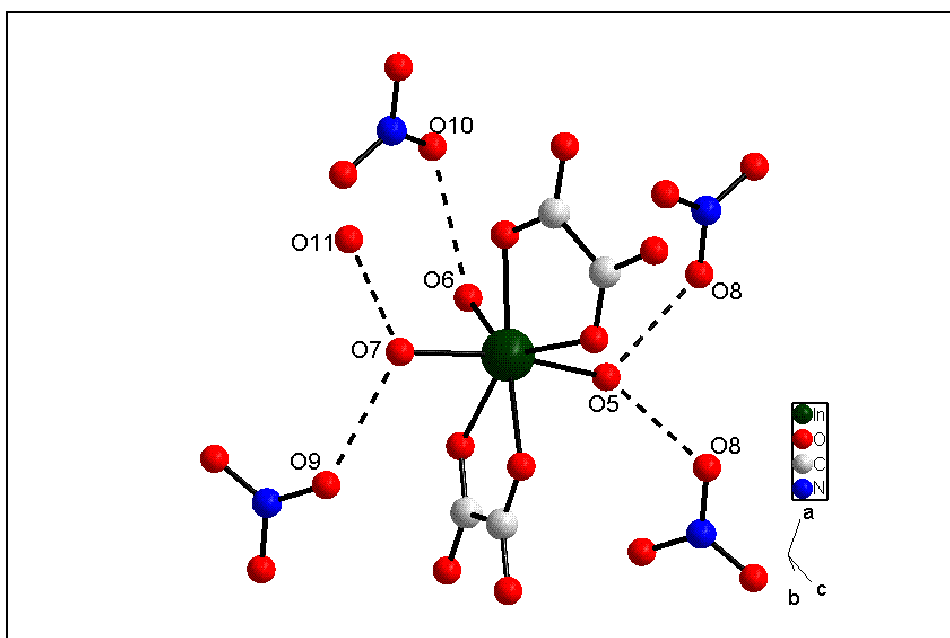


Abbildung 5.5: Mögliche Wasserstoffbrückenbindungen in der Struktur des [InOxa(H₂O)₃]NO₃ · H₂O.

5.2 [InADC(H₂O)₄]NO₃

Kristalle des [InADC(H₂O)₄]NO₃ wurden aus einer ethanolischen Lösung von Indium(III)-nitrat und Acetylendicarbonsäure durch langsames Verdampfen des Lösungsmittels bei 1°C nach etwa drei Monaten erhalten. Dabei wurde ein pfeilkopfförmiger Kristall geeignet zugeschnitten und gemessen.

Wie auch das [InOxa(H₂O)₃]NO₃ · H₂O kristallisiert diese Verbindung in der monoklinen, zentrosymmetrischen Raumgruppe P2₁/c (Nr. 14) mit den Gitterparametern a = 529,6(1) pm, b = 1203,1(2) pm, c = 1683,1(2) pm und einem monoklinen Winkel von β = 95,67(1)°. Es befinden sich vier Formeleinheiten in der Elementarzelle. Abbildung 5.4 zeigt den Ortep-Plot der asymmetrischen Einheit und in Tabelle 5.3 sind Details zur Strukturbestimmung zu finden. Atomkoordinaten, anisotrope Temperaturfaktoren und interatomare Abstände und Winkel sind im Anhang in den Tabellen 10.30, 10.31 und 10.32 aufgelistet.

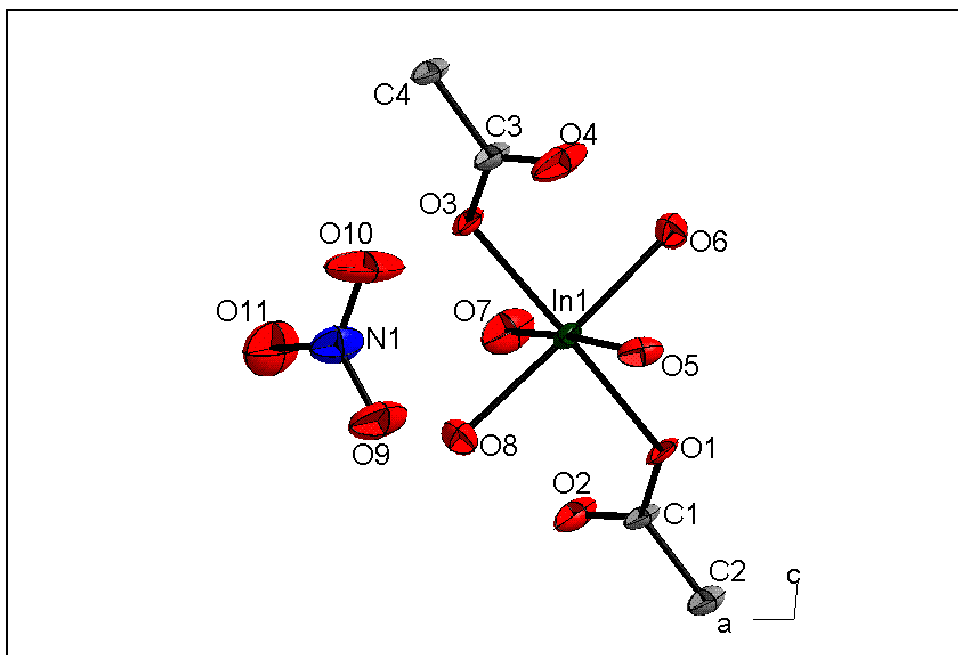


Abbildung 5.6: Ortep-Plot der asymmetrischen Einheit von [InADC(H₂O)₄]NO₃ (Ellipsoide mit einer 50 %igen Wahrscheinlichkeit).

Tabelle 5.3: Kristalldaten und Details zur Strukturbestimmung von [InADC(H₂O)₄]NO₃.

Verbindung	[InADC(H ₂ O) ₄]NO ₃
Summenformel	In C ₄ O ₁₁ H ₈ N
Messtemperatur	293 K
Molmasse	360,93 g·mol ⁻¹
Dichte	2,246 g cm ⁻³
Kristallform / -farbe	pfeilkopfförmig / farblos
Kristallgröße	0,2 mm x 0,2 mm x 0,1 mm
Kristallsystem	monoklin
Raumgruppe	P2 ₁ /c (Nr. 14)
Gitterparameter	a = 529,6(1) pm b = 1203,1(2) pm c = 1683,1(2) pm β = 95,67(1)°
Zellvolumen	1067,2(2) 10 ⁶ pm ³
Formeleinheiten	4
Messgerät	Stoe IPDS I
λ	71,073 pm

Detektorabstand	60 mm
Messbereich $2\theta_{\min/\max}$	3,8° - 56,3°
Messgeometrie	$0^\circ \leq \omega \leq 200^\circ$
Inkrement	$\Delta\omega = 2^\circ$
Anzahl der Bilder	100
Belichtungszeit	20 min
Indexbereich: $h_{\min/\max}$	-6 / 6
$k_{\min/\max}$	-15 / 15
$l_{\min/\max}$	0 / 22
F(000)	1064,0
Zahl der Reflexe:	
gemessen	4644
unabhängig	2386
beobachtet ($I_o > 2\sigma(I)$)	1670
Absorptionskoeffizient	2,415 mm ⁻¹
Absorptionskorrektur	numerisch
Transmission T_{\min} / T_{\max}	0,4445 / 0,7691
R_{int}	0,0200
Strukturlösung / -verfeinerung	SIR-92 / SHELXL-97
Wichtung a / b	0,0715 / 0
Anzahl der Parameter	154
R-Werte:	
$I_o > 2\sigma(I)$ / alle Daten	$R_1 = 0,0424 / 0,0583$ $wR_2 = 0,0978 / 0,1032$
S beob. / unabh.	0,908 / 0,908
$\Delta\rho_{\min/\max}$	-1,103 / 3,286

5.2.1 Strukturbeschreibung

Das Indiumatom In1 ist oktaedrisch von Sauerstoffatomen umgeben (Abbildung 5.6). Äquatorial befinden sich vier Wassermoleküle O5, O6, O7 und O8 in Abständen von 212,9(4) pm bis 214,9(4) pm (Tabelle 5.5). In axialer Position koordinieren je ein Sauerstoffatom O1 und O3 einer Carboxylatgruppe des Acetylendicarboxylates monodental in Abständen von 215,5(3) pm und 215,3(3) pm. Die nicht koordinierenden Sauerstoffatome O2 und O4 haben zum Indiumatom In1 Abstände von 335,3(4) pm bzw. 317,8(4) pm und können zur ersten Koordinationssphäre nicht hinzugezählt werden.

Tabelle 5.5: Sauerstoff-Indium-Abstände in [InADC(H₂O)₄]NO₃

In1 - Koordination	Abstand / pm	In1 - Koordination	Abstand / pm
O7 (aus H ₂ O)	212,9(4)	O3	215,3(3)
O5 (aus H ₂ O)	213,5(3)	O1	215,5(3)
O8 (aus H ₂ O)	213,9(4)	O4	317,8(4)
O6 (aus H ₂ O)	214,9(4)	O2	335,3(4)

Am Sauerstoffatom O8 befindet sich eine große Restelektronendichte. Denkbar ist hier eine partielle Besetzung mit Peroxidationen in dieser Position, die die Indiumstränge untereinander verknüpfen, da der Abstand der Restelektronendichte zum Sauerstoffatom wie im Peroxidation 150 pm beträgt. Allerdings beträgt der frei verfeinerte Besetzungsfaktor für ein hypothetisches Peroxid 30 %. Es konnte aufgrund der langen Versuchsdauer noch nicht genügend Substanz für eine Elementaranalyse und auch kein zweiter Kristall dargestellt werden, so dass diese Frage noch nicht endgültig geklärt werden konnte.

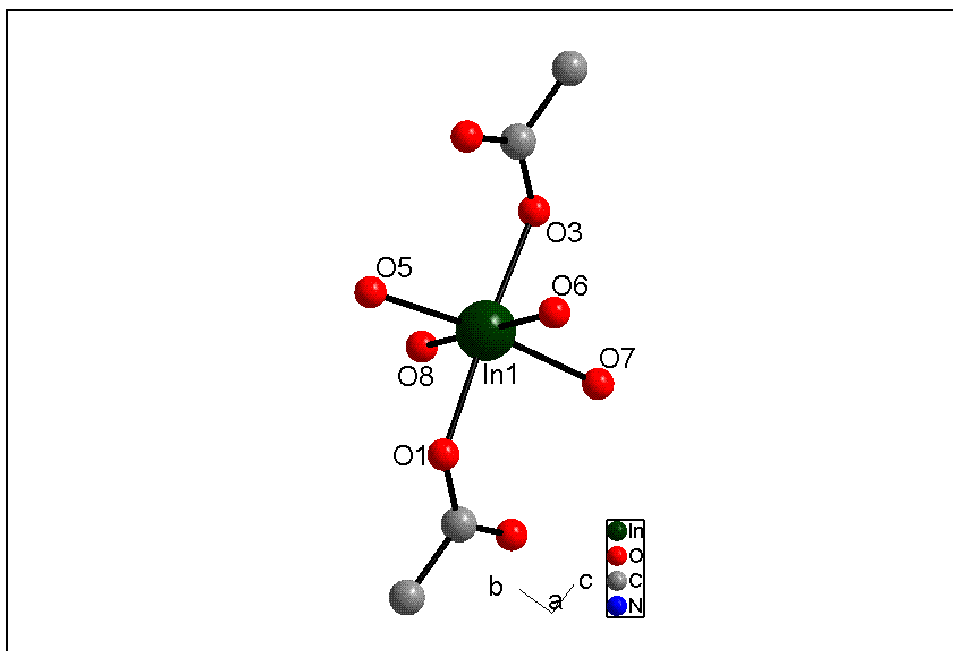


Abbildung 5.6: Koordinationssphäre des Indiumatoms In1 in [InADC(H₂O)₄]NO₃.

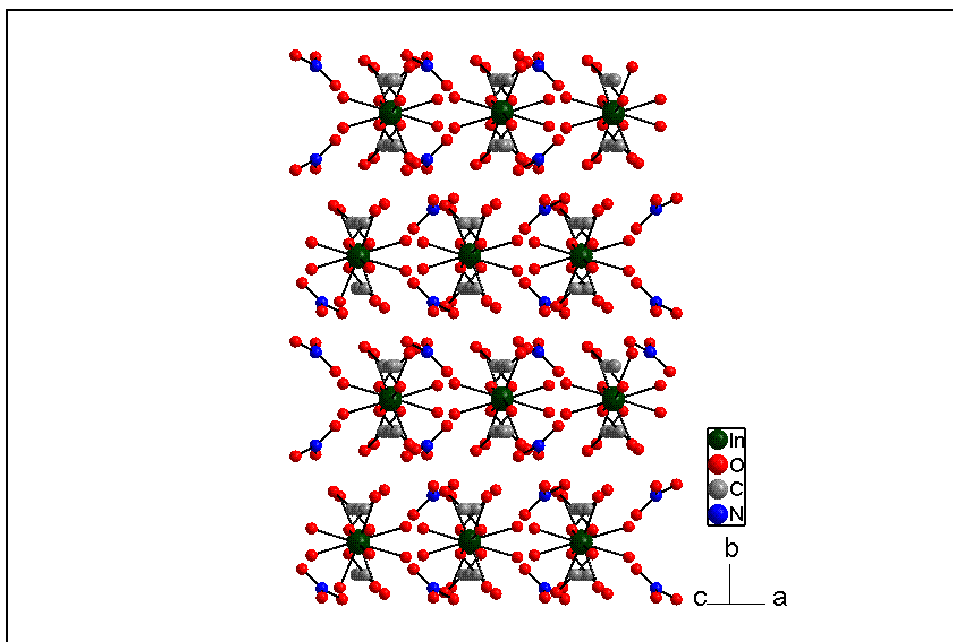


Abbildung 5.7: Blick auf die Kristallstruktur von [InADC(H₂O)₄]NO₃ entlang [201].

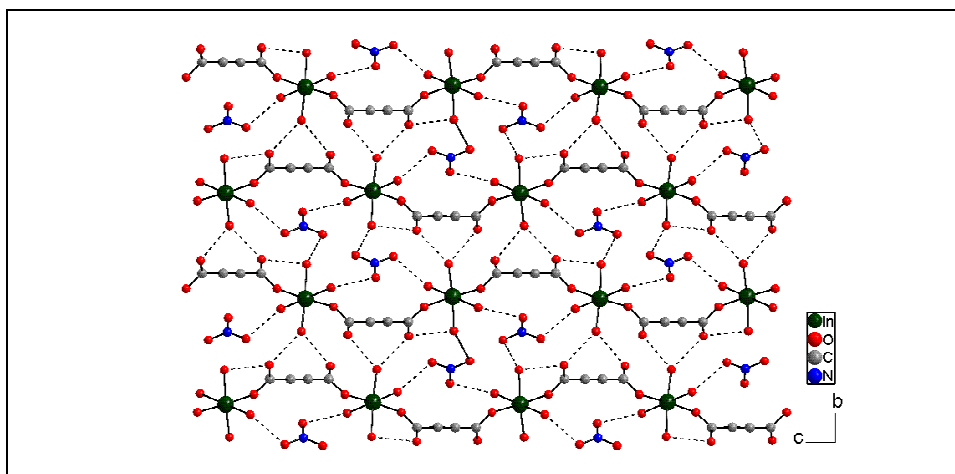


Abbildung 5.8: Strukturausschnitt von [InADC(H₂O)₄]NO₃ entlang [100]. Dargestellt sind auch die möglichen Wasserstoffbrückenbindungen.

In der Gesamtstruktur sind die Indiumoktaeder untereinander durch die Acetylendicarboxylatanionen zu Strängen entlang [201] verknüpft (Abbildung 5.7 und 5.8). Die Indium-Stränge sind parallel zu (010) in einer a,b-Schichtfolge angeordnet. In den Zwischenräumen der Indium-Acetylendicarboxylat-Stränge befindet sich das Nitratanion.

Zu beobachten sind recht kurze Sauerstoff-Sauerstoff-Abstände von den Wassermolekülen der Indium-Koordinationssphäre (O5 bis O8) zu verschiedenen Sauerstoffatomen (O1 bis O4, O9 bis O11) (Abbildung 5.9, Tabelle 5.6), zum einen zu den Carboxylatanionen (O1 bis O4) und zum anderen zum Nitratanion (O9 bis O11). Dies deutet auf die Ausbildung von Wasserstoffbrückenbindungen zwischen diesen Atomen hin. Im Gegensatz zum [InOxa(H₂O)₃]NO₃ · H₂O sind hier also die Indium-Carboxylat-Stränge direkt über Wasserstoffbrückenbindungen verknüpft.

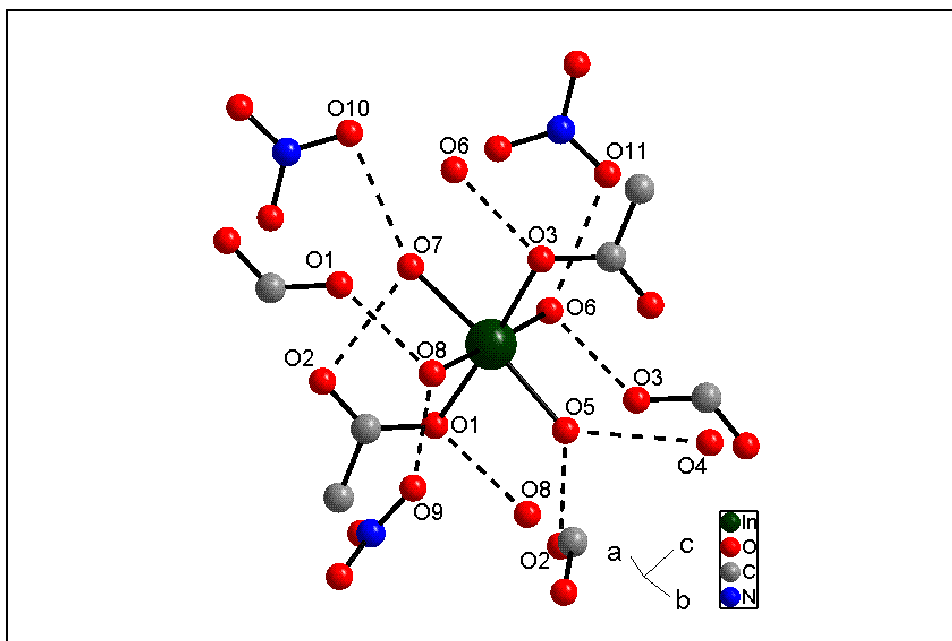


Abbildung 5.9: Mögliche Wasserstoffbrückenbindungen in der Struktur des [InADC(H₂O)₄]NO₃.

Tabelle 5.6: Kurze Sauerstoff-Sauerstoff-Abstände bis 280 pm in [InADC(H₂O)₄]NO₃.

Atom1 – Atom2	Abstand	Atom1 – Atom2	Abstand
O8 – O9	261,6(6) pm	O7 – O2	273,4(6) pm
O5 – O2	264,6(5) pm	O8 – O1	274,2(6) pm
O6 – O3	269,3(6) pm	O6 – O11	275,5(7) pm
O5 – O4	269,3(6) pm	O7 – O10	277,5(8) pm

5.2.2 Vergleich der Strukturen von [InOxa(H₂O)₃]NO₃ · H₂O und [InADC(H₂O)₄]NO₃

Beide Strukturen sind aus Indium-Dicarboxylat-Stränge aufgebaut, in deren Zwischenräumen sich die Nitrat anionen befinden. Im Falle des [InOxa(H₂O)₃]NO₃ · H₂O ist zusätzlich noch ein Wassermolekül in diesen Zwischenräumen vorhanden. Zusammengehalten wird die Struktur in beiden Fällen wahrscheinlich durch Wasserstoffbrückenbindungen. Im [InOxa(H₂O)₃]NO₃ · H₂O bestehen diese zwischen den Sauerstoffatomen der Koordinationssphäre des Indiums und dem in den Zwischenräumen befindlichen Nitrat anionen und dem Wassermolekül. Im [InADC(H₂O)₄]NO₃ sind Wasserstoffbrückenbindungen auch zwischen einzelnen Strängen zu finden.

Die Carboxylatanionen koordinieren in diesen beiden Strukturen sehr unterschiedlich. Während im [InOxa(H₂O)₃]NO₃ · H₂O die Oxalatanionen eine für sie typische chelatisierende Koordination über zwei verschiedene Carboxylatanionen ausbilden, koordiniert im [InADC(H₂O)₄]NO₃ nur ein Sauerstoffatom einer Carboxylateinheit. Durch die chelatisierende Koordination des Oxalates wird die Koordinationssphäre des Indiumatoms mit vier Sauerstoffatomen aus den Oxalaten aufgefüllt. Diese Koordination nimmt mehr Platz ein als die monodentale Koordination der Carboxylateinheit des Acetylendicarboxylates im [InADC(H₂O)₄]NO₃. Dadurch wird der Rest der Koordinationssphäre mit nur drei Wassermolekülen und nicht wie im [InADC(H₂O)₄]NO₃ mit vier aufgefüllt und es entsteht eine pentagonal bipyramidale Koordination des Indiumatoms im [InOxa(H₂O)₃]NO₃ · H₂O.

5.3 Weitere Versuche mit Indiumsalzen

Zur weiteren Untersuchung der Darstellungsmöglichkeiten von nicht zentrosymmetrischen Verbindungen mit Metallkationen, die über ein freies Elektronenpaar verfügen, wurden auch Versuche mit Indium in der Oxidationsstufe +I durchgeführt. Da eine Disproportionierung des Indium(I) in wässriger Lösung zu elementarem Indium und Indium(III) zu erwarten ist^[65], wurde die solvothermale Umsetzung von Indium(I)-bromid mit Terephthal- und Trimesinsäure in nicht-wässrigen Lösungsmitteln versucht.

Die Literatur verweist auf eine recht gute Stabilität des Indium(I)-kations in Acetonitril^[66]. Daher wurde dieses als Lösungsmittel für die Versuche verwendet. Jedoch war keine Umsetzung der Substanz zu beobachten. Weitere Versuche mit DMF als Lösungsmittel zeigten nur eine Disproportionierung oder Reduktion des Indium(I)-kations, da ein duktiler silbrigglänzender Feststoff entstand, der vermutlich elementares Indium enthielt.

Ein Ausweg ist sicherlich der Einsatz von löslichen Indium(I)-salzen wie das Indium(I)-trifluoromethansulfonat, welches von *MacDonald et al.*^[67] als in vielen organischen Lösungsmitteln sehr gut löslich beschrieben wurde. Weiterhin könnte eine direkte Umsetzung von C_p^*In mit der korrespondierenden Säure eine Möglichkeit zur Darstellung von Indium(I)-carboxylaten sein. Beide Synthesemöglichkeiten wurden im Rahmen dieser Doktorarbeit nicht untersucht und stellen sicherlich ein anspruchsvolles und interessantes Forschungsgebiet dar.

6 Gallium-carboxylate

6.1 $\text{Ga}_3(\text{H}_{3/4}\text{BTC})_4$

Kristalle der Verbindung $\text{Ga}_3(\text{H}_{3/4}\text{BTC})_4$ wurden solvothermal aus äquimolaren Mengen Gallium(III)-chlorid und Trimesinsäure in absolutiertem DMF unter Zugabe von Pyridin erhalten. Dabei konnte die Substanz röntgenographisch phasenrein erhalten werden.

Das $\text{Ga}_3(\text{H}_{3/4}\text{BTC})_4$ kristallisiert in der kubischen, nicht zentrosymmetrischen Raumgruppe $I\bar{4}3d$ (Nr. 220) mit der Gitterkonstante $a = 2005,7(5)$ pm bei einer Messtemperatur von 170 K. Es befinden sich vier Formeleinheiten in der Elementarzelle. Ein Ortep-Plot der asymmetrischen Einheit und Kristalldaten und Details zur Strukturbestimmung befinden sich in Abbildung 6.1 und Tabelle 6.1. Die Atomlagen, anisotrope Temperaturfaktoren und interatomare Abstände und Winkel befinden sich im Anhang in den Tabellen 10.33, 10.34 und 10.35.

In den verbleibenden Hohlräumen konnten keine Gastmoleküle lokalisiert und verfeinert werden. Die größte gefundene Restelektronendichte in den Hohlräumen betrug $0,55 \text{ e}/\text{\AA}^3$. Die Restelektronendichten in den Hohlräumen wurden mit Hilfe der Funktion SQUEEZE im Programmpaket PLATON herausgelöscht. Dadurch konnten die Gütefaktoren der Verfeinerung signifikant verbessert werden (mit Restelektronendichte: R_1 0,0692 / 0,0828; wR_2 0,1798 / 0,1834; ohne Restelektronendichte: R_1 0,0400 / 0,0503; wR_2 0,0868 / 0,0893). Das Wasserstoffatom des aromatischen Ringes wurde an das Kohlenstoffatom C3 angerechnet und reitend verfeinert. Das für den Ladungsausgleich benötigte freie Proton konnte nicht lokalisiert werden. Es ist wahrscheinlich statistisch auf die Sauerstoffatome O2 verteilt, da dieses nicht an der Koordination an das Galliumatom teilnimmt.

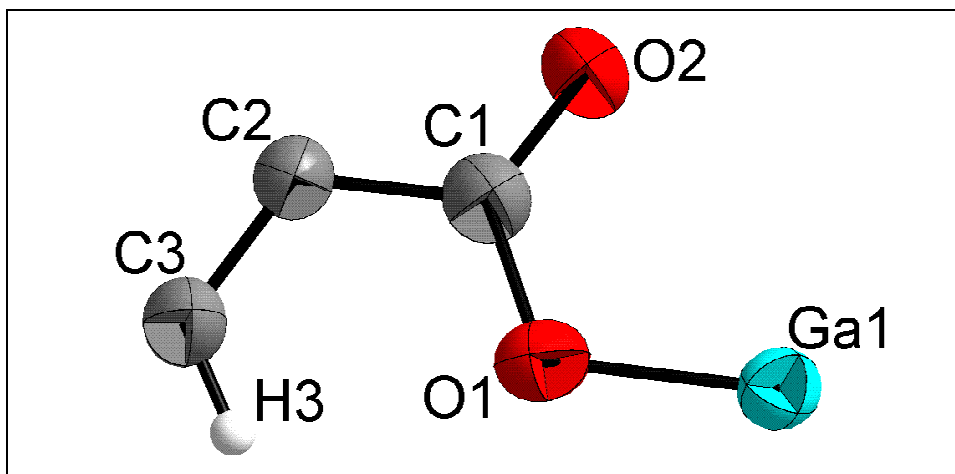


Abbildung 6.1: Ortep-Plot der asymmetrischen Einheit von Ga₃(H_{3/4}BTC)₄ (Ellipsoide mit einer 50 %igen Wahrscheinlichkeit).

Tabelle 6.1: Kristalldaten und Details zur Strukturbestimmung von Ga₃(H_{3/4}BTC)₄

Verbindung	Ga ₃ (H _{3/4} BTC) ₄
Summenformel	Ga ₃ C ₃₆ O ₂₄ H ₁₅
Messtemperatur	170 K
Molmasse	1040,64 g·mol ⁻¹
Dichte	0,857 g cm ⁻³
Kristallform / -farbe	würfelförmig / farblos
Kristallgröße	0,2 mm x 0,2 mm x 0,2 mm
Kristallsystem	kubisch
Raumgruppe	I $\bar{4}$ 3d (Nr. 220)
Gitterparameter	a = 2005,7(5) pm
Zellvolumen	8069(3) 10 ⁶ pm ³
Formeleinheiten	4
Messgerät	Stoe IPDS II
λ	71,073 pm
Detektorabstand	120 mm
Messbereich $2\theta_{\min/\max}$	1,91° - 54,78°
Messgeometrie	0° ≤ ω ≤ 180°, $\varphi = 0^\circ$ 0° ≤ ω ≤ 180°, $\varphi = 90^\circ$
Inkrement	$\Delta\omega = 2^\circ$
Anzahl der Bilder	180

Belichtungszeit	7 min
Indexbereich: h _{min} /max	-25 / 25
k _{min} /max	-25 / 25
l _{min} /max	-25 / 25
F(000)	4192,0
Zahl der Reflexe:	
gemessen	48865
unabhängig	1528
beobachtet (I _o > 2σ(I))	1271
Absorptionskoeffizient	2,724 mm ⁻¹
Absorptionskorrektur	numerisch
Extinktionskoeffizient	0,00016(6)
Transmission T _{min} / T _{max}	0,6830 / 0,8400
R _{int}	0,1110
Strukturlösung / -verfeinerung	SIR-92 / SHELXL-97
Wichtung a / b	0,0538 / 0
Anzahl der Parameter	50
R-Werte:	
I _o > 2σ(I) / alle Daten	R ₁ = 0,0400 / 0,0503 wR ₂ = 0,0868 / 0,0893
Flack x	0,01(2)
S beob. / unabh.	1,014 / 1,014
Δρ _{min} /max	-0,499 / 0,303

6.1.1 Strukturbeschreibung

In der Struktur befindet sich ein symmetrieunabhängiges Galliumatom Ga1. Dieses liegt speziell auf der $\bar{4}$ -Achse und ist tetraedrisch von den symmetrieäquivalenten Sauerstoffatomen O1 im Abstand von 183,2(2) pm umgeben (Abbildung 6.2). Die Sauerstoffatome O2 besitzen zum Galliumatom einen Abstand von 284,1(3) pm und werden der Koordinationssphäre nicht hinzugezählt. An ihnen ist vermutlich das für den Ladungsausgleich notwendige Proton statistisch verteilt.

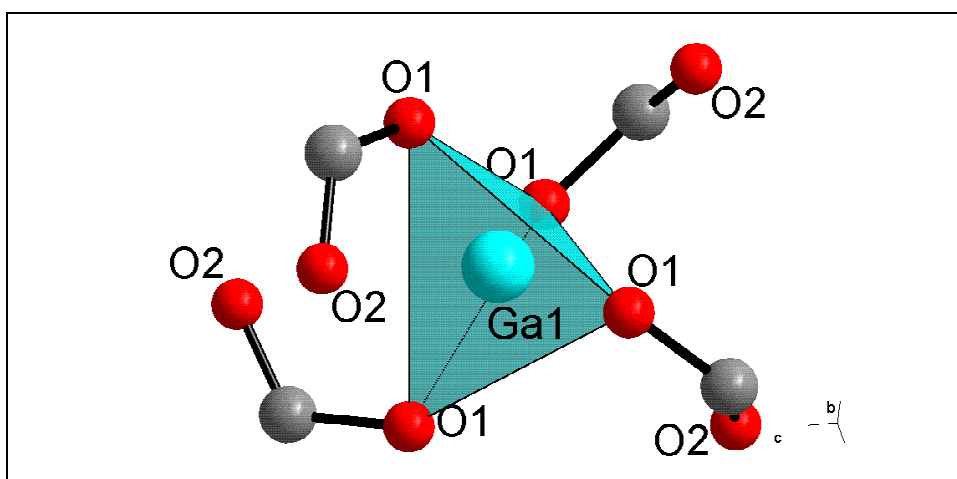


Abbildung 6.2: Koordinationssphäre des Galliumatoms Ga1 in Ga₃(H_{3/4}BTC)₄.

Die Galliumtetraeder werden durch die Carboxylatgruppen der Trimesinsäure verbrückt und bilden eine Si₃N₄-Topologie mit 4⁴-Ringen. Die in Abbildung 6.3 zu sehenden Fenster haben einen Durchmesser von 766,5(4) pm (von O2 zu O2). Die Galliumatome haben einen Abstand von 1121,2(2) pm. Stellt man sich die Trimesatanionen als Punkte vor, so ist die Struktur aus dreifach eckenverknüpften Tetraedern aufgebaut. Die Mittelpunkte der Trimesatanionen liegen auf der dreizähligen Achse. Betrachtet man diese Mittelpunkte als Knotenpunkte, so bilden sie ein 4³-Netzwerk. Dies ist ungewöhnlich für Trimesate, da sie meist ein Wabenmuster mit 6³-Netzen ausbilden, wie dies z. B. in Ni₃(BTC)₂(Pyr)₆(BuOH)₆ · (guest)^[68] der Fall ist.

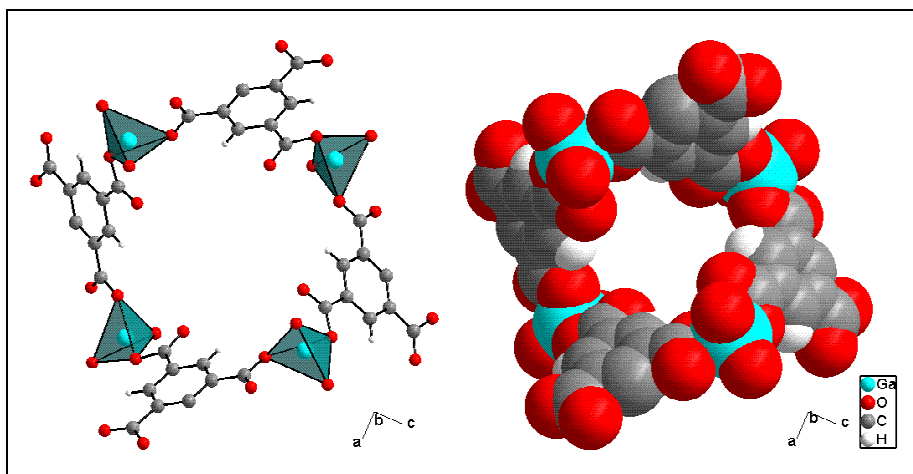


Abbildung 6.3: Ein aus Gallium-Tetraedern und Trimesatanionen gebildeter Vierring in der Kristallstruktur von Ga₃(H_{3/4}BTC)₄ der den Hohlraum begrenzt.

Durch die Größe der verbrückenden Trimesate entsteht ein offener dreidimensional verzweigter, chiraler Hohlraum, der 63,2% ($5101,5 \cdot 10^6 \text{ pm}^3$ von $8069,0 \cdot 10^6 \text{ pm}^3$) der Struktur ausmacht. Der Hohlraum ist schwierig zu beschreiben, da es sich hierbei um ein großes zusammenhängendes System handelt, das nicht als mehrere durch Fenster begrenzte miteinander verbundene Hohlräume betrachtet werden kann. In Abbildung 6.4 ist ein Teil des Hohlraums gezeigt, der durch die Verknüpfung zweier Gallium-Vierringe entsteht. In der Einkristallstrukturanalyse konnten im Hohlraum keine Lösungsmittelmoleküle gefunden werden. Die größte Restelektronendichte im Hohlraum, die mit Hilfe der Differenz-Fourier-Analyse gefunden wurde beträgt $0,55 \text{ e}/\text{Å}^3$, diese wurde mit Hilfe der Funktion SQUEEZE im Programmpaket PLATON herausgerechnet.

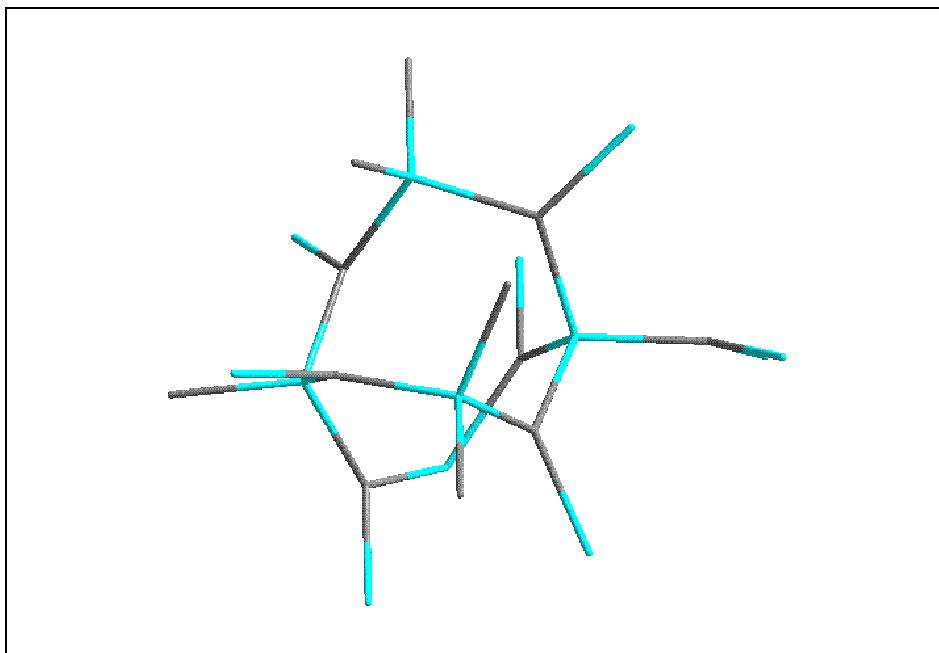


Abbildung 6.4: Hohlraum begrenzt durch zwei Gallium-Vierringe im $\text{Ga}_3(\text{H}_{3/4}\text{BTC})_4$.

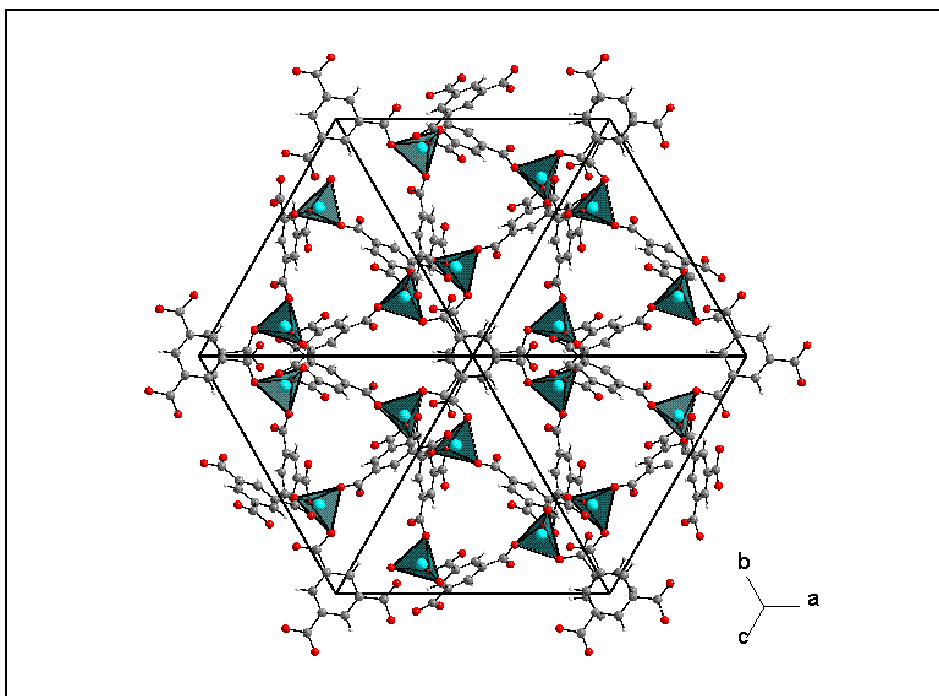


Abbildung 6.5: Blick auf die Struktur von $\text{Ga}_3(\text{H}_{3/4}\text{BTC})_4$ entlang $[111]$.

6.1.2 Thermisches Verhalten

An der Verbindung wurden sowohl eine DTA/TG-Messung durchgeführt (Abbildung 6.6) als auch temperaturabhängige Synchrotronpulverdiffraktogramme gemessen. Die Bedingungen der DTA/TG-Messung unterscheiden sich jedoch von denen der temperaturabhängigen Synchrotronpulveruntersuchung, da die DTA/TG-Messung in einem offenem System, die Synchrotronpulveruntersuchung in einem geschlossenem System erfolgte. Dies macht eine direkte Vergleichbarkeit beider Messungen unmöglich, allerdings lassen sich beim Vergleich beider Methoden Trends beobachten. Die Diffraktogramme der Synchrotronpulveruntersuchung wurden mit Hilfe der Rietveld-Methode ausgewertet, um die Änderung der Gitterparameter zu verfolgen. Diese sind in Tabelle 6.2 zu finden, die relative Änderung der Gitterparameter ist in Abbildung 6.7 dargestellt.

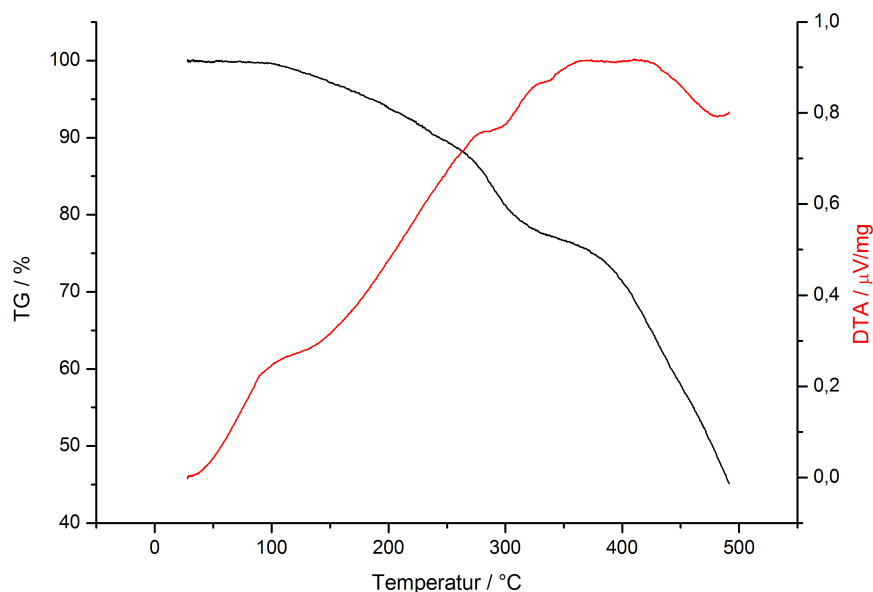


Abbildung 6.6: DTA/TG-Diagramm von Ga₃(H_{3/4}BTC)₄. Dargestellt ist der Massenverlust (schwarz) und die DTA (rot).

Die DTA/TG-Kurven zeigen eine Abgabe von Gastmolekülen in drei Schritten, die mit einem kontinuierlichen Massenverlust einhergehen. Der erste Schritt

befindet sich bei einer Temperatur von ca. 100°C, bei dem der erste Massenverlust einsetzt. Zwischen 250°C und 350°C folgen zwei weitere Sattelpunkte in der DTA-Kurve, die zwei Schultern in der TG-Kurve begleiten.

Zur Rietveld-Verfeinerung wurden die Daten der Einkristallstrukturanalyse herangezogen und nur das Gerüst verfeinert. Die Ergebnisse der Rietveld-Verfeinerungen sind im Anhang in Tabelle 10.36 und in den Abbildungen 10.28 bis 10.43 zu finden. Für die Verfeinerungen mußte der höchste Reflex bei $2\theta = 3,5^\circ$ herausgelassen werden, da seine Intensität in der Verfeinerung deutlich zu hoch berechnet wird. Dies deutet entweder darauf hin, dass der verwendete Image-Plate-Detektor in diesem Winkelbereich keine verlässlichen Intensitäten liefert. Eventuell deutet dies auch daraufhin, dass sich im Hohlraum der Kristallstruktur noch Lösungsmittelmoleküle befinden. Die Änderung der Gitterparameter und der in der DTA/TG beobachteten Massenverlust bestätigt dies.

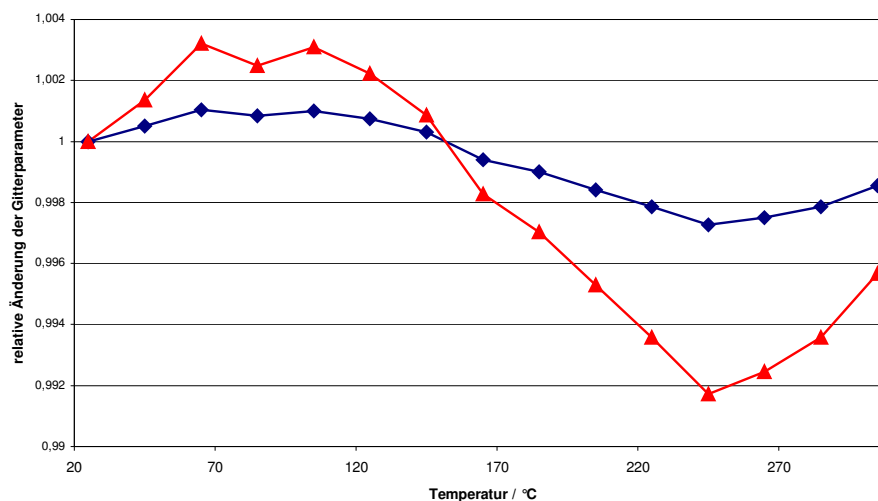


Abbildung 6.7: Relative Änderung der Gitterparameter von Ga₃(H_{3/4}BTC)₄. Dargestellt sind die Änderungen der a-Achse (blau) und des Volumens (rot).

Die aus den Rietveld-Verfeinerungen erhaltenen Gitterparameter steigen in einem Temperaturbereich von 25°C bis 85°C signifikant von 2007,3(1) pm auf 2009,0(1) pm an. Die Verbindung besitzt eine positive thermische

Ausdehnung. Auch die TG-Kurve zeigt einen konstanten Verlauf bis zu einer Temperatur von 100°C.

In einem Temperaturbereich von 105°C bis 245°C fällt die Gitterkonstante signifikant von 2009,3(1) pm auf 2001,8(2) pm. Dabei bleibt die Qualität der Diffraktogramme und insbesondere die Intensität der Reflexe erhalten, das Gerüst bleibt somit intakt.

Die negative thermische Ausdehnung des $\text{Ga}_3(\text{H}_{3/4}\text{BTC})_4$ deutet darauf hin, dass sich in den Hohlräumen befindliche Gastmoleküle in diesem Temperaturbereich aus den Hohlräumen herausgehen und die Gerüststruktur sich dadurch zusammenzieht. Dies wird durch die DTA/TG-Kurve unterstützt, da ab einer Temperatur von 100°C ein Massenverlust zu verzeichnen ist.

Im weiteren Verlauf der Messungen, in einem Temperaturbereich von 265°C bis 305°C, ist wieder eine positive thermische Ausdehnung zu sehen (von 2002,3(2) pm auf 2004,4(2) pm). Auch in diesem Bereich zeigt das DTA/TG-Diagramm einen deutlichen Massenverlust. Anscheinend sind in diesem Temperaturbereich bereits so viele Gastmoleküle aus dem Festkörper herausgetreten, dass es zu keiner weiteren Kontraktion des Gerüsts kommt und die Verbindung ein positives thermisches Ausdehnungsverhalten zeigt.

Ab einer Temperatur von ca. 300°C wird die Probe gelb und die Intensitäten der Reflexe verringern sich. Die Verbindung decarboxyliert vermutlich und gibt Kohlenstoffdioxid ab. Diese Vermutung wird durch den weiteren Massenverlust in der TG-Kurve gestützt.

Die Probe wurde nach dem Erhitzen auf 305°C noch einmal bei Raumtemperatur gemessen. Dabei stellte sich heraus, dass die Gitterkonstante im Vergleich zum Startwert von 2007,3(1) pm kleiner geworden ist. Sie betrug nach der Messung 2005,4(2) pm. Auch dieses Ergebnis unterstützt die Vermutung, dass sich Gastmoleküle in der Struktur befinden, die bei Erhitzung aus der Struktur herausgehen. Es steht im Gegensatz zur Einkristallstrukturanalyse, da hier keine Gastmoleküle im Hohlraum lokalisiert werden konnten.

Tabelle 6.2: Änderung der Gitterparameter des Ga₃(H_{3/4}BTC)₄.

Temperatur	a-Achse / pm	Volumen / 10 ⁶ pm ³
25°C	2007,3(1)	8088(2)
45°C	2008,3(1)	8099(2)
65°C	2009,4(1)	8114(2)
85°C	2009,0(1)	8108(1)
105°C	2009,3(1)	8113(1)
125°C	2008,8(1)	8106(1)
145°C	2007,9(1)	8095(1)
165°C	2006,1(1)	8074(2)
185°C	2005,3(1)	8064(2)
205°C	2004,1(1)	8050(2)
225°C	2003,0(2)	8036(2)
245°C	2001,8(2)	8021(2)
265°C	2002,3(2)	8027(2)
285°C	2003,0(2)	8036(2)
305°C	2004,4(2)	8053(2)
RT nach dem Abkühlen	2005,4(2)	8065(2)

7 Zusammenfassung und Ausblick

Die im Rahmen dieser Doktorarbeit gesteckten Ziele, Polymere Carboxylate der 13. Gruppe darzustellen konnten erreicht werden. Mit der Synthese von $\text{Ga}_3(\text{H}_{3/4}\text{BTC})_4$ gelang die erstmalige Darstellung einer porösen Gerüststruktur (MOF) in der Arbeitsgruppe.

Die dargestellten Thallium(I)-Carboxylate bilden bevorzugt nicht zentrosymmetrische Strukturen aus (Tabelle 7.1). Ausnahmen bilden TIHBDC und TIH_2BTC .

Die Acetylendicarboxylate des Thalliums (Tl_2ADC , TIHADC und $\text{Tl}_4(\text{ADC})(\text{Oxa})$) konnten phasenrein dargestellt werden und zeigen bei Erhitzung interessante Eigenschaften. So bildet sich aus dem TIHADC zunächst Tl_2ADC , das sich bei höheren Temperaturen zu elementarem Thallium zersetzt. Es handelt sich dabei um einen schnellen, exothermen Zersetzungsschritt. $\text{Tl}_4(\text{ADC})(\text{Oxa})$ ist thermisch stabiler und wandelt sich bei Temperaturen ab 150°C in eine neue, unbekannt Phase um. Diese Verbindung zersetzt sich erst bei Temperaturen ab 270°C vollständig zu elementarem Thallium.

Tabelle 7.1: Übersicht über die dargestellten Thallium(I)-carboxylate

Verbindung	Raumgruppe	
Tl_2ADC	$\text{P2}_1\text{2}_1\text{2}_1$ (Nr. 19)	nicht zentrosymmetrisch
TIHADC	P6_3 (Nr. 173)	nicht zentrosymmetrisch
$\text{Tl}_4(\text{ADC})(\text{Oxa})$	C2 (Nr.5)	nicht zentrosymmetrisch
TIHBDC	$\text{C2}/c$ (Nr. 15)	zentrosymmetrisch
Tl_3BTC	$\text{P2}_1\text{cn}$ (Nr. 33)	nicht zentrosymmetrisch
TIH_2BTC	Pccn (Nr. 56)	zentrosymmetrisch

Weiterhin gelang die Darstellung des $\text{Tl}_2\text{ZnADC}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. Dieses stellt das erste ternäre Thallium(I)-Übergangsmetall-Acetylendicarboxylat dar und

eröffnet den Weg zu weiteren Verbindungen dieser Art. Es wurde gezeigt, dass die Kombination von symmetrischer (Übergangsmetall-Koordination) mit unsymmetrischer Koordination (Thallium(I)-Koordination) zu interessanten Kristallstrukturen führt. Weitere Versuche in diese Richtung sind nicht nur wegen ihrer Strukturchemie interessant, sondern auch (bei Verwendung eines geeigneten Übergangsmetalle wie Kobalt oder Nickel) aufgrund der zu erwartenden magnetischen Eigenschaften.

Die Kristallstrukturen der beiden dargestellten Indium(III)-carboxylate $[\text{InOxa}(\text{H}_2\text{O})_3]\text{NO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ und $[\text{InADC}(\text{H}_2\text{O})_4]\text{NO}_3$ sind aus Indium-Carboxylat-Strängen aufgebaut. Unterschiede gibt es jedoch in der Koordination der Carboxylatgruppen. Während die Acetylendicarbonsäure monodentat an das Indiumatom koordiniert, koordiniert das Oxalatanion chelatisierend über die Sauerstoffatome beider Carboxylatgruppen.

Das dargestellte $\text{Ga}_3(\text{H}_{3/4}\text{BTC})_4$ ist der erste von unserer Arbeitsgruppe hergestellte poröse, kristalline Festkörper. Er besitzt eine Si_3N_4 -Topologie, deren dreidimensional verzweigter, chiraler Hohlraum 63,2 % des Volumens ($5101,5 \cdot 10^6 \text{ pm}^3$ von $8069,0 \cdot 10^6 \text{ pm}^3$) ausmachen. Einige Lösemittelmoleküle befinden sich bei Raumtemperatur noch in den Hohlräumen, werden aber bei Erhitzung abgegeben. Es konnte gezeigt werden, dass die Kristallinität des Gerüsts bis zu einer Temperatur von 300°C erhalten bleibt.

Messungen zur Gasabsorption sollen an der Technischen Universität Dresden von Herrn Prof. Dr. Kaskel durchgeführt werden. Darüber hinaus können Versuche zur Darstellung eines Gallium(III)-2,4,6-Trifluoro-1,3,5-benzoltricarboxylates unternommen werden, um die Chemisorption der Verbindung zu erhöhen^[69]. Durch Einsatz des perfluorierten Trimesates ist es denkbar die elektrostatischen Gegebenheiten in den Hohlräumen so zu verändern, dass Gase noch besser in diesen gehalten werden können.

8 Experimenteller Teil

8.1 Verwendete Chemikalien

Tabelle 8.1: Liste der verwendeten Chemikalien mit Angabe der Reinheit und des Herstellers

Substanz	Formel	Reinheit	Hersteller
Thallium(I)-acetat	TlCH_3COO	k. A.	Merck
Thallium(III)-acetat	$\text{Tl}(\text{CH}_3\text{COO})_3$	98,6 %	Alfa Aesar
Zink(II)-carbonat	ZnCO_3	k. A.	J. T. Baker
Indium(III)-nitrat (mit Kristallwasser)	$\text{In}(\text{NO}_3)_3 \cdot x \text{H}_2\text{O}$	99 % (auf Metallbasis)	ABCR
Gallium(III)-chlorid (anhydridisch)	GaCl_3	99,999 %	ABCR
Acetylendicarbonsäure	$\text{C}_4\text{H}_2\text{O}_4$	Purum, $\geq 98 \%$	Fluka
Oxalsäure	$\text{C}_2\text{H}_2\text{O}_4$	Zur Analyse	Merck
Terephthalsäure	$\text{C}_8\text{H}_6\text{O}_4$	$> 98 \%$	Merck
Trimesinsäure	$\text{C}_9\text{H}_6\text{O}_6$	Purum, $\geq 97 \%$	Fluka
DMF	$\text{C}_3\text{H}_7\text{NO}$	Absolutiert*	Merck
Ethanol	$\text{C}_2\text{H}_6\text{O}$	techn.	KMF

* Mit einem Wasser-Benzol-Gemisch fraktioniert destilliert, über P_4O_{10} getrocknet, nochmals destilliert und über Molsieb 3 Å gelagert.

8.2 Verwendete Methoden zur Darstellung von Einkristallen

8.2.1 Isothermes Einengen des Lösungsmittels

Die abgewogenen Mengen an Metallsalz und Acetylendicarbonsäure wurden in möglichst wenig Lösungsmittel gelöst. In den meisten Fällen wurde dem Feststoff so lange mit Hilfe einer Eppendorf-Pipette milliliterweise Lösungsmittel zugeführt, bis er sich löste. Danach wurde das verwendete

Becherglas mit Parafilm abgedeckt, welcher mit Nadelstichen durchlöchert wurde, um ein möglichst langsames Verdampfen des Lösungsmittels zu gewährleisten. Schon bald trat Keimbildung ein und einige Tage später konnten in vielen Fällen für die Einkristallstrukturanalyse geeignete Kristalle aufgefunden werden.

Mit dieser Methode wurden folgende Verbindungen dargestellt:

Tl₂ADC

Es wurden 0,527 g (2 mmol) Thallium(I)-acetat und 0,114g (1 mmol) Acetylendicarbonsäure eingewogen und in 8 ml entmineralisiertem Wasser gelöst. Nach der vollständigen Auflösung der Feststoffe wurde das Becherglas mit Parafilm abgedeckt, mit Nadelstichen durchlöchert und auf die Laborbank gestellt. Nach zwei Tagen konnten Einkristalle für die Strukturanalyse erhalten werden. Die Substanz fiel dabei röntgenographisch phasenrein an.

TIHADC

Es wurden 0,527 g (2 mmol) Thallium(I)-acetat und 0,228 g (2 mmol) Acetylendicarbonsäure eingewogen, in 8 ml entmineralisiertem Wasser gelöst und mit Parafilm abgedeckt. Dieses wurde mit Nadelstichen durchlöchert und in den Kühlschrank bei 1°C gestellt. Nach einem Tag konnten Einkristalle für die Röntgenstrukturanalyse erhalten werden. Ein Röntgenpulverdiffraktogramm zeigte die Phasenreinheit der Substanz an.

Tl₄ADCOxa

Erstmals konnten Einkristalle dieser Verbindung bei dem Versuch, ein ternäres Alkali-Thallium(I)-acetylendicarboxylat darzustellen, erhalten werden. Dazu wurden 0,02 g (0,5 mmol) Lithiumhydroxid-Monohydrat, 0,13 g (0,5 mmol) Thallium(I)-acetat und 0,06 g (0,5 mmol) Acetylendicarbonsäure in 2 ml entmineralisiertem Wasser gelöst. Das Becherglas wurde mit Parafilm versehen, der Parafilm eingestochen und das Becherglas auf die Laborbank gestellt. Während der Auskristallisation der Substanz war es im Labor aufgrund starker Sonneneinstrahlung sehr warm. Nach drei Tagen konnten

Einkristalle erhalten werden. Die Substanz fiel dabei röntgenographisch phasenrein an.

Die Synthese der Substanz konnte danach direkt aus Oxal- und Acetylendicarbonsäure reproduziert werden. Dazu wurden 0,527 g (2 mmol) Thallium(I)-acetat, 0,045 g (0,5 mmol) Oxal- und 0,057 g (0,5 mmol) Acetylendicarbonsäure eingewogen, in 15 ml entmineralisiertem Wasser gelöst und mit durchstochenem Parafilm versehen auf die Laborbank gestellt. Nach zehn Tagen konnten Einkristalle der Substanz erhalten werden.

$\text{Tl}_2\text{ZnADC}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$

Einkristalle der Substanz wurden aus 0,063 g (0,5 mmol) Zink(II)-carbonat, 0,263 g (1 mmol) Thallium(I)-acetat und 0,114 g (1 mmol) Acetylendicarbonsäure erhalten. Diese wurden in 4 ml entmineralisiertem Wasser gelöst, mit perforiertem Parafilm abgedeckt und auf die Laborbank gestellt. Nach acht Tagen konnten Einkristalle der Verbindung erhalten werden. Ein aufgenommenes Röntgenpulverdiffraktogramm zeigt die Phasenreinheit der Substanz.

$[\text{InOxa}(\text{H}_2\text{O})_3]\text{NO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$

Zur Darstellung der Verbindung wurden 1,50 g Indium(III)-nitrat mit einem unbekanntem Gehalt an Kristallwasser und 0,57 g (5 mmol) Acetylendicarbonsäure eingewogen und in 5 ml Ethanol gelöst. Diese Lösung wurde mit perforiertem Parafilm abgedeckt und für acht Monate in den Kühlschrank bei 1°C gestellt. Von den gebildeten Einkristallen waren alle von der Morphologie her gleich und die zwei untersuchten Einkristalle besaßen dieselben Gitterparameter. Allerdings reichte die Menge der Einkristalle nicht aus, um ein Röntgenpulverdiffraktogramm aufzunehmen.

$[\text{InADC}(\text{H}_2\text{O})_4]\text{NO}_3$

Einkristalle dieser Verbindung wurden dargestellt aus 1,20 g Indium(III)-nitrat mit einem unbekanntem Kristallwassergehalt und 0,57 g (5 mmol) Acetylendicarbonsäure. Die Feststoffe wurden in 10 ml Ethanol gelöst und mit perforiertem Parafilm versehen bei 1°C in den Kühlschrank gestellt. Nach drei

Monaten erhielt man einige Kristalle der Verbindung. Auch hier reichte die Menge an Einkristallen nicht aus, um ein Röntgenpulverdiffraktogramm aufzunehmen.

8.2.2 Hydro- und Solvothermal-Verfahren

Die eingewogenen Edukte wurden in Säure-Aufschlussbomben Nr. 4749 der Firma Parr mit einem Fassungsvermögen von 23 ml gefüllt. Der Autoklav wurde mit 10 ml des Lösungsmittels befüllt, verschraubt und in einen Ofen Modell PY 12 H der Firma Pyrotec Ofenbau Osnabrück mit einem Thermocomputer TC 505 der Firma Bentrup gestellt. Zur Darstellung der Verbindungen in verschiedenen Lösungsmitteln wurden die in Tabelle 8.2 dargestellten Temperaturprogramme verwendet.

Tabelle 8.2: Temperaturprogramme der Autoklavenversuche für die verschiedenen Lösungsmittel

Lösungsmittel	Heizrate	Zieltemperatur	Haltezeit
(i) H ₂ O	5 °C/h	80°C	1 h
	2 °C/h	180°C	48 h
	2 °C/h	RT	
(ii) DMF	5 °C/h	130°C	96 h
	2 °C/h	RT	

Durch dieses Verfahren konnten folgende Verbindungen dargestellt werden:

TIHBDC

Es wurden 0,132 g (0,5 mmol) Thallium(I)-acetat und 0,166 g (1 mmol) Terephthalsäure eingewogen und mit 10 ml entmineralisiertem Wasser in einem Autoklaven mit dem Temperaturprogramm (i) im Ofen geheizt. Danach konnte ein Einkristall der Verbindung erhalten werden. Die Auskristallisation ist dabei nicht vollständig.

Phasenrein erhält man TIHBDC, wenn man 0,263 g (1 mmol) Thallium(I)-acetat, 0,083g (0,5 mmol) Terephthalsäure einwiegt und 81 µl (1 mmol) Pyridin hinzufügt. Die sonstigen Reaktionsbedingungen wurden beibehalten.

Tl₃BTC

Zur Darstellung des Tl₃BTC wurden 0,198 g (0,75 mmol) Thallium(I)-acetat und 0,056 g (0,25 mmol) Trimesinsäure eingewogen und mit 10 ml absolutiertem DMF in einen Autoklaven gebracht und mit dem Temperaturprogramm (ii) im Ofen geheizt.

TlH₂BTC

Es wurden 0,286 g (0,75 mmol) Thallium(III)-acetat und 0,111 g (0,5 mmol) Trimesinsäure mit 10 ml entmineralisiertem Wasser in einen Autoklaven gegeben und mit dem Temperaturprogramm (i) im Ofen geheizt.

Ga₃(H_{3/4}BTC)₄

Es wurden in der Handschuhbox unter Argonatmosphäre in einem Schlenkgefäß 0,176 g (1 mmol) Gallium(III)-chlorid und an Luft im Autoklavenbehältnis 0,222 g (1 mmol) Trimesinsäure eingewogen. Mittels Schlenktechnik wurden 10 ml absolutiertes DMF in das Schlenkgefäß mit dem Gallium(III)-chlorid überführt. Nachdem das Gallium(III)-chlorid sich gelöst hatte, wurde die Lösung schnell in das Autoklavenbehältnis überführt und mit 242 µl (3 mmol) destilliertem Pyridin mittels einer inertisierten Eppendorf-Pipette versetzt. Das Teflongefäß wurde schnell verschlossen und in die Stahlummantelung geschraubt. Der Autoklav wurde im Ofen mit dem Temperaturprogramm (ii) geheizt. Die Verbindung fiel dabei röntgenographisch phasenrein an.

9 Literaturverzeichnis

- [1] Billetter, H., Pantenburg, I., Ruschewitz, U., *Z. Naturforsch.* **2004**, 59b, 903.
- [2] Billetter, H., Pantenburg, I., Ruschewitz, U., *Z. Naturforsch.* **2004**, 59b, 1.
- [3] Stein, I.; Diplomarbeit, **2005**.
- [4] Billetter, H., Hohn, F., Pantenburg, I., Ruschewitz, U., *Acta Crystallogr.* **2003**, C59, m130.
- [5] Stein, I., Ruschewitz, U., *Acta Crystallogr.* **2005**, E61, m2680.
- [6] Andrea Schuy; Dissertation, **2007**.
- [7] Hohn, F., Pantenburg, I., Ruschewitz, U., *Chem.-Eur. J.* **2002**, 8, 4536.
- [8] Persönliche Mitteilung; U. Ruschewitz.
- [9] Eddaoudi, M., Moler, D. B., Li, H., Chen, B., Reineke, T. M., O'Keeffe, M., Yaghi, O. M., *Acc. Chem. Res.* **2001**, 34, 319.
- [10] Yaghi, O. M., O'Keeffe, M., Ockwig, N. W., Chae, H. K., Eddaoudi, M., Kin, J., *Nature* **2003**, 423, 705.
- [11] Férey, G., Mellot-Draznieks, C., Serre, C., Millange, F., *Acc. Chem. Res.* **2005**, 38, 217.
- [12] Li, H., Eddaoudi, M., Groy, T. L., Yaghi, O. M., *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, 120, 8571.
- [13] Eddaoudi, M., Kim, J., Rosi, M., Vodak, D., Wachter, J., O'Keeffe, M., Yaghi, O. M., *Science* **2002**, 295, 469.
- [14] Mueller, U., Schubert, M., Teich, F., Tuetter, H., Schierle-Arndt, K., Pastré, J., *J. Mater. Chem.* **2006**, 16, 626.
- [15] Nagy, P., Fischer, A., Glaser, J., Ilyukhin, A., Maliarik, M., Tóth, I., *Inorg. Chem.* **2005**, 44, 2347.
- [16] Usón, R., Forniés, J., Tomás, M., Garde, R., *Inorg. Chem.* **1997**, 36, 1383.
- [17] Brown, I. D., Faggiani, R., *Acta Crystallogr.* **1980**, B36, 1802.
- [18] Day, C. S., Luehrs, D. C., *Inorg. Chim. Acta* **1988**, 142, 201.
- [19] Bott, R. C., Sagatys, D. S., Smith, G., Byriel, K. A., Kennard, C. H. L., *Polyhedron* **1994**, 13(22), 3135.
- [20] Fadaei, M. R., Morsali, A., Mahjoub, A. R., *Z. Naturforsch.* **2005**, 60b, 741.
- [21] Askarinejad, A., Torabi, A. A., Morsali, A., *Z. Naturforsch.* **2006**, 61b,

- 565.
- [22] Faggiani, R., Brown, I. D., *Acta Crystallogr.* **1978**, B34, 2845.
- [23] Faggiani, R., Brown, I. D., *Acta Crystallogr.* **1982**, B38, 2473.
- [24] Bulc, N., Golič, L., Šiftar, J., *Acta Crystallogr.* **1983**, C39, 176.
- [25] Bulc, N., Golič, L., *Acta Crystallogr.* **1983**, C39, 174.
- [26] Chen, Z. C., Zhou, Y., Wenig, L., Zhang, H., Zhao, D., *J. Solid State Chem.* **2003**, 173, 435.
- [27] Golič, L., Leban, I., Bulc, N., *Acta Crystallogr.* **1989**, C45, 44.
- [28] Loiseau, T., Serre, C., Huguenard, C., Fink, G., Taulelle, F., Henry, M., Bataille, T., Férey, G., *Chem. Eur. J.* **2004**, 10, 1373.
- [29] Panasyuk, G. P., Azarova, L. A., Khaddaj, M., Budova, G. P., Voroshilov, I. L., Grusha, T. V., Izotov, A. D., *Inorg. Mat.* **2003**, 39, 1292.
- [30] Gómez-Lor, B., Gutiérrez-Puebla, E., Iglesias, M., Monge, M. A., Ruiz-Valero, C., Snejko, N., *Chem. Mater.* **2005**, 17, 2568.
- [31] Gómez-Lor, B., Gutiérrez-Puebla, E., Iglesias, M., Monge, M. A., Ruiz-Valero, C., Snejko, N., *Inorg. Chem.* **2002**, 41, 2429.
- [32] Sun, J., Wenig, L., Zhou, Y., Chen, J., Chen, Z., Liu, Z., Zhao, D., *Angew. Chem.* **2002**, 114, 4651.
- [33] Anokhina, E. V., Vougo-Zanda, M., Wang, X., Jacobson, A. J., *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, 127, 15000.
- [34] Loiseau, T., Lecroq, L., Volkringer, C., Marrot, J., Férey, G., Haouas, M., Taulelle, F., Bourrelly, S., Llewellyn, P. L., Latroche, M., *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, 128, 10223.
- [35] Lin, Z.-Z., Jiang, F.-L., Chen, L., Yuan, D.-Q., Zhou, Y.-F., Hong, M.-C., *Eur. J. Inorg. Chem.* **2005**, 77.
- [36] Lin, Z., Jiang, F., Chen, L., Yuan, D., Hong, M., *Inorg. Chem.* **2005**, 44, 73.
- [37] Wang, Y.-L., Liu, Q.-Y., Zhong, S.-L., *Acta Crystallogr.* **2006**, C62, m395.
- [38] Tapparo, A., Heath, S. L., Jordan, P. A., Moore, G. R., Powell, A. K. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1996**, 1601.
- [39] Abram, U., Belli Dell'Amico, D., Calderazzo, F., Kaskel, S., Labella, L., Marchetti, F., Rovai, R., Strähle, J. *Chem. Commun.* **1997**, 1941.
- [40] Zaworotko, M. J., Rogers, R. D., Atwood, J. L. *Organometallics* **1982**, 1, 1179.
- [41] Bulc, N., Golič, L., Šiftar, J. *Acta Crystallogr.* **1984**, C40, 1829.
- [42] Uhl, W., Fick, A.-C., Spies, T., Geiseler, G., Harms, K. *Organometallics* **2004**, 23, 72.

- [43] Kristiansson, O., *Eur. J. Inorg. Chem.* **2002**, 2355.
- [44] Nagy, P., Fischer, A., Glaser, J., Ilyukhin, A., Maliarik, M., Tóth, I., *Inorg. Chem.* **2005**, *44*, 2347.
- [45] Askarinejad, A., Torabi, A. A., Morsali, A., *Z. Naturforsch.* **2006**, *61b*, 565.
- [46] Ra, H.-S., Ok, K. M., Halasyamani, P. S., *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125*, 7764.
- [47] Ok, K. M., Halasyamani, P. S., *Angew. Chem.* **2004**, *116*, 5605.
- [48] Ok, K. M., Bhuvanesh, N. S. P., Halasyamani, P. S., *Inorg. Chem.* **2001**, *40*, 1978.
- [49] Sheldrick, G. M., *SHELXS-97 – Program for Structure Analysis*, Göttingen, **1998**.
- [50] Sheldrick, G. M., *SHELXL-97 – Program for Crystal Structure Refinement*, Göttingen, **1997**.
- [51] WinGX Version 1.70.01: Farrugia, L. J., *J. Applied Crystallography* **1999**, *32*, 837.
- [52] XRed 1.22, *Stoe Reduction Program*, Stoe & Cie GmbH, Darmstadt, **2001**.
- [53] XShape Version 1.06, *Crystal Optimisation for Numerical Absorption Correction*, Stoe & Cie GmbH, Darmstadt, **1999**.
- [54] Knapp, M., Joco, V., Baetz, C., Brecht, H. H., Berghaeuser, A., Ehrenberg, H., von Seggern, H., Fuess, H., *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res., Sect. A* **2004**, *521*, 565.
- [55] Knapp, M., Baetz, C., Ehrenberg, H., Fuess, H., *J. Synchrotron Radiat.* **2004**, *11*, 328.
- [56] Larson, A. C., v. Dreele, R. B. *Los Alamos Laboratory, Rep. No. LA-UR* **1987**, *86*, 748.
- [57] Stoe WinXPow Version 1.07, Stoe & Cie GmbH, Darmstadt, **2000**.
- [58] Brandenburg, K., *Diamond Version 3.1b*, **2006**.
- [59] Brunner, G. O., Schwarzenbach, D., *Z. Kristallogr.* **1971**, *133*, 127.
- [60] Brese, N. E., O’Keeffe, M., *Acta Crystallogr.* **1991**, *B47*, 192.
- [61] Lin, Z., Jiang, F., Chen, L., Yuan, D., Hong, M., *Inorg. Chem.* **2005**, *44*, 73.
- [62] Lipson, H., Stokes, A.R., *Nature* **1941**, *148*, 437.
- [63] Kaduk, J. A., *Acta Crystallogr.* **2000**, *B56*, 474
- [64] Fan, Z.-Z., Li, X.-H., Wang, G.-P., *Acta Crystallogr.* **2005**, *E61*, o1607.
- [65] Tuck, D. G., *Chem. Soc. Rev.* **1993**, 269.
- [66] Taylor, R. S., Sykes, A. G., *J. Chem. Soc. (A)* **1969**, 2419.

-
- [67] Macdonald, C. L. B., Corrente, A. M., Andrews, C. G., Taylor, A., Ellis, B. D., *Chem. Commun.* **2004**, 250.
- [68] Prior, T. J., Bradshaw, D., Teat, S. J., Rosseinsky, M. J., *Chem. Commun.* **2003**, 500.
- [69] Pan, L., Sander, M. B., Huang, X., Li, J., Smith, M., Bittner, E., Bockrath, B., Johnson, J. K., *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 1308.

10 Anhang

10.1 Tl_2ADC

Tabelle 10.1: Atomlagen und äquivalente Temperaturfaktoren $U_{eq} / 10^{-20} m^2$ von Tl_2ADC .

Atom	Lage	x / a	y / b	z / c	U_{eq}
Tl1	4a	0,09066(9)	0,3998(1)	0,54144(4)	0,0327(2)
Tl2	4a	0,5401(1)	0,6141(1)	0,34418(4)	0,0381(2)
O1	4a	0,519(2)	0,474(2)	0,5091(7)	0,031(3)
O2	4a	0,713(2)	0,732(2)	0,5249(8)	0,042(3)
O3	4a	0,624(3)	0,611(2)	0,8781(7)	0,048(4)
O4	4a	0,274(2)	0,653(2)	0,8552(8)	0,043(4)
C1	4a	0,596(2)	0,603(2)	0,5533(8)	0,023(3)
C2	4a	0,536 (2)	0,620(2)	0,652(1)	0,032(4)
C3	4a	0,501(2)	0,624(2)	0,732(1)	0,031(4)
C4	4a	0,459(2)	0,631(2)	0,828(1)	0,029(4)

Tabelle 10.2: Anisotrope Temperaturfaktoren $U_{ij} / 10^{-20} m^2$ von Tl_2ADC .

Atom	U_{11}	U_{22}	U_{33}	U_{23}	U_{13}	U_{12}
Tl1	0,0236(3)	0,0451(4)	0,0295(3)	-0,0020(2)	0,0019(2)	0,0001(2)
Tl2	0,0327(4)	0,0524(4)	0,0292(3)	0,0073(2)	0,002(2)	-0,0019(3)
O1	0,019(4)	0,047(6)	0,03(4)	-0,00(4)	0,001(3)	-0,007(4)
O2	0,034(5)	0,053(7)	0,039(5)	0,007(5)	0,005(5)	-0,014(6)
O3	0,059(8)	0,064(8)	0,021(4)	-0,005(5)	-0,005(5)	0,015(8)
O4	0,034(6)	0,056(7)	0,040(5)	-0,014(5)	0,012(5)	-0,017(6)
C1	0,011(4)	0,035(6)	0,022(5)	0,000(5)	0,006(3)	0,010(5)
C2	0,016(5)	0,036(7)	0,043(7)	0,001(6)	0,000(5)	-0,001(5)
C3	0,023(5)	0,034(8)	0,035(7)	-0,006(5)	0,003(5)	0,004(6)
C4	0,029(6)	0,037(7)	0,022(5)	-0,006(5)	0,000(4)	0,000(6)

Tabelle 10.3: Ausgewählte interatomar Abstände und Winkel von Tl_2ADC .

Atom 1 – Atom 2	Abstand /pm	Atom 1 – Atom 2 – Atom 3	$\varphi / ^\circ$
Tl2 - Tl1	392,8(1)	Tl2 - O1 - C1	99,8(8)
Tl1 - O1	277(1)	O1 - C1 - O2	128(1)
Tl1 - O1	285(1)	O1 - C1 - C2	118(1)
Tl1 - O2	338(1)	O2 - C1 - C2	114(1)
Tl1 - O2	295(1)	C1 - C2 - C3	175(2)
Tl1 - O3	275(1)	C2 - C3 - C4	179(2)
Tl1 - O3	300(2)	O3 - C4 - O4	126(2)
Tl1 - O4	289(1)	O3 - C4 - C3	115(1)
Tl1 - O4	327(1)	O4 - C4 - C3	119(1)
Tl2 - O1	264(1)		
Tl2 - O2	300(1)		
Tl2 - O2	302(1)		
Tl2 - O3	271(2)		
Tl2 - O4	276(1)		
Tl2 - O4	369(1)		
O1 - C1	124(2)		
O2 - C1	126(2)		
O3 - C4	127(2)		
O4 - C4	123(2)		
C1 - C2	150(2)		
C2 - C3	119(2)		
C3 - C4	145(2)		

Tabelle 10.4: Ergebnisse der Rietveld-Verfeinerungen der temperaturabhängigen Synchrotron-Pulverdiffraktogramme des Tl_2ADC . Dabei sind die R-Werte wR_p und R_p sowohl für die gesamte Anpassung als auch ohne Untergrund angegeben (alle Daten / ohne Untergrund).

Verbindung	Tl_2ADC
Instrument	Pulverdiffraktometer an der Beamline B2 des Hasylab (Hamburg), direkter Strahl, ortsempfindlicher Image-Plate-Detektor (OBI)
Verwendete Strahlung	Synchrotron-Strahlung; $\lambda = 47,211$ pm
Raumgruppe, Z	$P 2_12_12_1$ (Nr. 19), 4
Temperatur	RT
Anzahl der verfeinerten Parameter	19
Verfeinerter Bereich	$4,5^\circ \leq 2\theta \leq 30^\circ$
Gitterparameter:	a = 623,1(1) pm b = 726,2(1) pm c = 1471,8(3) pm
Volumen der Elementarzelle	$666,0(3) 10^6$ pm ³
Zahl der berücksichtigten Reflexe des Produktes Tl_2ADC	561
wR_p	0,0715 / 0,0748
R_p	0,0566 / 0,0593
R_{Bragg}	0,0628
Temperatur	30°C
Anzahl der verfeinerten Parameter	19
Verfeinerter Bereich	$4,5^\circ \leq 2\theta \leq 30^\circ$
Gitterparameter:	a = 623,2(1) pm b = 726,8(1) pm c = 1472,0(3) pm
Volumen der Elementarzelle	$666,7(3) 10^6$ pm ³
Zahl der berücksichtigten Reflexe des Produktes Tl_2ADC	563
wR_p	0,0718 / 0,0768
R_p	0,0573 / 0,0603
R_{Bragg}	0,0665

Temperatur	60°C
Anzahl der verfeinerten Parameter	19
Verfeinerter Bereich	$4,5^\circ \leq 2\theta \leq 30^\circ$
Gitterparameter:	a = 623,5(1)pm b = 728,4(1) pm c = 1472,7(3) pm
Volumen der Elementarzelle	$668,8(3) 10^6 \text{ pm}^3$
Zahl der berücksichtigten Reflexe des Produktes Ti_2ADC	563
wR_p	0,0703 / 0,0762
R_p	0,0561 / 0,0603
R_{Bragg}	0,0694
Temperatur	90°C
Anzahl der verfeinerten Parameter	19
Verfeinerter Bereich	$4,5^\circ \leq 2\theta \leq 30^\circ$
Gitterparameter:	a = 623,8(1) pm b = 730,1(1) pm c = 1473,6(3) pm
Volumen der Elementarzelle	$671,2(3) 10^6 \text{ pm}^3$
Zahl der berücksichtigten Reflexe des Produktes Ti_2ADC	566
wR_p	0,0690 / 0,0742
R_p	0,0548 / 0,0576
R_{Bragg}	0,0710
Temperatur	120°C
Anzahl der verfeinerten Parameter	19
Verfeinerter Bereich	$4,5^\circ \leq 2\theta \leq 30^\circ$
Gitterparameter:	a = 624,1(1) pm b = 731,8(1) pm c = 1474,3(2) pm
Volumen der Elementarzelle	$673,3(3) 10^6 \text{ pm}^3$
Zahl der berücksichtigten Reflexe des Produktes Ti_2ADC	568

wR_p	0,0612 / 0,0711
R_p	0,0481 / 0,0530
R_{Bragg}	0,0721
Temperatur	150°C
Anzahl der verfeinerten Parameter	19
Verfeinerter Bereich	$4,5^\circ \leq 2\theta \leq 30^\circ$
Gitterparameter:	a = 624,4(1) pm b = 733,8(2) pm c = 1475,1(3) pm
Volumen der Elementarzelle	$675,8(4) \cdot 10^6 \text{ pm}^3$
Zahl der berücksichtigten Reflexe des Produktes Ti_2ADC	570
wR_p	0,0675 / 0,0750
R_p	0,0534 / 0,0576
R_{Bragg}	0,0783
Temperatur	180°C
Anzahl der verfeinerten Parameter	19
Verfeinerter Bereich	$4,5^\circ \leq 2\theta \leq 30^\circ$
Gitterparameter:	a = 624,7(1) pm b = 735,7(2) pm c = 1475,9(3) pm
Volumen der Elementarzelle	$678,4(4) \cdot 10^6 \text{ pm}^3$
Zahl der berücksichtigten Reflexe des Produktes Ti_2ADC	572
wR_p	0,0683 / 0,0792
R_p	0,0541 / 0,0595
R_{Bragg}	0,0767

Tabelle 10.5: Ergebnisse der Rietveld-Verfeinerungen der temperaturabhängigen Synchrotron-Pulverdiffraktogramme nach der Erhitzung. Dabei sind die R -Werte wR_p und R_p sowohl für die gesamte Anpassung als auch ohne Untergrund angegeben (alle Daten / ohne Untergrund).

Verbindungen	Thallium (HT)	Thallium (RT)
Instrument	Pulverdiffraktometer an der Beamline B2 des Hasylab (Hamburg), direkter Strahl, ortsempfindlicher Image-Plate-Detektor (OBI)	
Verwendete Strahlung	Synchrotron-Strahlung; $\lambda = 47,211$ pm	
Raumgruppe, Z	$Im\bar{3}m, 2$	$P6_3/mmc, 2$
Anzahl der verfeinerten Parameter		16
Verfeinerter Bereich		$8^\circ \leq 2\theta \leq 30^\circ$
Gitterparameter:	$a = 385,32(3)$ pm	$a = 346,0(2)$ pm $c = 553,4(6)$ pm $\gamma = 120^\circ$
Volumen der Elementarzelle	$57,21(1) 10^6$ pm ³	$57,37(5) 10^6$ pm ³
Zahl der berücksichtigten Reflexe des Produktes	8	24
wR_p		0,1388 / 0,1538
R_p		0,1098 / 0,1309
R_{Bragg}	0,1353	0,5668
Gewichtsanteile	0,860	0,140

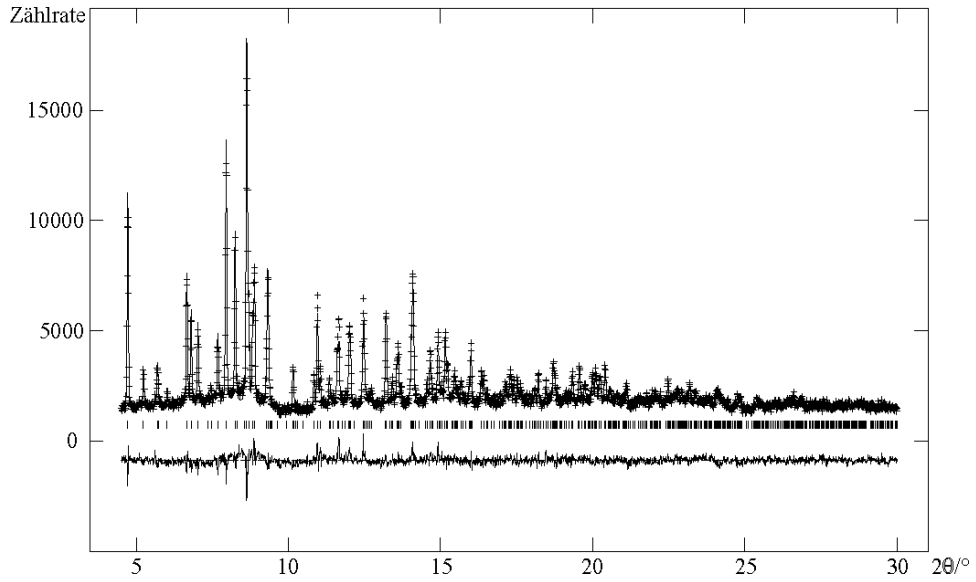


Abbildung 10.1: Rietveld-Verfeinerungen des Tl₂ADC bei Raumtemperatur (Synchrotron, Hasylab, B2); dargestellt sind das gemessene Profil (+), das berechnete Profil (durchgezogener Graph), die Differenz der beiden und die Reflexlagen der Verbindung in der Probe (vertikale Striche).

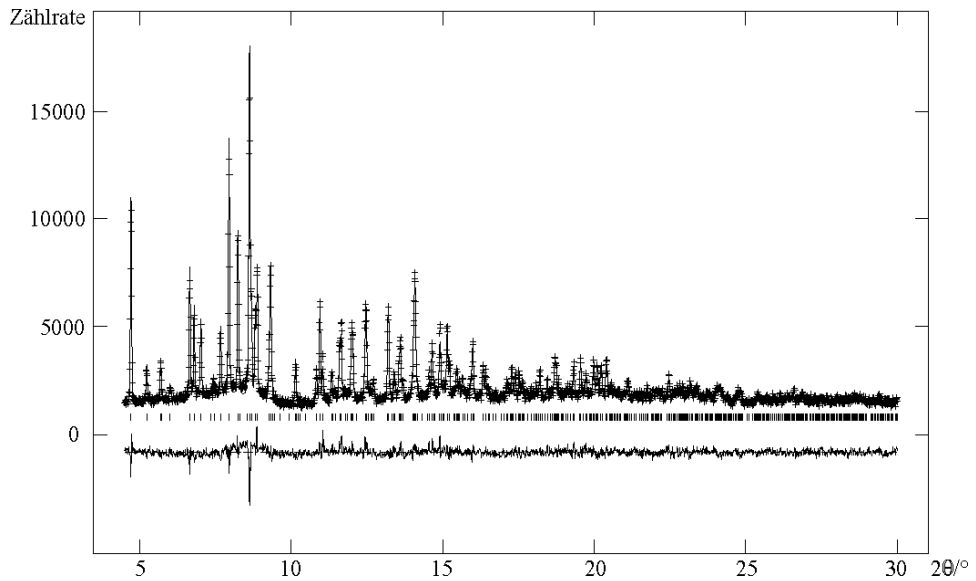


Abbildung 10.2: Rietveld-Verfeinerungen des Tl₂ADC bei 30°C (Synchrotron, Hasylab, B2); dargestellt sind das gemessene Profil (+), das berechnete Profil (durchgezogener Graph), die Differenz der beiden und die Reflexlagen der Verbindung in der Probe (vertikale Striche).

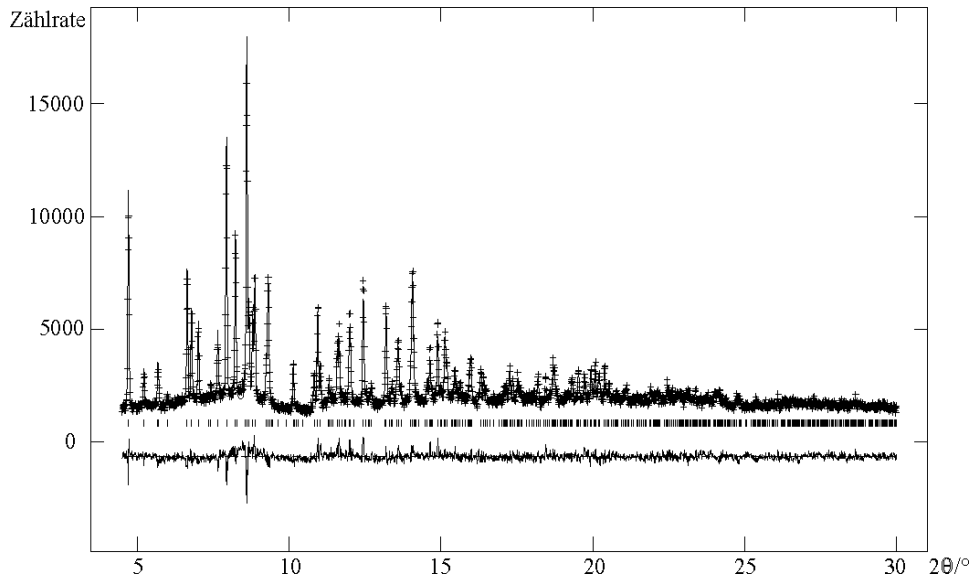


Abbildung 10.3: Rietveld-Verfeinerungen des Tl₂ADC bei 60°C (Synchrotron, Hasylab, B2); dargestellt sind das gemessene Profil (+), das berechnete Profil (durchgezogener Graph), die Differenz der beiden und die Reflexlagen der Verbindung in der Probe (vertikale Striche).

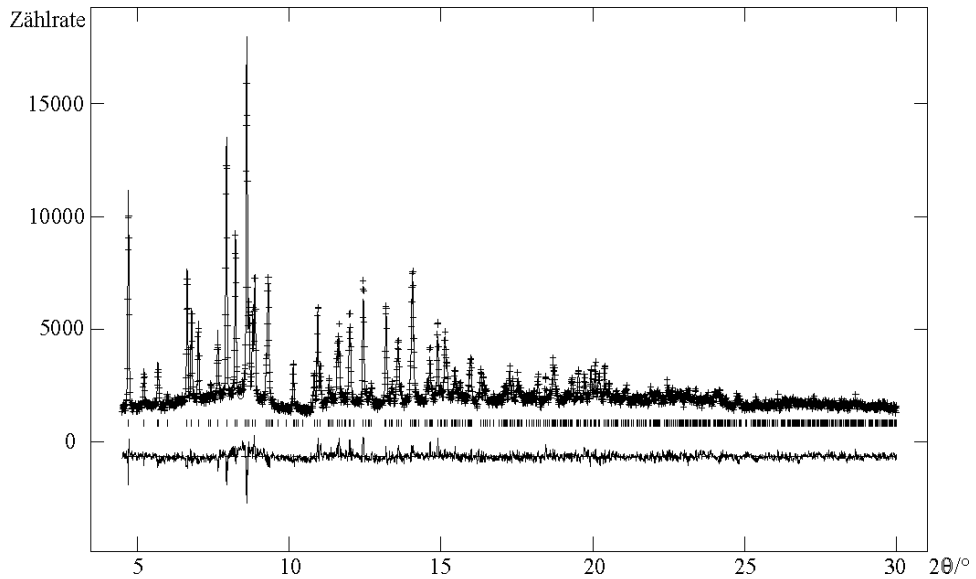


Abbildung 10.4: Rietveld-Verfeinerungen des Tl₂ADC bei 90°C (Synchrotron, Hasylab, B2); dargestellt sind das gemessene Profil (+), das berechnete Profil (durchgezogener Graph), die Differenz der beiden und die Reflexlagen der Verbindung in der Probe (vertikale Striche).

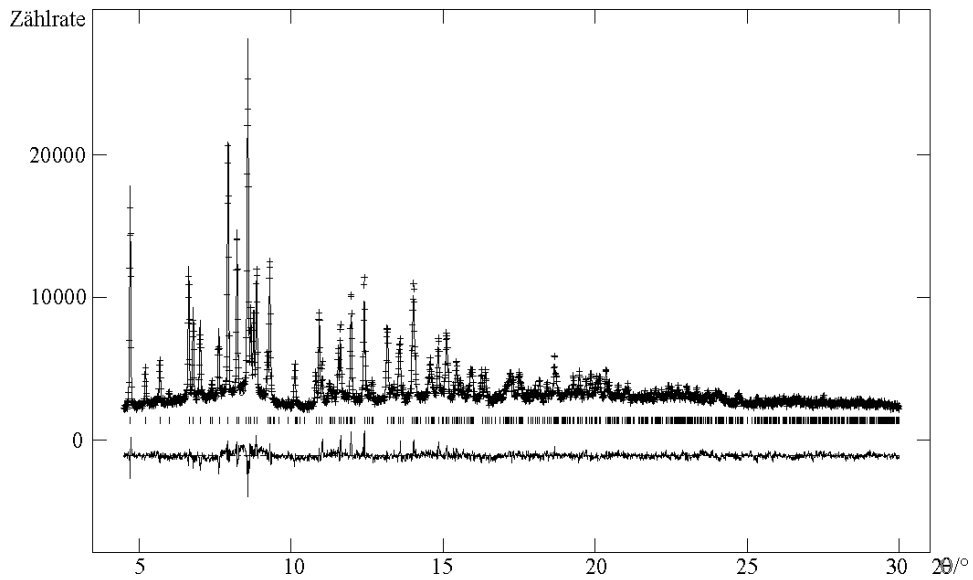


Abbildung 10.5: Rietveld-Verfeinerungen des Tl₂ADC bei 120°C (Synchrotron, Hasylab, B2); dargestellt sind das gemessene Profil (+), das berechnete Profil (durchgezogener Graph), die Differenz der beiden und die Reflexlagen der Verbindung in der Probe (vertikale Striche).

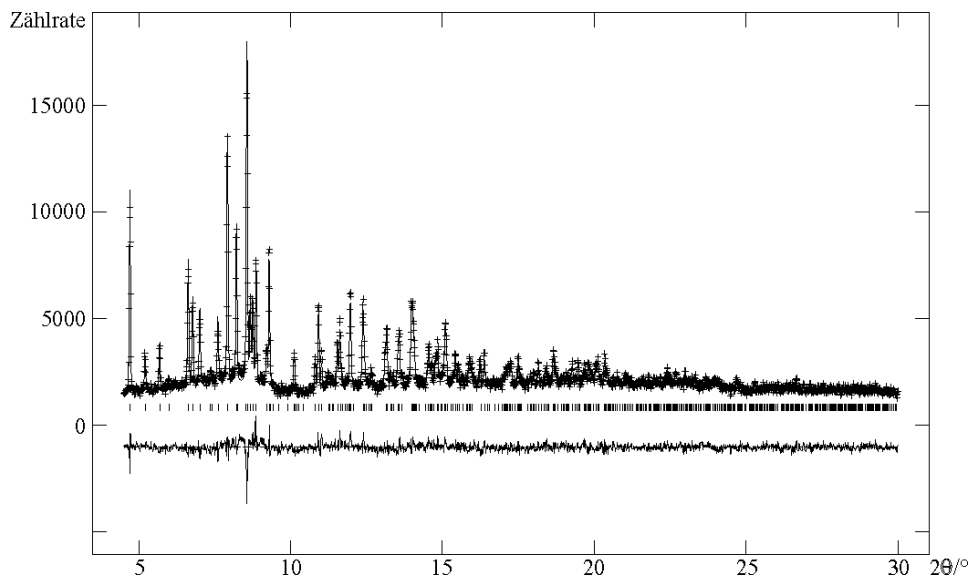


Abbildung 10.6: Rietveld-Verfeinerungen des Tl₂ADC bei 150°C (Synchrotron, Hasylab, B2); dargestellt sind das gemessene Profil (+), das berechnete Profil (durchgezogener Graph), die Differenz der beiden und die Reflexlagen der Verbindung in der Probe (vertikale Striche).

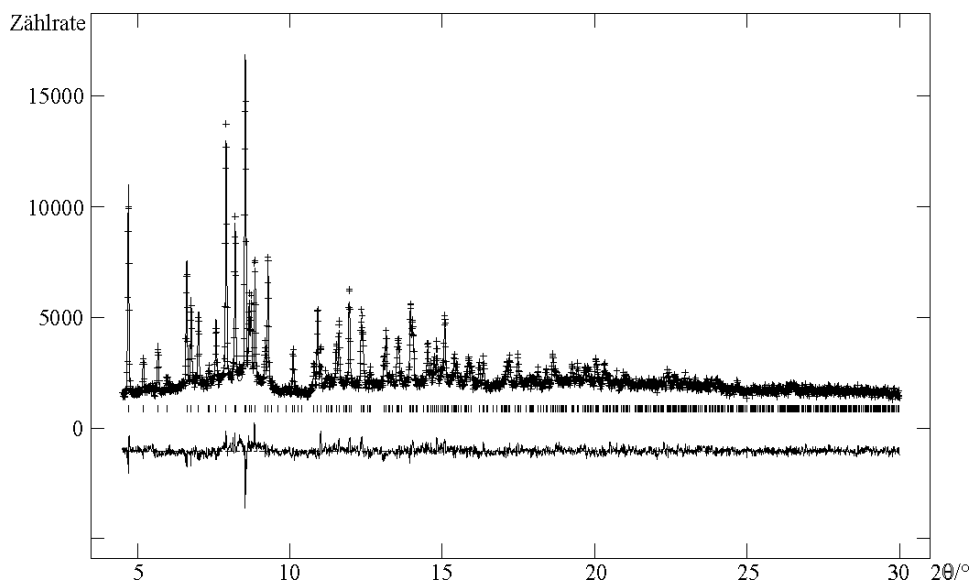


Abbildung 10.7: Rietveld-Verfeinerungen des Tl_2ADC bei $180^\circ C$ (Synchrotron, Hasylab, B2); dargestellt sind das gemessene Profil (+), das berechnete Profil (durchgezogener Graph), die Differenz der beiden und die Reflexlagen der Verbindung in der Probe (vertikale Striche).

10.2 TIHADC

Table 10.6: Atomlagen und isotrope (Kohlenstoffatome) und äquivalente Temperaturfaktoren (Rest) $U_{eq} / 10^{-20} m^2$ von TIHADC.

Atom	Lage	x / a	y / b	z / c	U_{eq}
T11	2a	1	1	0,4569(2)	0,0339(2)
T12	2b	0,66667	0,33333	0,0459(2)	0,0396(7)
T13	2b	0,66667	0,33333	0,5338(2)	0,0399(8)
O1	6c	0,806(2)	0,820(2)	0,207(3)	0,043(5)
O2	6c	0,623(1)	0,607(2)	0,144(2)	0,034(4)
O3	6c	0,634(3)	0,670(2)	0,849(3)	0,048(6)
O4	6c	0,682(2)	0,504(2)	0,782(3)	0,031(4)
C1	6c	0,710(3)	0,696(4)	0,245(2)	0,024(8)*
C2	6c	0,685(3)	0,661(3)	0,425(3)	0,026(5)*
C3	6c	0,673(2)	0,645(3)	0,569(3)	0,024(5)*
C4	6c	0,665(3)	0,604(3)	0,748(2)	0,015(6)*

*: isotroper Temperaturfaktor; diese Temperaturfaktoren konnten nicht anisotrop frei verfeinert werden.

Table 10.7: Anisotrope Temperaturfaktoren $U_{ij} / 10^{-20} m^2$ von TIHADC.

Atom	U_{11}	U_{22}	U_{33}	U_{23}	U_{13}	U_{12}
T11	0,0402(7)	0,0402(7)	0,0215(7)	0	0	0,0201(4)
T12	0,050(1)	0,050(1)	0,018(1)	0	0	0,0251(5)
T13	0,048(1)	0,048(1)	0,023(2)	0	0	0,0240(5)
O1	0,04(1)	0,020(8)	0,035(8)	0,015(8)	-0,010(9)	-0,013(8)
O2	0,008(7)	0,037(9)	0,030(9)	-0,009(8)	-0,004(7)	-0,009(7)
O3	0,06(1)	0,05(1)	0,023(9)	-0,023(9)	-0,013(9)	0,03(1)
O4	0,036(9)	0,022(8)	0,029(7)	0,002(9)	0,01(1)	0,010(7)

Tabelle 10.8: Ausgewählte interatomare Abstände und Winkel von TIHADC

Atom 1 – Atom 2	Abstand / pm	Atom 1 – Atom 2 – Atom 3	Winkel / °
Tl3 - O4 (3 x)	267(2)	Tl3 - O4 - C4	118(2)
Tl2 - O4 (3 x)	276(2)	O1 - C1 - O2	124(3)
Tl1 - O1 (6 x)	286(2)	O1 - C1 - C2	117(2)
Tl1 - Tl1	401,1(3)	O2 - C1 - C2	117(2)
Tl2 - Tl3	391,3(2)	C1 - C2 - C3	174(3)
O1 - C1	127(3)	C2 - C3 - C4	169(2)
O2 - C1	126(3)	O3 - C4 - O4	125(3)
O3 - C4	124(4)	O3 - C4 - C3	116(2)
O4 - C4	122(4)	O4 - C4 - C3	118(2)
C1 - C2	148(3)		
C2 - C3	117(3)		
C3 - C4	149(3)		

Tabelle 10.9: Ergebnisse der Rietveld-Verfeinerungen von TIHADC. Dabei sind die R-Werte wR_p und R_p sowohl für die gesamte Anpassung als auch ohne Untergrund angegeben (alle Daten / ohne Untergrund).

Verbindung	TIHADC
Instrument	Pulverdiffraktometer an der Beamline B2 des Hasylab (Hamburg), direkter Strahl, ortsempfindlicher Image-Plate-Detektor (OBI)
Verwendete Strahlung	Synchrotron-Strahlung, $\lambda = 47,211$ pm
Raumgruppe, Z	P 6 ₃ (Nr. 173), 6
Temperatur	30°C
Anzahl der verfeinerten Parameter	33
Verfeinerter Bereich	$4,5^\circ \leq 2\theta \leq 37^\circ$
Gitterparameter	a = 1088,02(2) pm c = 800,03(2) pm $\gamma = 120^\circ$
Volumen der Elementarzelle	$820,18(5) \cdot 10^6$ pm ³
Zahl der berücksichtigten Reflexe des Produktes TIHADC	252
wR_p	0,0653 / 0,0952
R_p	0,0504 / 0,0718
R_{Bragg}	0,1356
Temperatur	60°C
Anzahl der verfeinerten Parameter	33
Verfeinerter Bereich	$5^\circ \leq 2\theta \leq 35^\circ$
Gitterparameter	a = 1089,89(2) pm c = 799,99(2) pm $\gamma = 120^\circ$
Volumen der Elementarzelle	$822,97(4) \cdot 10^6$ pm ³
Zahl der berücksichtigten Reflexe des Produktes TIHADC	213
wR_p	0,0607 / 0,0952
R_p	0,0466 / 0,0700
R_{Bragg}	0,1300

Temperatur	90°C
Anzahl der verfeinerten Parameter	33
Verfeinerter Bereich	$5^\circ \leq 2\theta \leq 35^\circ$
Gitterparameter	$a = 1091,77(3) \text{ pm}$ $c = 799,96(3) \text{ pm}$ $\gamma = 120^\circ$
Volumen der Elementarzelle	$825,78(5) 10^6 \text{ pm}^3$
Zahl der berücksichtigten Reflexe des Produktes TIHADC	215
wR_p	0,0629 / 0,0913
R_p	0,0486 / 0,0704
R_{Bragg}	0,1296

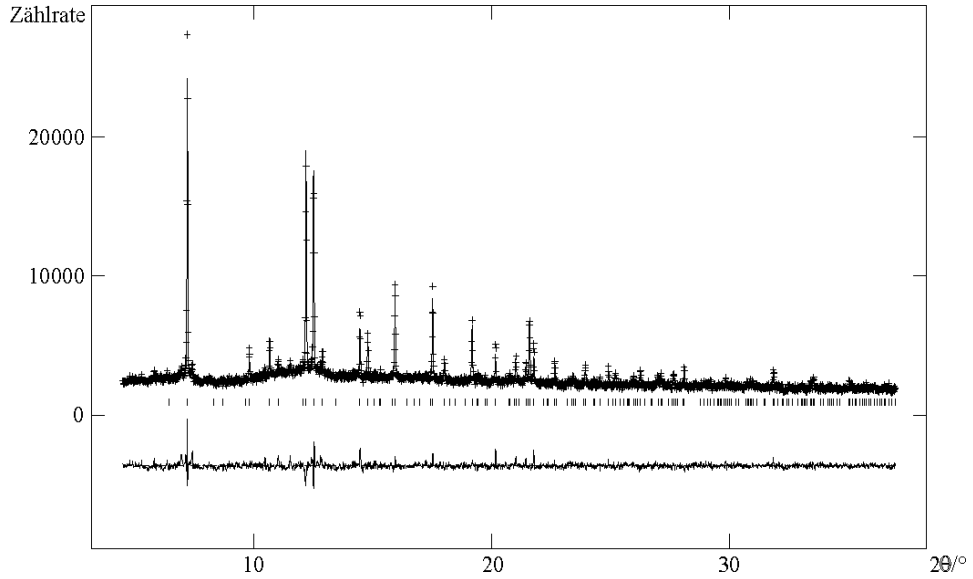


Abbildung 10.8: Rietveld-Verfeinerungen des TIHADC bei 30°C (Synchrotron, Hasylab, B2); dargestellt sind das gemessene Profil (+), das berechnete Profil (durchgezogener Graph), die Differenz der beiden und die Reflexlagen der Verbindung in der Probe (vertikale Striche).

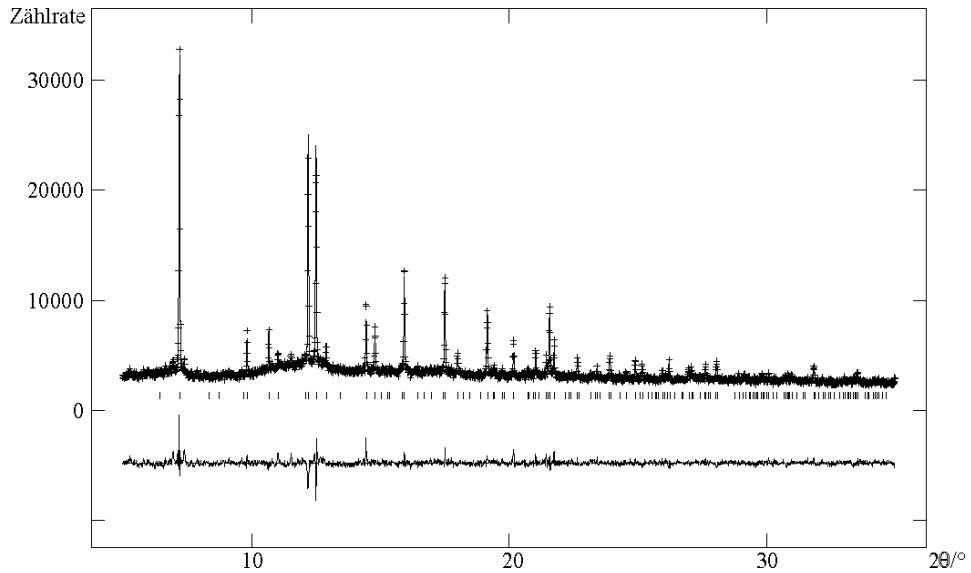


Abbildung 10.9: Rietveld-Verfeinerungen des TIHADC bei 60°C (Synchrotron, Hasylab, B2); dargestellt sind das gemessene Profil (+), das berechnete Profil (durchgezogener Graph), die Differenz der beiden und die Reflexlagen der Verbindung in der Probe (vertikale Striche).

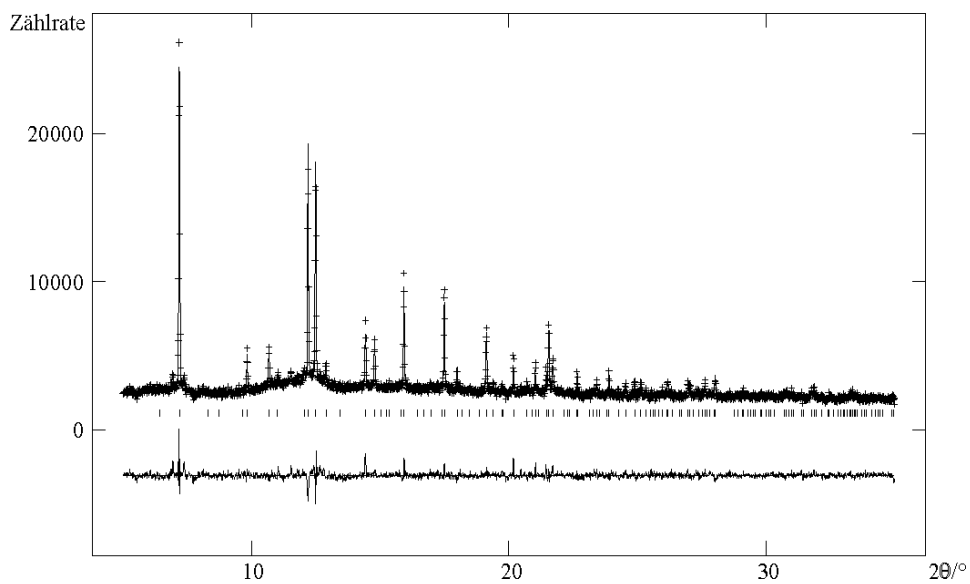


Abbildung 10.10: Rietveld-Verfeinerungen des TIHADC bei 90°C (Synchrotron, Hasylab, B2); dargestellt sind das gemessene Profil (+), das berechnete Profil (durchgezogener Graph), die Differenz der beiden und die Reflexlagen der Verbindung in der Probe (vertikale Striche).

10.3 $Tl_4(ADC)(Oxa)$

Tabelle 10.10: Atomlagen und äquivalente Temperaturfaktoren $U_{eq} / 10^{-20} m^2$ von $Tl_4(ADC)(Oxa)$.

Atom	Lage	x / a	y / b	z / c	U_{eq}
Tl1	4c	0,08509(4)	0,6179(1)	0,30108(7)	0,0395(2)
Tl2	4c	0,23011(4)	0,5909(1)	0,84264(7)	0,0425(2)
O1	4c	0,2907(9)	0,455(2)	0,491(2)	0,051(4)
O2	4c	0,2836(8)	0,665(2)	0,240(1)	0,043(3)
O3	4c	0,4100(1)	0,402(1)	0,967(2)	0,046(4)
O4	4c	0,412(1)	0,813(1)	0,938(2)	0,046(4)
C1	4c	0,337(1)	0,570(2)	0,398(2)	0,035(4)
C2	4c	0,4507(1)	0,589(2)	0,470(2)	0,038(4)
C3	2a	0,5	0,494(3)	1	0,034(7)
C4	2a	0,5	0,729(2)	1	0,035(7)

Tabelle 10.11: Anisotrope Temperaturfaktoren $U_{ij} / 10^{-20} m^2$ von $Tl_4(ADC)(Oxa)$.

Atom	U_{11}	U_{22}	U_{33}	U_{23}	U_{13}	U_{12}
Tl1	0,0330(3)	0,0411(3)	0,0436(3)	-0,0008(3)	0,0096(2)	0,0001(3)
Tl2	0,0357(3)	0,0444(3)	0,0445(3)	0,0016(2)	0,0065(2)	0,0067(3)
O1	0,036(5)	0,056(6)	0,056(7)	0,017(5)	0,003(5)	-0,005(5)
O2	0,040(5)	0,050(5)	0,037(5)	0,005(4)	0,007(4)	0,011(4)
O3	0,035(6)	0,034(4)	0,063(7)	0,000(4)	0,002(5)	0,000(4)
O4	0,037(6)	0,032(4)	0,068(8)	0,013(4)	0,014(6)	0,007(4)
C1	0,039(6)	0,028(7)	0,036(6)	0,002(4)	0,010(5)	-0,005(5)
C2	0,032(6)	0,036(5)	0,044(6)	0,009(5)	0,006(5)	-0,006(6)
C3	0,03(1)	0,028(8)	0,04(1)	0	-0,004(8)	0
C4	0,016(9)	0,015(7)	0,07(1)	0	0,005(9)	0

Tabelle 10.12: Ausgewählte interatomare Abstände und Winkel von $Tl_4(ADC)(Oxa)$

Atom 1 – Atom 2	Abstand / pm	Atom 1 – Atom 2 – Atom 3	$\Phi / ^\circ$
Tl1 - Tl2	385,0(1)	O3 - Tl2 - O4	62,5(4)
Tl1 - O1	284(1)	Tl2 - O3 - C3	121,5(8)
Tl1 - O2	271(1)	Tl2 - O4 - C4	119,7(8)
Tl2 - O3	257(1)	O1 - C1 - O2	121(1)
Tl2 - O4	270(1)	O1 - C1 - C2	117(1)
O1 - C1	127(2)	O2 - C1 - C2	122(1)
O2 - C1	127(2)	O3 - C3 - C4	118,4(4)
O3 - C3	128(1)	O4 - C4 - C3	116,9(5)
O4 - C4	123(1)		
C2 - C1	142(2)		
C2 - C2	123(2)		
C3 - C4	156(2)		

Tabelle 10.13: Ergebnisse der Rietveld-Verfeinerungen der temperaturabhängigen Messung von $Tl_4(ADC)(Oxa)$. Dabei sind die R-Werte wR_p und R_p sowohl für die gesamte Anpassung als auch ohne Untergrund angegeben (alle Daten / ohne Untergrund).

Verbindung	$Tl_4(ADC)(Oxa)$
Instrument	Pulverdiffraktometer an der Beamline B2 des Hasylab (Hamburg), direkter Strahl, ortsempfindlicher Image-Plate-Detektor (OBI)
Verwendete Strahlung	Synchrotron-Strahlung, $\lambda = 68,541$ pm
Raumgruppe, Z	C2 (Nr. 5), 4
Temperatur	30°C
Anzahl der verfeinerten Parameter	36
Verfeinerter Bereich	$5^\circ \leq 2\theta \leq 35^\circ$
Gitterparameter	a = 1290,5(1) pm b = 663,59(5) pm c = 723,11(5) pm $\beta = 106,290(4)^\circ$
Volumen der Elementarzelle	$594,4(1) 10^6 \text{ pm}^3$
Zahl der berücksichtigten Reflexe des Produktes $Tl_4ADCOxa$	242
wR_p	0,0674 / 0,0693
R_p	0,0534 / 0,0602
R_{Bragg}	0,0757
Temperatur	60°C
Anzahl der verfeinerten Parameter	36
Verfeinerter Bereich	$5^\circ \leq 2\theta \leq 35^\circ$
Gitterparameter	a = 1291,3(1) pm b = 663,75(5) pm c = 724,54(6) pm $\beta = 106,294(5)^\circ$
Volumen der Elementarzelle	$596,1(1) 10^6 \text{ pm}^3$
Zahl der berücksichtigten Reflexe des Produktes $Tl_4ADCOxa$	242
wR_p	0,0683 / 0,0681
R_p	0,0539 / 0,0599

R_{Bragg}	0,0803
Temperatur	90°C
Anzahl der verfeinerten Parameter	36
Verfeinerter Bereich	$5^\circ \leq 2\theta \leq 35^\circ$
Gitterparameter	a = 1292,6(1) pm b = 664,30(5) pm c = 725,74(6) pm $\beta = 106,325(5)^\circ$
Volumen der Elementarzelle	$598,0(1) \cdot 10^6 \text{ pm}^3$
Zahl der berücksichtigten Reflexe des Produktes Tl_4ADCOxa	242
wR_p	0,0679 / 0,0672
R_p	0,0539 / 0,0604
R_{Bragg}	0,0790
Temperatur	120°C
Anzahl der verfeinerten Parameter	36
Verfeinerter Bereich	$5^\circ \leq 2\theta \leq 35^\circ$
Gitterparameter	a = 1293,2(1) pm b = 664,58(5) pm c = 727,03(6) pm $\beta = 106,326(5)^\circ$
Volumen der Elementarzelle	$599,6(1) \cdot 10^6 \text{ pm}^3$
Zahl der berücksichtigten Reflexe des Produktes Tl_4ADCOxa	244
wR_p	0,0688 / 0,0699
R_p	0,0545 / 0,0619
R_{Bragg}	0,0830

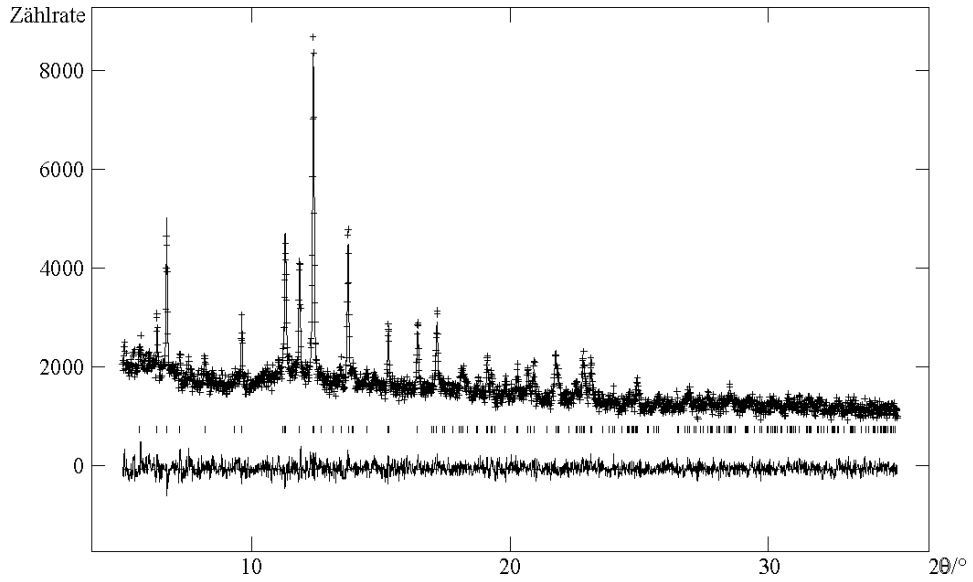


Abbildung 10.11: Rietveld-Verfeinerungen des $Tl_4(ADC)(Oxa)$ bei $30^\circ C$ (Synchrotron, Hasylab, B2); dargestellt sind das gemessene Profil (+), das berechnete Profil (durchgezogener Graph), die Differenz der beiden und die Reflexlagen der Verbindung in der Probe (vertikale Striche).

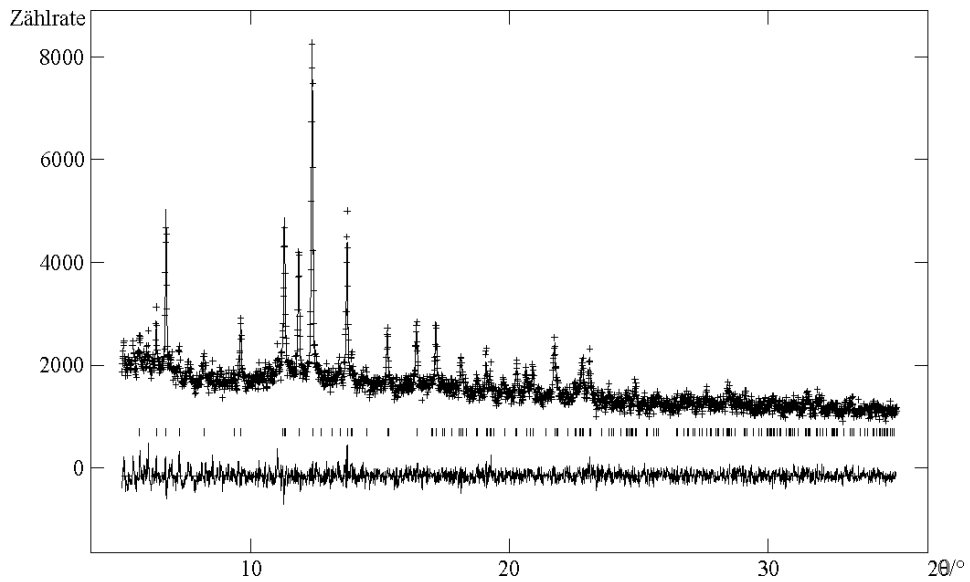


Abbildung 10.12: Rietveld-Verfeinerungen des $Tl_4(ADC)(Oxa)$ bei $60^\circ C$ (Synchrotron, Hasylab, B2); dargestellt sind das gemessene Profil (+), das berechnete Profil (durchgezogener Graph), die Differenz der beiden und die Reflexlagen der Verbindung in der Probe (vertikale Striche).

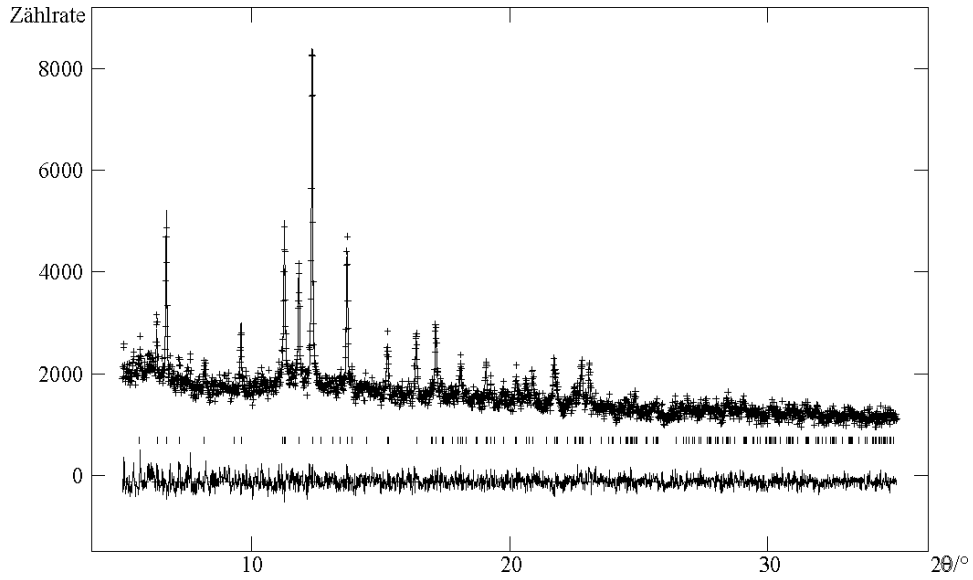


Abbildung 10.13: Rietveld-Verfeinerungen des TL₄(ADC)(Oxa) bei 90°C (Synchrotron, Hasylab, B2); dargestellt sind das gemessene Profil (+), das berechnete Profil (durchgezogener Graph), die Differenz der beiden und die Reflexlagen der Verbindung in der Probe (vertikale Striche).

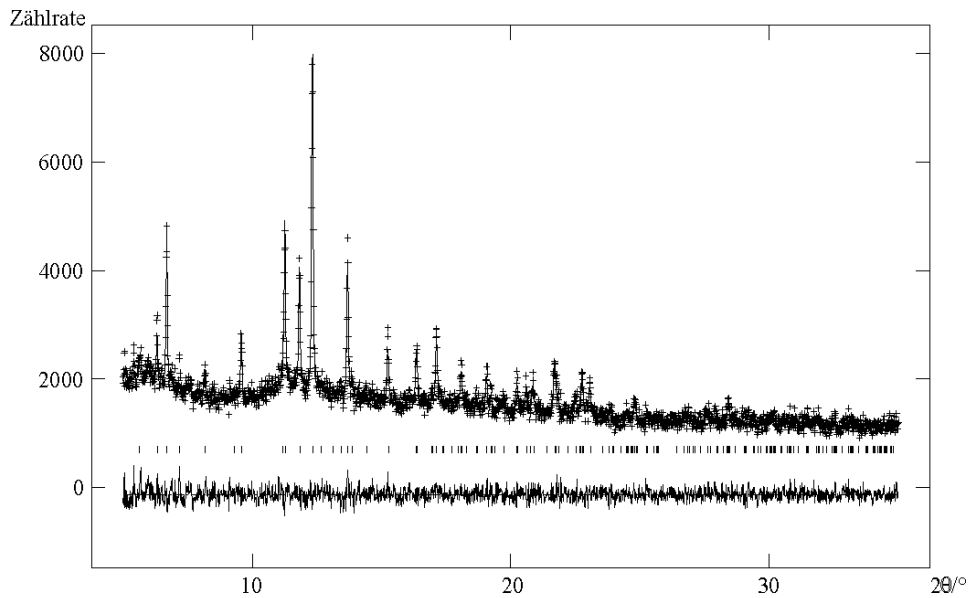


Abbildung 10.14: Rietveld-Verfeinerungen des TL₄(ADC)(Oxa) bei 120°C (Synchrotron, Hasylab, B2); dargestellt sind das gemessene Profil (+), das berechnete Profil (durchgezogener Graph), die Differenz der beiden und die Reflexlagen der Verbindung in der Probe (vertikale Striche).

10.4 TIHBDC

Table 10.14: Atomlagen und äquivalente Temperaturfaktoren $U_{eq} / 10^{-20} m^2$ von TIHBDC.

Atom	Lage	x/a	y/b	z/c	U_{eq}
Tl1	4e	0,5	0,10934(6)	0,75	0,0339(2)
O1	8f	0,5932(2)	0,6306(8)	0,6585(4)	0,0241(8)
O2	8f	0,5599(2)	0,521(1)	0,4664(3)	0,0299(7)
C1	8f	0,6066(2)	0,6082(9)	0,5549(4)	0,0184(9)
C2	8f	0,6806(2)	0,682(1)	0,5245(4)	0,0168(7)
C3	8f	0,6997(2)	0,6044(9)	0,4125(4)	0,0181(9)
H3	8f	0,66634	0,50768	0,35438	
C4	8f	0,7688(2)	0,672(1)	0,3886(4)	0,0180(7)
H4	8f	0,78168	0,62110	0,31414	

Table 10.15: Anisotrope Temperaturfaktoren $U_{ij} / 10^{-20} m^2$ von TIHBDC.

Atom	U_{11}	U_{22}	U_{33}	U_{23}	U_{13}	U_{12}
Tl1	0,051(3)	0,0240(2)	0,0310(2)	0	0,0212(1)	0
O1	0,018(1)	0,039(2)	0,016(2)	-0,001(1)	0,004(1)	-0,003(1)
O2	0,017(1)	0,055(2)	0,018(1)	-0,004(2)	0,002(1)	-0,008(2)
C1	0,016(2)	0,022(2)	0,017(2)	0,000(1)	0,002(2)	-0,002(1)
C2	0,016(1)	0,019(1)	0,015(2)	0,000(1)	-0,002(1)	-0,001(1)
C3	0,018(2)	0,023(2)	0,013(2)	0,000(1)	-0,002(2)	-0,002(1)
C4	0,018(2)	0,024(2)	0,011(2)	-0,001(1)	0,000(1)	-0,001(1)

Tabelle 10.16: Ausgewählte interatomare Abstände und Winkel von TIHBDC

Atom1 – Atom2	Abstand / pm	Atom1 – Atom2 – Atom3	$\varphi / ^\circ$
Tl1 - O1 (2x)	280,6(4)	Tl1 - O1 - O1	100,0(1)
Tl1 - O1 (2x)	291,1(4)	Tl1 - O1 - O1	82,4(1)
Tl1 - O2 (2x)	293,3(4)	Tl1 - O1 - O1	177,6(1)
C1 - O1	123,8(7)	Tl1 - O1 - O2	100,8(1)
C1 - O2	129,7(5)	Tl1 - O1 - O2	114,9(1)
C1 - C2	150,5(6)	C1 - O1 - O2	124,0(4)
C2 - C3	139,6(6)	C1 - O1 - C2	120,6(4)
C3 - H3	93,0(4)	C2 - C3 - C1	121,4(3)
C3 - C4	138,7(6)	C3 - C4 - C2	119,5(4)
C4 - H4	93,0(5)	C4 - C3 - C2	120,6(4)
C4 - C2	140,0(5)		

Tabelle 10.17: Ergebnisse der Rietveld-Verfeinerungen von TIHBDC. Dabei sind die R-Werte wR_p und R_p sowohl für die gesamte Anpassung als auch ohne Untergrund angegeben (alle Daten / ohne Untergrund).

Verbindung	TIHBDC
Instrument	Pulverdiffraktometer an der Beamline B2 des Hasylab (Hamburg), direkter Strahl, ortsempfindlicher Image-Plate-Detektor (OBI)
Verwendete Strahlung	Synchrotron-Strahlung, $\lambda = 74,953$ pm
Raumgruppe, Z	C2/c (Nr. 15), 4
Temperatur	300 K
Anzahl der verfeinerten Parameter	33
Verfeinerter Bereich	$4^\circ \leq 2\theta \leq 40^\circ$
Gitterparameter	a = 1886,0(2) pm b = 380,53(3) pm c = 1142,8(1) pm $\beta = 96,599(7)^\circ$
Volumen der Elementarzelle	$814,8(2) \cdot 10^6 \text{ pm}^3$
wR_p	0,0354 / 0,0834
R_p	0,0268 / 0,0431
Temperatur	270 K
Anzahl der verfeinerten Parameter	33
Verfeinerter Bereich	$4^\circ \leq 2\theta \leq 40^\circ$
Gitterparameter	a = 1886,1(2) pm b = 378,87(3) pm c = 1140,89(9) pm $\beta = 96,752(7)^\circ$
Volumen der Elementarzelle	$809,6(1) \cdot 10^6 \text{ pm}^3$
wR_p	0,0359 / 0,0783
R_p	0,0278 / 0,0433
Temperatur	250°C
Anzahl der verfeinerten Parameter	33
Verfeinerter Bereich	$4^\circ \leq 2\theta \leq 40^\circ$
Gitterparameter	a = 1885,7(2) pm b = 378,15(3) pm

	$c = 1140,2(1) \text{ pm}$
	$\beta = 96,800(7)^\circ$
Volumen der Elementarzelle	$807,3(2) 10^6 \text{ pm}^3$
wR_p	0,0367 / 0,0866
R_p	0,0279 / 0,0451
Temperatur	230 K
Anzahl der verfeinerten Parameter	33
Verfeinerter Bereich	$4^\circ \leq 2\theta \leq 40^\circ$
Gitterparameter	$a = 1885,7(2) \text{ pm}$
	$b = 377,55(3) \text{ pm}$
	$c = 1139,5(1) \text{ pm}$
	$\beta = 96,863(7)^\circ$
Volumen der Elementarzelle	$805,5(2) 10^6 \text{ pm}^3$
wR_p	0,0375 / 0,0911
R_p	0,0283 / 0,0466
Temperatur	210 K
Anzahl der verfeinerten Parameter	33
Verfeinerter Bereich	$4^\circ \leq 2\theta \leq 40^\circ$
Gitterparameter	$a = 1886,2(2) \text{ pm}$
	$b = 377,03(3) \text{ pm}$
	$c = 1139,0(1) \text{ pm}$
	$\beta = 96,895(7)^\circ$
Volumen der Elementarzelle	$804,1(2) 10^6 \text{ pm}^3$
wR_p	0,0378 / 0,0917
R_p	0,0285 / 0,0469
Temperatur	190 K
Anzahl der verfeinerten Parameter	33
Verfeinerter Bereich	$4^\circ \leq 2\theta \leq 40^\circ$
Gitterparameter	$a = 1885,6(2) \text{ pm}$
	$b = 376,54(3) \text{ pm}$
	$c = 1138,4(1) \text{ pm}$
	$\beta = 96,938(7)^\circ$
Volumen der Elementarzelle	$802,3(2) 10^6 \text{ pm}^3$

wR _p	0,0389 / 0,0919
R _p	0,0294 / 0,0483
Temperatur	170 K
Anzahl der verfeinerten Parameter	33
Verfeinerter Bereich	4° ≤ 2θ ≤ 40°
Gitterparameter	a = 1885,3(2) pm b = 376,04(3) pm c = 1137,7(1) pm β = 96,988(7)°
Volumen der Elementarzelle	800,5(2) 10 ⁶ pm ³
wR _p	0,0397 / 0,0943
R _p	0,0300 / 0,0497
Temperatur	150 K
Anzahl der verfeinerten Parameter	33
Verfeinerter Bereich	4° ≤ 2θ ≤ 40°
Gitterparameter	a = 1885,6(2) pm b = 375,64(3) pm c = 1137,3(1) pm β = 97,022(7)°
Volumen der Elementarzelle	799,5(1) 10 ⁶ pm ³
wR _p	0,0386 / 0,0972
R _p	0,0288 / 0,0484
Temperatur	130 K
Anzahl der verfeinerten Parameter	33
Verfeinerter Bereich	4° ≤ 2θ ≤ 40°
Gitterparameter	a = 1884,8(2) pm b = 375,23(3) pm c = 1136,7(1) pm β = 97,075(7)°
Volumen der Elementarzelle	797,7(2) 10 ⁶ pm ³
wR _p	0,0409 / 0,1006
R _p	0,0302 / 0,0525

Temperatur	110 K
Anzahl der verfeinerten Parameter	33
Verfeinerter Bereich	$4^\circ \leq 2\theta \leq 40^\circ$
Gitterparameter	a = 1885,0(2) pm b = 374,95(3) pm c = 1136,2(1) pm $\beta = 97,095(7)^\circ$
Volumen der Elementarzelle	$796,9(1) 10^6 \text{ pm}^3$
wR _p	0,0403 / 0,0986
R _p	0,0303 / 0,0518
Temperatur	90 K
Anzahl der verfeinerten Parameter	33
Verfeinerter Bereich	$4^\circ \leq 2\theta \leq 40^\circ$
Gitterparameter	a = 1884,7(2) pm b = 374,61(3) pm c = 1136,0(1) pm $\beta = 97,121(7)^\circ$
Volumen der Elementarzelle	$795,9(1) 10^6 \text{ pm}^3$
wR _p	0,0405 / 0,0963
R _p	0,0306 / 0,0520
Temperatur	70 K
Anzahl der verfeinerten Parameter	33
Verfeinerter Bereich	$4^\circ \leq 2\theta \leq 40^\circ$
Gitterparameter	a = 1885,0(2) pm b = 374,33(3) pm c = 1135,6(1) pm $\beta = 97,148(7)^\circ$
Volumen der Elementarzelle	$795,0(2) 10^6 \text{ pm}^3$
wR _p	0,0411 / 0,0957
R _p	0,0311 / 0,0526

Temperatur	50 K
Anzahl der verfeinerten Parameter	33
Verfeinerter Bereich	$4^\circ \leq 2\theta \leq 40^\circ$
Gitterparameter	a = 1884,9(2) pm b = 374,18(3) pm c = 1135,4(1) pm $\beta = 97,166(7)^\circ$
Volumen der Elementarzelle	$794,6(2) \cdot 10^6 \text{ pm}^3$
wR _p	0,0409 / 0,0916
R _p	0,0313 / 0,0518

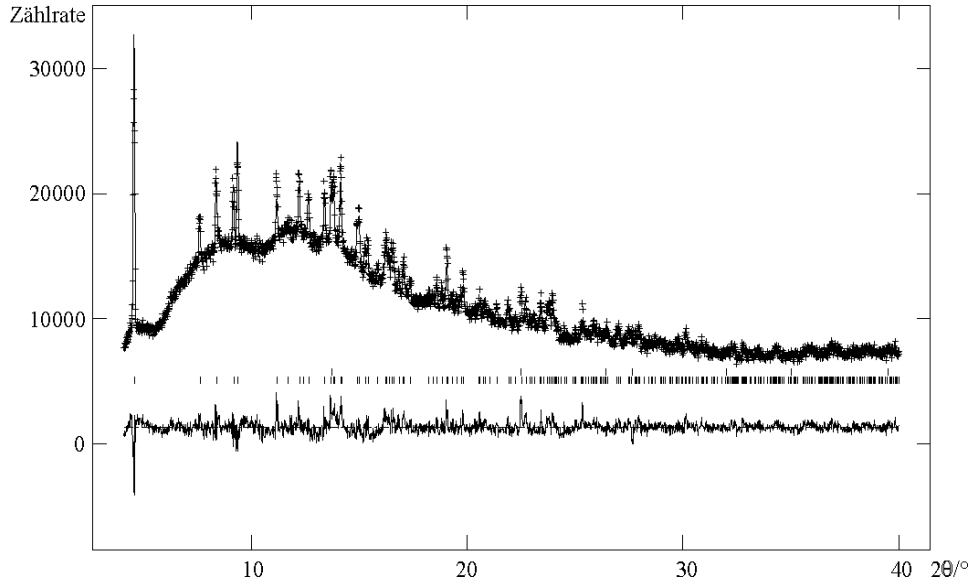


Abbildung 10.15: Rietveld-Verfeinerungen des TIHBDC bei 50 K (Synchrotron, Hasylab, B2); dargestellt sind das gemessene Profil (+), das berechnete Profil (durchgezogener Graph), die Differenz der beiden und die Reflexlagen der Verbindungen in der Probe (vertikale Striche): TIHBDC, Si-Standard (von unten).

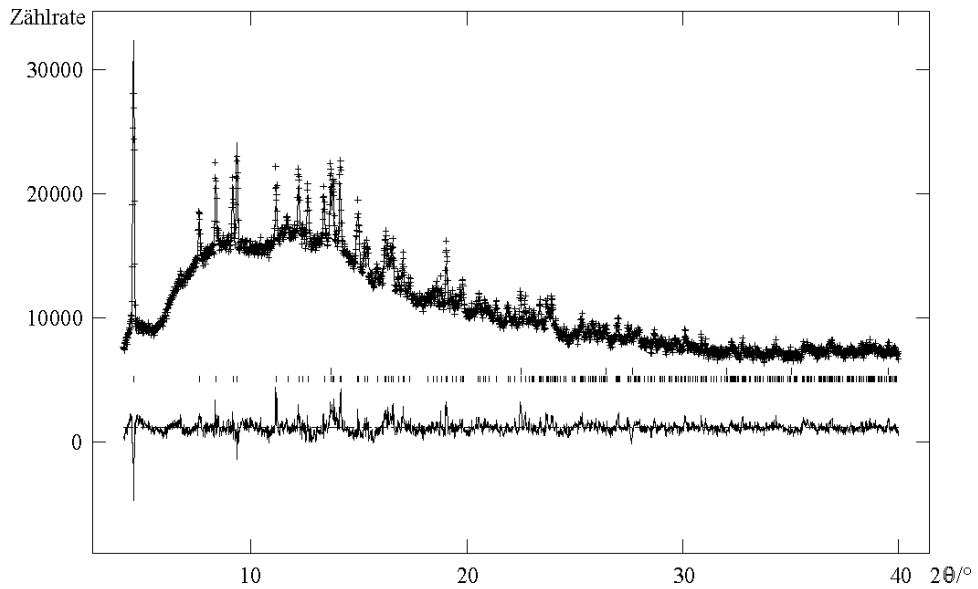


Abbildung 10.16: Rietveld-Verfeinerungen des TIHBDC bei 70 K (Synchrotron, Hasylab, B2); dargestellt sind das gemessene Profil (+), das berechnete Profil (durchgezogener Graph), die Differenz der beiden und die Reflexlagen der Verbindungen in der Probe (vertikale Striche): TIHBDC, Si-Standard (von unten).

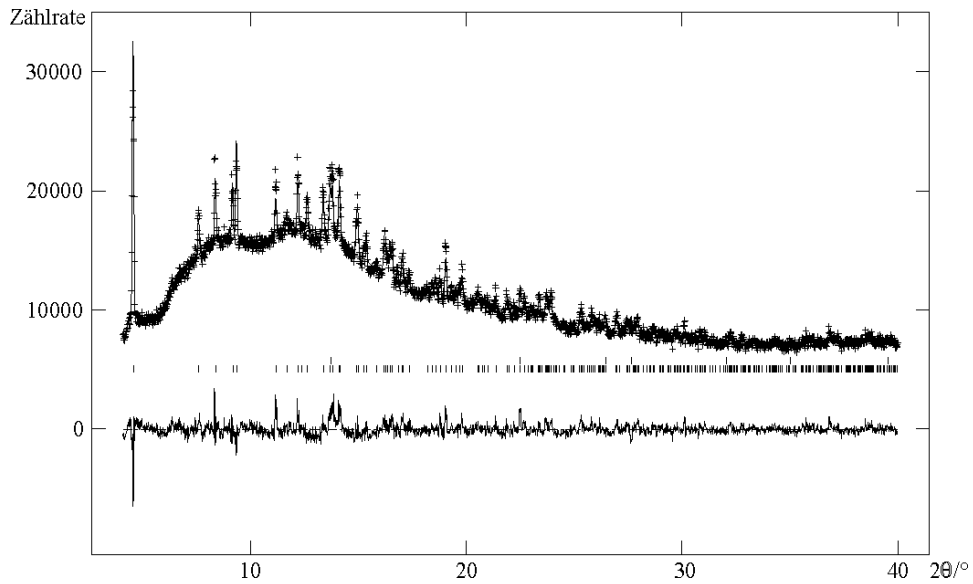


Abbildung 10.17: Rietveld-Verfeinerungen des TIHBDC bei 90 K (Synchrotron, Hasylab, B2); dargestellt sind das gemessene Profil (+), das berechnete Profil (durchgezogener Graph), die Differenz der beiden und die Reflexlagen der Verbindungen in der Probe (vertikale Striche): TIHBDC, Si-Standard (von unten).

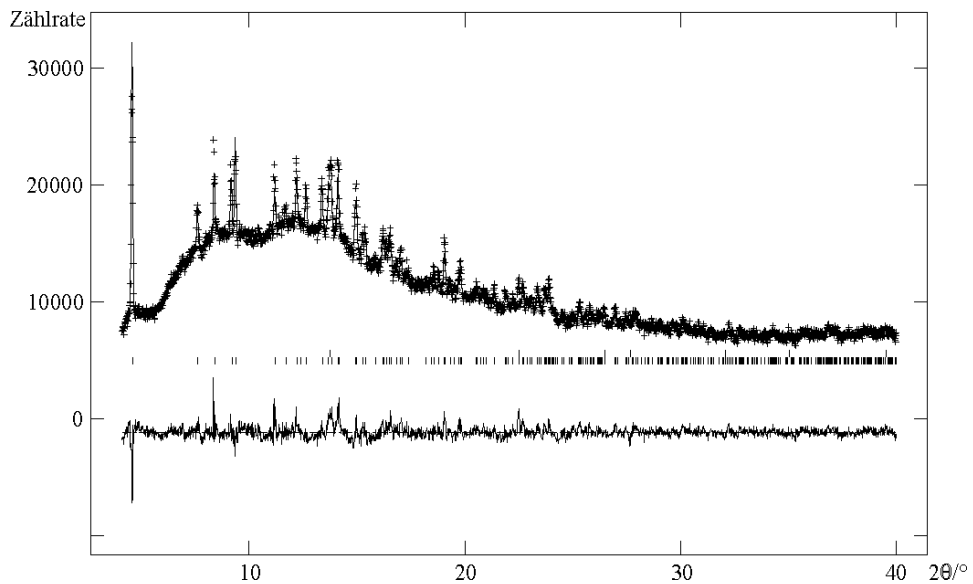


Abbildung 10.18: Rietveld-Verfeinerungen des TIHBDC bei 110 K (Synchrotron, Hasylab, B2); dargestellt sind das gemessene Profil (+), das berechnete Profil (durchgezogener Graph), die Differenz der beiden und die Reflexlagen der Verbindungen in der Probe (vertikale Striche): TIHBDC, Si-Standard (von unten).

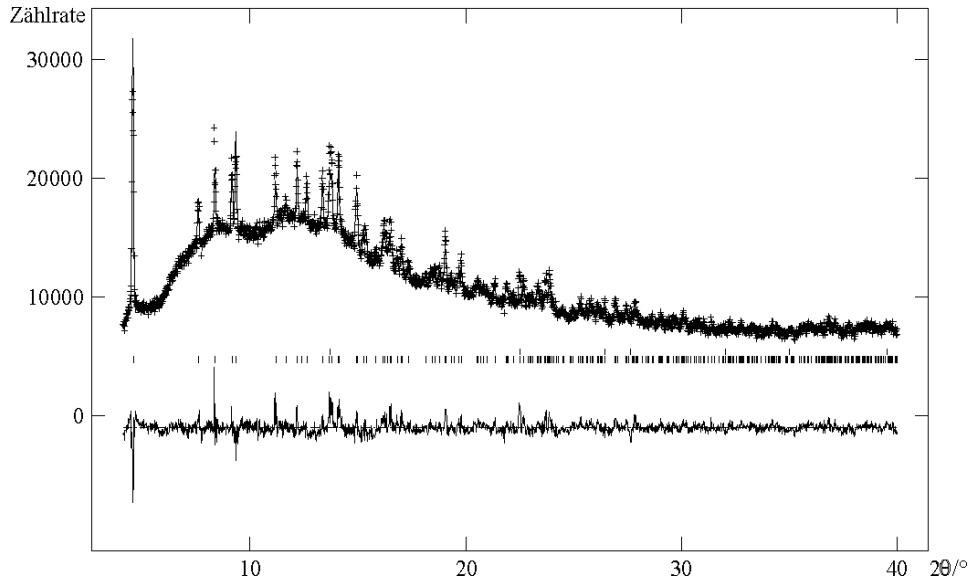


Abbildung 10.19: Rietveld-Verfeinerungen des TIHBDC bei 130 K (Synchrotron, Hasylab, B2); dargestellt sind das gemessene Profil (+), das berechnete Profil (durchgezogener Graph), die Differenz der beiden und die Reflexlagen der Verbindungen in der Probe (vertikale Striche): TIHBDC, Si-Standard (von unten).

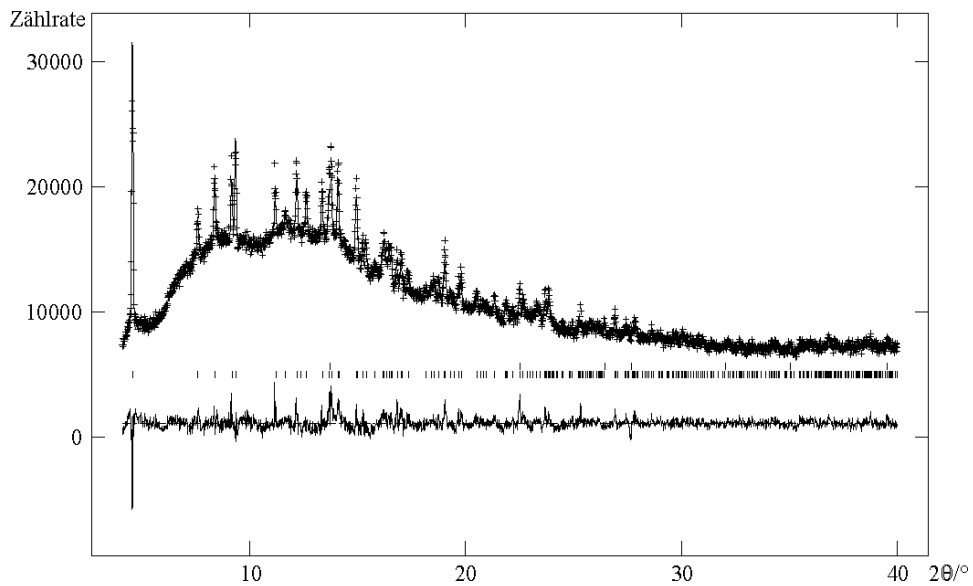


Abbildung 10.20: Rietveld-Verfeinerungen des TIHBDC bei 150 K (Synchrotron, Hasylab, B2); dargestellt sind das gemessene Profil (+), das berechnete Profil (durchgezogener Graph), die Differenz der beiden und die Reflexlagen der Verbindungen in der Probe (vertikale Striche): TIHBDC, Si-Standard (von unten).

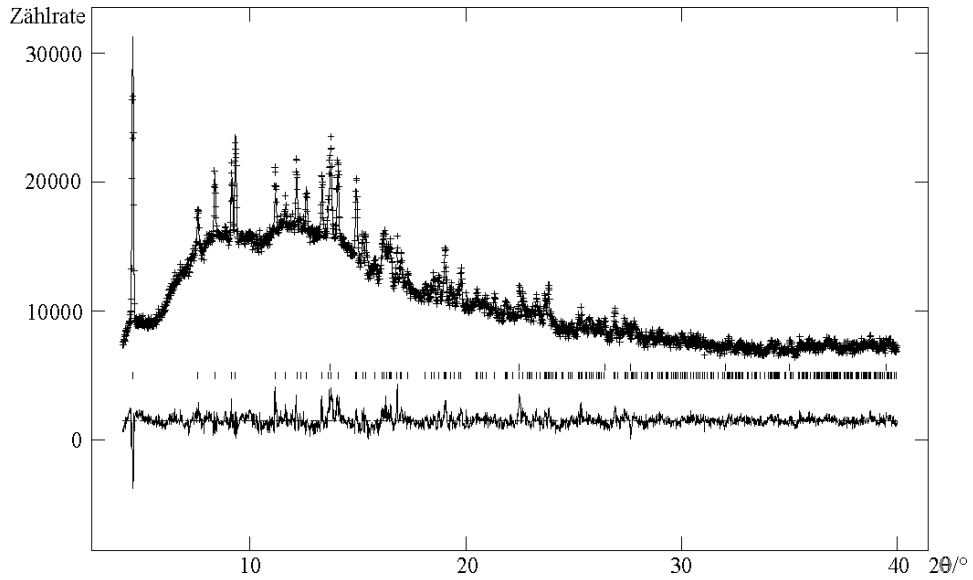


Abbildung 10.21: Rietveld-Verfeinerungen des TIHBDC bei 170 K (Synchrotron, Hasylab, B2); dargestellt sind das gemessene Profil (+), das berechnete Profil (durchgezogener Graph), die Differenz der beiden und die Reflexlagen der Verbindungen in der Probe (vertikale Striche): TIHBDC, Si-Standard (von unten).

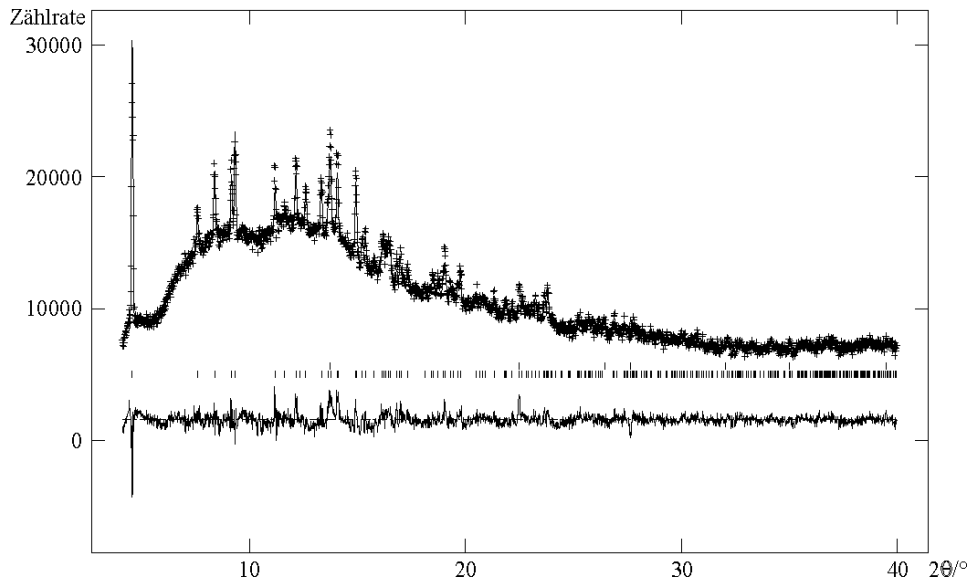


Abbildung 10.22: Rietveld-Verfeinerungen des TIHBDC bei 190 K (Synchrotron, Hasylab, B2); dargestellt sind das gemessene Profil (+), das berechnete Profil (durchgezogener Graph), die Differenz der beiden und die Reflexlagen der Verbindungen in der Probe (vertikale Striche): TIHBDC, Si-Standard (von unten).

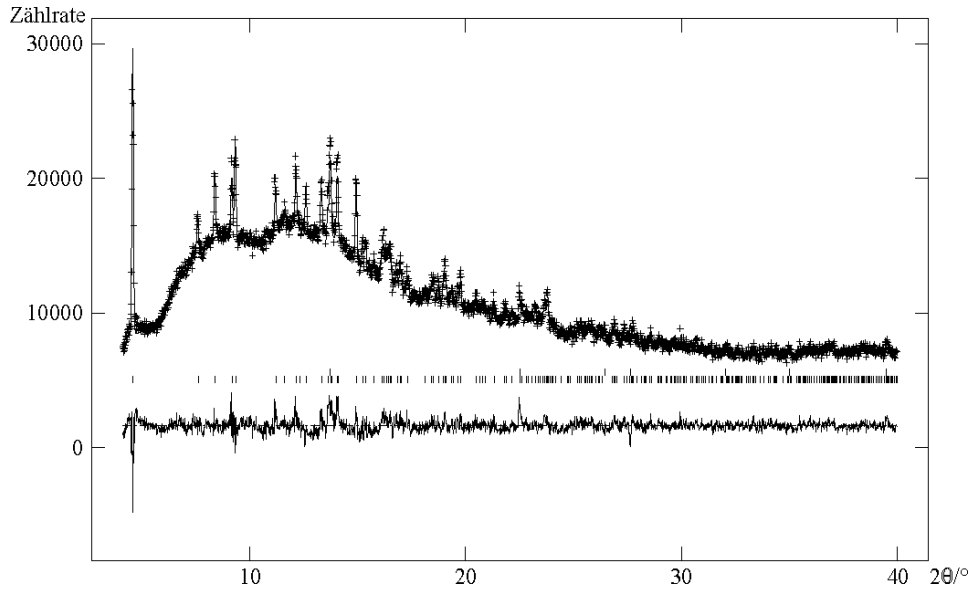


Abbildung 10.23: Rietveld-Verfeinerungen des TIHBDC bei 210 K (Synchrotron, Hasylab, B2); dargestellt sind das gemessene Profil (+), das berechnete Profil (durchgezogener Graph), die Differenz der beiden und die Reflexlagen der Verbindungen in der Probe (vertikale Striche): TIHBDC, Si-Standard (von unten).

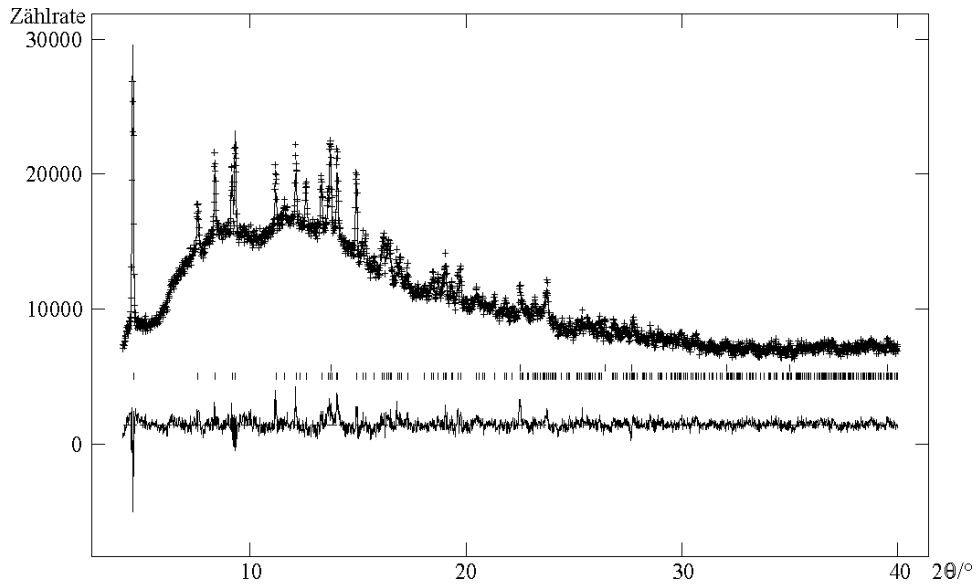


Abbildung 10.24: Rietveld-Verfeinerungen des TIHBDC bei 230 K (Synchrotron, Hasylab, B2); dargestellt sind das gemessene Profil (+), das berechnete Profil (durchgezogener Graph), die Differenz der beiden und die Reflexlagen der Verbindungen in der Probe (vertikale Striche): TIHBDC, Si-Standard (von unten).

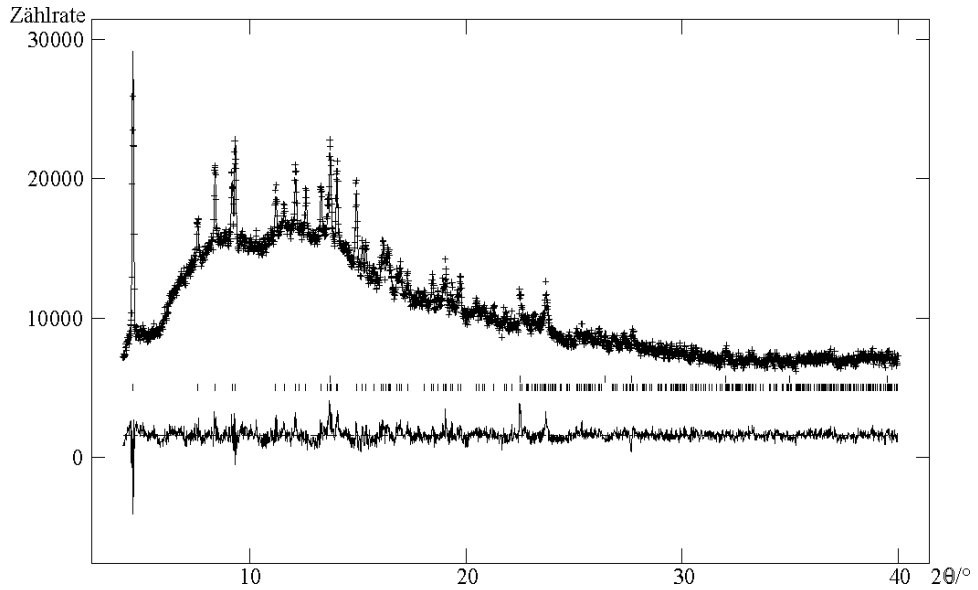


Abbildung 10.25: Rietveld-Verfeinerungen des TIHBDC bei 250 K (Synchrotron, Hasylab, B2); dargestellt sind das gemessene Profil (+), das berechnete Profil (durchgezogener Graph), die Differenz der beiden und die Reflexlagen der Verbindungen in der Probe (vertikale Striche): TIHBDC, Si-Standard (von unten).

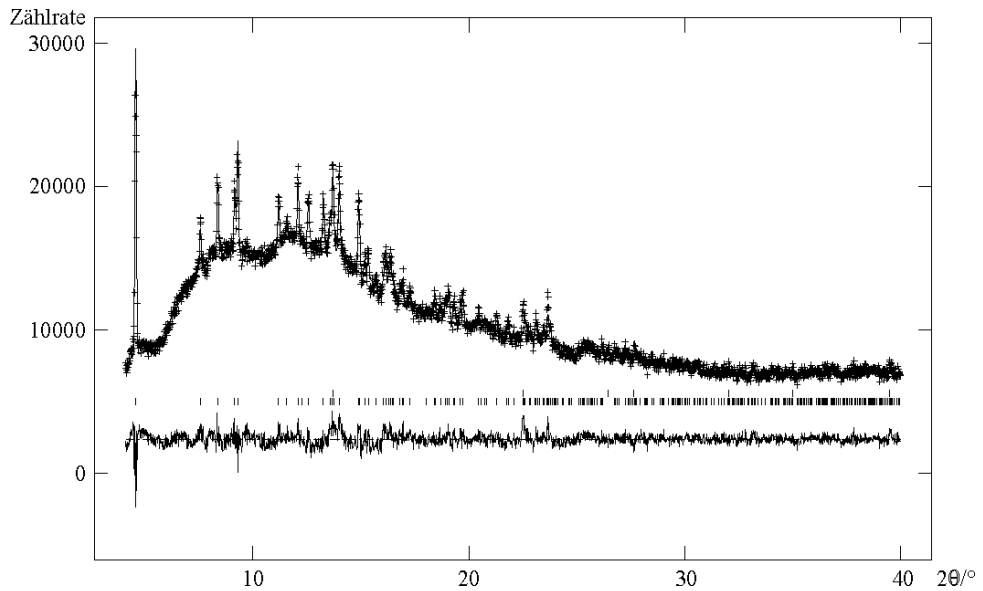


Abbildung 10.26: Rietveld-Verfeinerungen des TIHBDC bei 270 K (Synchrotron, Hasylab, B2); dargestellt sind das gemessene Profil (+), das berechnete Profil (durchgezogener Graph), die Differenz der beiden und die Reflexlagen der Verbindungen in der Probe (vertikale Striche): TIHBDC, Si-Standard (von unten).

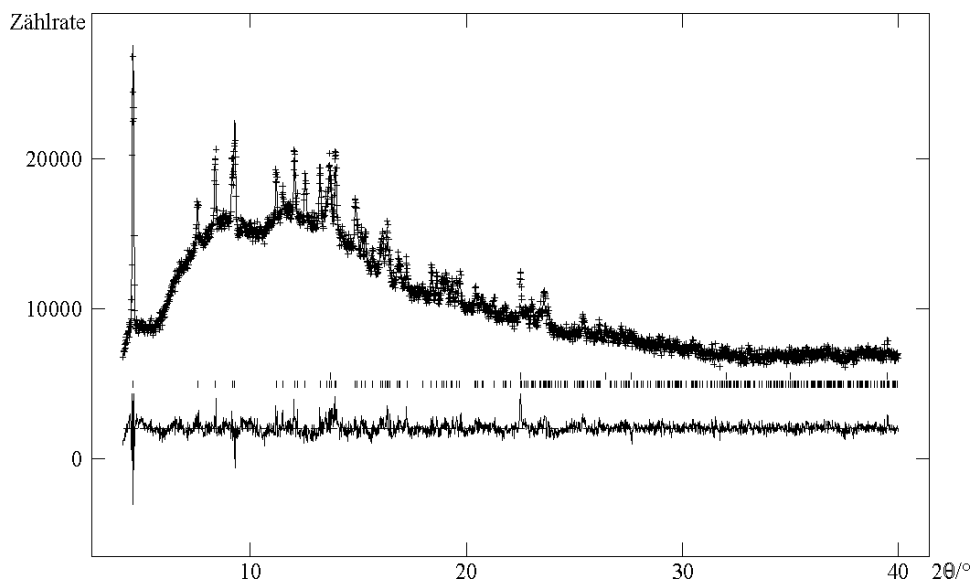


Abbildung 10.27: Rietveld-Verfeinerungen des TIHBDC bei 300 K (Synchrotron, Hasylab, B2); dargestellt sind das gemessene Profil (+), das berechnete Profil (durchgezogener Graph), die Differenz der beiden und die Reflexlagen der Verbindungen in der Probe (vertikale Striche): TIHBDC, Si-Standard (von unten).

10.5 Tl₃BTC

Tabelle 10.18: Atomlagen und isotrope und äquivalente Temperaturfaktoren $U_{eq} / 10^{-20} \text{ m}^2$ von Tl₃BTC.

Atom	Lage	x / a	y / b	z / c	U_{eq}
Tl1	4a	0,0416(2)	0,1020(1)	0,56234(8)	0,0359(3)
Tl2	4a	0,1435(2)	0,4259(1)	0,57577(9)	0,0386(3)
Tl3	4a	0,8585(2)	0,1909(1)	-0,15662(9)	0,0375(3)
O1	4a	0,321(3)	0,102(1)	0,413(2)	0,040(6)
O2	4a	0,180(3)	0,265(2)	0,438(1)	0,032(5)
O3	4a	0,453(3)	0,617(2)	0,249(2)	0,039(6)
O4	4a	0,361(4)	0,576(2)	0,100(2)	0,040(5)
O5	4a	0,774(3)	0,196(2)	0,033(2)	0,035(5)
O6	4a	0,574(3)	0,056(2)	0,076(1)	0,042(6)
C1	4a	0,285(4)	0,202(3)	0,390(2)	0,029(7)
C2	4a	0,377(4)	0,252(2)	0,302(2)	0,019(5)*
C3	4a	0,364(5)	0,375(2)	0,286(2)	0,031(6)
H3	4a	0,30709	0,42336	0,33098	0,019(5)
C4	4a	0,438(4)	0,419(3)	0,202(2)	0,026(6)
C5	4a	0,420(5)	0,551(2)	0,181(2)	0,032(8)
C6	4a	0,532(4)	0,348(2)	0,136(2)	0,029(6)
H6	4a	0,58258	0,37919	0,08020	0,019(5)
C7	4a	0,548(4)	0,233(2)	0,155(2)	0,025(6)
C8	4a	0,641(5)	0,155(2)	0,080(2)	0,032(6)*
C9	4a	0,473(4)	0,186(2)	0,237(2)	0,025(6)*
H9	4a	0,48849	0,10754	0,24829	0,019(5)

* isotroper Temperaturfaktor; diese Temperaturfaktoren konnten nicht anisotrop frei verfeinert werden.

Tabelle 10.19: Anisotrope und isotrope Temperaturfaktoren $U_{ij} / 10^{-20} \text{ m}^2$ von Tl_3BTC .

Atom	U_{11}	U_{22}	U_{33}	U_{23}	U_{13}	U_{12}
Tl1	0,0368(7)	0,0364(6)	0,0345(6)	0,0029(5)	-0,0023(7)	-0,0063(6)
Tl2	0,0431(8)	0,0361(6)	0,0365(6)	-0,0017(5)	0,0008(7)	0,0047(6)
Tl3	0,0372(6)	0,0311(5)	0,0442(7)	0,0007(5)	-0,0051(7)	-0,0051(6)
O1	0,04(1)	0,005(8)	0,07(1)	0,018(8)	0,02(1)	0,005(8)
O2	0,02(1)	0,04(1)	0,04(1)	0,005(9)	0,01(1)	-0,006(9)
O3	0,05(1)	0,02(1)	0,05(1)	-0,014(9)	-0,03(1)	0,009(9)
O4	0,04(1)	0,03(1)	0,05(1)	0,011(9)	-0,01(1)	0,01(1)
O5	0,04(1)	0,03(1)	0,04(1)	-0,012(9)	0,02(1)	-0,006(9)
O6	0,04(2)	0,04(1)	0,04(1)	-0,009(9)	0,02(1)	0,00(1)
C1	0,02(2)	0,05(2)	0,02(1)	0,00(1)	0,01(1)	0,00(1)
C2	0,019(5)					
C3	0,05(2)	0,02(1)	0,02(1)	0,01(1)	0,00(2)	0,01(1)
C4	0,02(1)	0,05(2)	0,01(1)	0,00(1)	-0,01(1)	-0,02(1)
C5	0,05(2)	0,02(1)	0,03(2)	0,01(1)	0,01(1)	-0,00(1)
C6	0,01(1)	0,04(1)	0,04(2)	0,02(1)	0,00(1)	0,01(1)
C7	0,02(1)	0,01(1)	0,05(2)	0,01(1)	0,00(2)	0,01(1)
C8	0,032(6)					
C9	0,025(6)					

Tabelle 10.20: Ausgewählte interatomare Abstände und Winkel von Tl_3BTC .

Atom 1 – Atom 2	Abstand /pm	Atom 1 – Atom 2 – Atom 3	$\varphi / ^\circ$
Tl1 - O1	286(2)	Tl2 - O2 - C1	149(2)
Tl1 - O1	284(2)	O1 - C1 - O2	123(3)
Tl1 - O2	275(2)	O1 - C1 - C2	119(2)
Tl1 - O4	262(2)	O2 - C1 - C2	118(2)
Tl1 - O4	309(2)	C1 - C2 - C3	119(2)
Tl1 - O5	303(2)	C1 - C2 - C9	123(2)
Tl2 - O2	270(2)	C3 - C2 - C9	118(2)
Tl2 - O3	284(2)	C2 - C3 - H3	121(2)
Tl2 - O5	300(2)	C2 - C3 - C4	118(2)
Tl2 - O6	265(2)	H3 - C3 - C4	121(3)
Tl2 - O6	301(2)	C3 - C4 - C5	119(2)
Tl3 - Tl2	360,2(2)	C3 - C4 - C6	122(2)
Tl3 - O2	265(2)	C5 - C4 - C6	119(2)
Tl3 - O3	266(2)	O3 - C5 - O4	128(3)
Tl3 - O4	281(2)	O3 - C5 - C4	117(2)
Tl3 - O5	272(2)	O4 - C5 - C4	115(2)
Tl3 - O6	343(2)	C4 - C6 - H6	121(3)
O1 - C1	123(4)	C4 - C6 - C7	119(3)
O2 - C1	123(4)	H6 - C6 - C7	121(3)
O3 - C5	124(3)	C6 - C7 - C8	118(2)
O4 - C5	125(4)	C6 - C7 - C9	121(2)
O5 - C8	124(4)	C8 - C7 - C9	120(2)
O6 - C8	124(4)	O5 - C8 - O6	127(3)
C1 - C2	151(4)	O5 - C8 - C7	118(3)
C2 - C3	145(3)	O6 - C8 - C7	115(2)
C2 - C9	137(4)	C2 - C9 - C7	122(2)
C3 - H3	93(3)	C2 - C9 - H9	119(3)
C3 - C4	138(4)	C7 - C9 - H9	119(3)
C4 - C5	156(4)		
C4 - C6	140(4)		

C6 - H6	93(3)
C6 - C7	137(4)
C7 - C8	153(4)
C7 - C9	137(4)
C9 - H9	93(3)

10.6 TIH₂BTC

Tabelle 10.21: Atomlagen und äquivalente Temperaturfaktoren $U_{eq}/10^{-20} m^2$ von TIH₂BTC.

Atom	Lage	x / a	y / b	z / c	U_{eq}
TI1 (17,3(6)%)	8e	0,284(3)	0,651(1)	0,0234(2)	0,149(3)
TI2 (35,3(6)%)	8e	0,457(1)	0,6102(2)	0,02550(7)	0,098(1)
O1	8e	0,032(2)	0,4330(3)	0,0842(2)	0,097(2)
O2	8e	0,018(1)	0,5054(3)	0,1756(2)	0,070(1)
O3	8e	0,296(1)	0,3309(2)	0,3718(2)	0,065(1)
C1	8e	0,057(2)	0,4283(4)	0,1396(3)	0,049(1)
C2	8e	0,156(1)	0,3357(3)	0,1749(3)	0,044(1)
C3	8e	0,154(1)	0,3349(3)	0,2393(3)	0,043(1)
H3	8e	0,087(0)	0,39219(0)	0,26089(0)	0,07(2)
C4	4c	0,25	0,25	0,2726(3)	0,042(2)
C5	4c	0,25	0,25	0,3422(4)	0,049(2)
C6	4c	0,25	0,25	0,1418(4)	0,048(2)
H6	4c	0,25	0,25	0,09833(0)	0,07(2)

Tabelle 10.22: Anisotrope Temperaturfaktoren $U_{ij}/10^{-20} m^2$ von TIH₂BTC.

Atom	U_{11}	U_{22}	U_{33}	U_{23}	U_{13}	U_{12}
TI1	0,183(5)	0,202(6)	0,063(2)	-0,013(2)	-0,021(2)	0,016(5)
TI2	0,149(2)	0,093(1)	0,0514(6)	0,0077(5)	-0,0141(8)	-0,0307(9)
O1	0,189(6)	0,044(2)	0,057(3)	0,002(2)	-0,024(3)	0,024(3)
O2	0,117(4)	0,037(2)	0,055(2)	-0,002(2)	0,001(3)	0,025(2)
O3	0,108(3)	0,027(2)	0,061(2)	-0,004(2)	0,001(2)	-0,014(2)
C1	0,064(4)	0,031(2)	0,052(3)	-0,001(2)	-0,002(3)	0,006(2)
C2	0,044(3)	0,027(2)	0,059(3)	0,001(2)	-0,006(2)	0,004(2)
C3	0,043(3)	0,031(2)	0,056(3)	-0,001(2)	-0,001(2)	0,002(2)
C4	0,046(4)	0,033(3)	0,047(4)	0	0	-0,002(3)
C5	0,065(5)	0,030(3)	0,052(4)	0	0	-0,006(3)
C6	0,056(5)	0,034(3)	0,054(4)	0	0	0,006(3)

Tabelle 10.23: Ausgewählte interatomare Abstände und Winkel von TlH_2BTC .

Atom 1 – Atom 2	Abstand / pm	Atom 1 – Atom 2 – Atom 3	$\varphi / ^\circ$
Tl1 - O1	280,4(9)	O1 - C1 - O2	122,7(5)
Tl1 - O3	285,7(8)	O1 - C1 - C2	124,3(5)
Tl1 - O3	291,0(8)	O2 - C1 - C2	112,9(4)
Tl1 - O1	355(1)	C1 - C2 - C3	120,6(5)
Tl2 - O3	263,3(5)	C1 - C2 - C6	119,2(4)
Tl2 - O1	298,9(6)	C3 - C2 - C6	120,2(4)
Tl2 - O1	303,5(7)	C2 - C3 - H3	119,4(5)
Tl2 - O1	309,6(6)	C2 - C3 - C4	121,2(4)
Tl2 - O3	333,1(6)	H3 - C3 - C4	119,4(4)
Tl1 - Tl2*	83(1)	C3 - C4 - C5	120,8(2)
Tl1 - Tl1	359(1)	O3 - C5 - C4	119,9(2)
O1 - C1	119,1(8)	C2 - C6 - H6	120,5(2)
O2 - C1	129,9(7)		
O3 - C5	126,9(5)		
C1 - C2	149,8(7)		
C2 - C3	137,8(8)		
C2 - C6	139,4(6)		
C3 - H3	93,0(5)		
C3 - C4	138,8(6)		
C4 - C5	149(1)		
C6 - H6	93,0(8)		

*: Abstand der Split-Lage der Thalliumatome

10.7 $\text{Tl}_2\text{ZnADC}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$

Tabelle 10.24: Atomlagen und äquivalente Temperaturfaktoren $U_{eq} / 10^{-20} \text{ m}^2$ von $\text{Tl}_2\text{ZnADC}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$.

Atom	Lage	x / a	y / b	z / c	U_{eq}
Tl1	2i	0,4845(2)	0,2168(2)	0,4395(2)	0,0419(5)
Zn1	1a	0	0	0	0,029(2)
O1	2i	0,091(3)	0,206(3)	0,321(3)	0,034(8)
O2	2i	-0,215(2)	0,035(2)	0,378(3)	0,035(7)
O3	2i	0,202(3)	0,884(3)	1,067(3)	0,05(1)
O4	2i	0,329(3)	0,690(2)	1,140(2)	0,036(7)
O5	2i	0,274(2)	0,259(2)	0,014(2)	0,023(7)
C1	2i	-0,031(3)	0,185(3)	0,429(4)	0,030(9)
C2	2i	0,057(3)	0,374(3)	0,631(4)	0,03(1)
C3	2i	0,140(3)	0,538(3)	0,806(3)	0,03(1)
C4	2i	0,227(4)	0,713(3)	1,019(4)	0,03(1)

Tabelle 10.25: Anisotrope Temperaturfaktoren $U_{ij} / 10^{-20} \text{ m}^2$ von $\text{Tl}_2\text{ZnADC}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$.

Atom	U_{11}	U_{22}	U_{33}	U_{23}	U_{13}	U_{12}
Tl1	0,0406(6)	0,0419(6)	0,0344(7)	0,0111(4)	0,0103(4)	0,0209(4)
Zn1	0,032(2)	0,026(1)	0,016(2)	0,002(1)	0,005(1)	0,013(1)
O1	0,041(9)	0,042(8)	0,020(9)	0,008(7)	0,018(7)	0,027(7)
O2	0,028(8)	0,024(6)	0,030(9)	0,004(6)	0,009(7)	0,004(6)
O3	0,08(1)	0,027(7)	0,03(1)	0,008(7)	-0,003(9)	0,027(8)
O4	0,048(9)	0,026(7)	0,018(9)	0,000(6)	-0,004(7)	0,018(7)
O5	0,024(7)	0,016(6)	0,032(9)	0,009(5)	0,022(6)	0,013(5)
C1	0,019(9)	0,022(9)	0,02(1)	-0,002(8)	-0,002(8)	0,004(8)
C2	0,016(9)	0,022(8)	0,04(1)	0,008(8)	0,013(9)	0,011(7)
C3	0,03(1)	0,03(1)	0,01(1)	0,006(8)	0,004(8)	0,017(9)
C4	0,03(1)	0,026(9)	0,02(1)	-0,005(8)	0,007(9)	0,020(9)

Tabelle 10.26: Ausgewählte interatomare Abstände und Winkel von $Tl_2ZnADC_2 \cdot 2H_2O$.

Atom 1 – Atom 2	Abstand /pm	Atom 1 – Atom 2 – Atom 3	$\varphi / ^\circ$
Zn1 - Tl1	384,4(3)	O1 - Zn1 - O5	86(7)
Zn1 - O1 (2 x)	212(2)	Zn1 - O1 - C1	126(2)
Zn1 - O3 (2 x)	211(3)	O1 - C1 - O2	128(2)
Zn1 - O5 (2 x)	204(1)	O1 - C1 - C2	115(2)
Tl1 - Tl1	373,9(2)	O2 - C1 - C2	117(2)
Tl1 - Tl1	380,7(2)	C1 - C2 - C3	178(3)
Tl1 - O3	270(2)	C2 - C3 - C4	174(2)
Tl1 - O1	288(2)	O3 - C4 - O4	124(3)
Tl1 - O2	292(2)	O3 - C4 - C3	118(2)
Tl1 - O2	300(2)	O4 - C4 - C3	118(2)
Tl1 - O4	300(3)		
Tl1 - O4	321(1)		
O1 - C1	126(3)		
O2 - C1	121(2)		
O3 - C4	127(4)		
O4 - C4	122(4)		
C1 - C2	143(3)		
C2 - C3	124(3)		
C3 - C4	145(3)		

10.8 [InOxa(H₂O)₃]NO₃ · H₂O

Tabelle 10.27: Atomlagen und äquivalente Temperaturfaktoren $U_{eq} / 10^{-20} \text{ m}^2$ von [InOxa(H₂O)₃]NO₃·H₂O.

Atom	Lage	x / a	y / b	z / c	U _{eq}
In1	4e	0,23402(3)	-0,63887(4)	-0,02302(3)	0,0129(2)
O1	4e	0,0345(4)	-0,7472(5)	-0,0285(3)	0,0187(7)
O2	4e	-0,1366(4)	-0,6443(5)	-0,0040(3)	0,0202(8)
O3	4e	0,4072(4)	-0,3923(5)	0,0480(3)	0,0218(8)
O4	4e	0,6202(4)	-0,2981(6)	0,0732(3)	0,0202(8)
O5	4e	0,3428(4)	-0,7366(6)	0,1321(3)	0,0217(8)
O6	4e	0,2166(4)	-0,9787(5)	-0,0520(4)	0,0291(9)
O7	4e	0,0850(4)	-0,5616(8)	-0,1791(3)	0,036(1)
O8	4e	0,4040(4)	-0,0653(8)	-0,2374(4)	0,042(1)
O9	4e	0,1903(4)	0,0153(6)	-0,2730(3)	0,0303(9)
O10	4e	0,3406(5)	-0,1717(6)	-0,1403(4)	0,036(1)
O11	4e	-0,1595(5)	-0,0146(7)	0,1946(4)	0,041(1)
C1	4e	-0,0299(5)	-0,6129(7)	-0,0095(4)	0,0141(9)
C2	4e	0,5076(5)	-0,4111(7)	0,0341(4)	0,0148(9)
N1	4e	0,3104(5)	-0,0750(7)	-0,2160(4)	0,0231(9)

Tabelle 10.28: Anisotrope Temperaturfaktoren $U_{ij} / 10^{-20} \text{ m}^2$ von $[\text{InOxa}(\text{H}_2\text{O})_3]\text{NO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$.

Atom	U_{11}	U_{22}	U_{33}	U_{23}	U_{13}	U_{12}
In1	0,0135(2)	0,0108(2)	0,0190(2)	-0,0001(1)	0,0120(2)	-0,0002(1)
O1	0,017(2)	0,013(2)	0,032(2)	-0,003(1)	0,017(2)	0,000(1)
O2	0,018(2)	0,012(1)	0,039(2)	-0,002(1)	0,021(2)	-0,001(1)
O3	0,024(2)	0,018(2)	0,034(2)	-0,006(1)	0,023(2)	-0,003(1)
O4	0,018(2)	0,020(2)	0,028(2)	-0,007(2)	0,017(2)	-0,006(1)
O5	0,021(2)	0,024(2)	0,021(2)	0,003(1)	0,013(2)	0,001(1)
O6	0,050(2)	0,008(2)	0,055(3)	-0,002(2)	0,044(2)	-0,003(2)
O7	0,022(2)	0,065(3)	0,018(2)	0,012(2)	0,010(2)	0,013(2)
O8	0,031(2)	0,065(3)	0,038(3)	0,027(2)	0,025(2)	0,023(2)
O9	0,022(2)	0,036(2)	0,033(2)	0,005(2)	0,016(2)	0,006(2)
O10	0,057(3)	0,029(2)	0,034(3)	0,011(2)	0,034(2)	0,013(2)
O11	0,056(3)	0,040(2)	0,038(3)	-0,013(2)	0,033(2)	-0,019(2)
C1	0,016(2)	0,014(2)	0,015(2)	0,002(2)	0,011(2)	0,001(2)
C2	0,017(2)	0,012(2)	0,020(2)	-0,001(2)	0,014(2)	-0,001(2)
N1	0,029(2)	0,021(2)	0,025(2)	0,001(2)	0,018(2)	0,002(2)

Tabelle 10.29: Ausgewählte interatomare Abstände und Winkel von $[\text{InOxa}(\text{H}_2\text{O})_3]\text{NO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$.

Atom 1 – Atom 2	Abstand /pm	Atom 1 – Atom 2 – Atom 3	$\varphi / ^\circ$
In1 - O1	226,3(5)	O1 – In1 – O2	71,9(2)
In1 – O2	226,3(3)	O3 – In1 – O4	73,9(2)
In1 - O3	222,1(3)	O1 - In1 - O3	140,3(2)
In1 - O5	215,6(4)	O1 - In1 - O5	81,1(2)
In1 - O6	219,5(3)	O1 - In1 - O6	74,1(2)
In1 - O7	213,4(4)	O1 - In1 - O7	86,7(2)
O1 - C1	125,6(7)	O3 - In1 - O5	81,9(2)
O2 - C1	124,8(8)	O3 - In1 - O6	138,6(1)
O3 - C2	125,7(9)	O3 - In1 - O7	107,7(2)
O4 - C2	125,2(6)	O5 - In1 - O6	83,5(2)
O8 - N1	126,4(9)	O5 - In1 - O7	167,9(2)
O9 - N1	124,4(5)	O6 - In1 - O7	93,5(2)
O10 - N1	122,9(8)	In1 - O1 - C1	117,3(4)
C1 - C1	153,6(6)	In1 - O3 - C2	115,5(4)
C2 - C2	151,6(8)	O1 - C1 - O2	126,8(6)
O7 – O11	261,1(9)	O3 - C2 - O4	125,6(6)
O5 – O8	262,4(5)	O8 - N1 - O9	118,2(6)
O5 – O8	263,5(7)	O8 - N1 - O10	119,5(6)
O7 – O9	272,3(7)	O9 - N1 - O10	122,4(5)
O6 – O10	276,2(9)		

10.9 [InADC(H₂O)₄]NO₃

Tabelle 10.30: Atomlagen und äquivalente Temperaturfaktoren $U_{eq} / 10^{-20} \text{ m}^2$ von [InADC(H₂O)₄]NO₃.

Atom	Lage	x / a	y / b	z / c	U _{eq}
In1	4e	0,62683(6)	0,25491(3)	0,38553(2)	0,0201(1)
O1	4e	0,3496(7)	0,2077(3)	0,2891(2)	0,024(1)
O2	4e	0,5627(8)	0,0686(3)	0,2368(2)	0,037(1)
O3	4e	0,9164(7)	0,2923(3)	0,4807(2)	0,026(1)
O4	4e	0,6918(9)	0,4263(4)	0,5298(3)	0,054(2)
O5	4e	0,4313(8)	0,4100(3)	0,3719(2)	0,027(1)
O6	4e	0,3794(8)	0,2031(3)	0,4723(2)	0,032(1)
O7	4e	0,7850(9)	0,0921(3)	0,3895(3)	0,048(2)
O8	4e	0,8851(8)	0,3032(4)	0,3018(2)	0,041(1)
O9	4e	1,104(1)	-0,0555(4)	0,3159(3)	0,053(2)
O10	4e	1,178(1)	-0,0496(5)	0,4438(3)	0,081(3)
O11	4e	1,402(1)	-0,1549(5)	0,3762(3)	0,067(2)
N1	4e	1,231(1)	-0,0868(4)	0,3792(3)	0,041(2)
C1	4e	0,387(1)	0,1355(5)	0,2351(3)	0,023(1)
C2	4e	0,197(1)	0,1365(4)	0,165(3)	0,026(2)
C3	4e	0,870(1)	0,3647(4)	0,5349(3)	0,026(2)
C4	4e	1,054(1)	0,3644(4)	0,6057(3)	0,025(2)

Tabelle 10.31: Anisotrope Temperaturfaktoren $U_{ij} / 10^{-20} \text{ m}^2$ von $[\text{InADC}(\text{H}_2\text{O})_4]\text{NO}_3$.

Atom	U_{11}	U_{22}	U_{33}	U_{23}	U_{13}	U_{12}
In1	0,0160(2)	0,0282(2)	0,0150(2)	-0,0012(1)	-0,0048(1)	0,0032(1)
O1	0,020(2)	0,035(2)	0,016(2)	-0,007(1)	-0,011(1)	0,002(1)
O2	0,036(3)	0,046(2)	0,027(2)	-0,013(2)	-0,014(2)	0,017(2)
O3	0,019(2)	0,039(2)	0,018(2)	-0,012(1)	-0,007(1)	0,006(1)
O4	0,058(3)	0,065(3)	0,034(2)	-0,022(2)	-0,022(2)	0,042(2)
O5	0,041(2)	0,021(2)	0,019(2)	-0,001(1)	-0,003(2)	0,005(1)
O6	0,023(2)	0,046(2)	0,028(2)	0,011(2)	0,004(2)	0,006(2)
O7	0,057(3)	0,042(2)	0,043(2)	-0,014(2)	-0,011(2)	0,028(2)
O8	0,028(3)	0,067(3)	0,028(2)	0,012(2)	0,009(2)	0,002(2)
O9	0,068(4)	0,057(3)	0,031(2)	0,003(2)	-0,012(2)	0,023(2)
O10	0,135(6)	0,087(4)	0,022(2)	-0,009(2)	0,003(3)	0,033(4)
O11	0,065(4)	0,071(3)	0,063(4)	0,001(3)	-0,004(3)	0,036(3)
N1	0,058(4)	0,033(2)	0,031(3)	0,002(2)	-0,004(2)	0,012(2)
C1	0,026(3)	0,028(2)	0,013(2)	-0,004(2)	-0,008(2)	0,001(2)
C2	0,029(3)	0,030(2)	0,018(2)	-0,004(2)	-0,007(2)	0,001(2)
C3	0,027(3)	0,031(2)	0,017(2)	-0,003(2)	-0,009(2)	0,004(2)
C4	0,029(3)	0,029(2)	0,014(2)	-0,005(2)	-0,006(2)	0,001(2)

Tabelle 10.32: Ausgewählte interatomare Abstände und Winkel von $[\text{InADC}(\text{H}_2\text{O})_4]\text{NO}_3$

Atom 1 – Atom 2	Abstand /pm	Atom 1 – Atom 2 – Atom 3	$\varphi / ^\circ$
In1 - O1	215,5(3)	O5 - In1 - O6	90,3(1)
In1 - O3	215,3(3)	O5 - In1 - O1	82,1(1)
In1 - O5	213,5(3)	O5 - In1 - O3	101,5(1)
In1 - O6	214,9(4)	O5 - In1 - O8	91,5(2)
In1 - O8	213,9(4)	O5 - In1 - O7	173,0(2)
In1 - O7	212,9(4)	O6 - In1 - O1	91,1(1)
O2 - C1	122,8(7)	O6 - In1 - O3	89,5(1)
O1 - C1	128,7(6)	O6 - In1 - O8	177,8(2)
O3 - C3	130,2(6)	O6 - In1 - O7	88,7(2)
O4 - C3	119,8(7)	O1 - In1 - O3	176,4(1)
C2 - C1	147,3(7)	O1 - In1 - O8	90,4(1)
C4 - C3	146,2(7)	O1 - In1 - O7	91,0(2)
C2 - C4	119,2(7)	O3 - In1 - O8	88,8(1)
N1 - O9	126,0(7)	O3 - In1 - O7	85,4(2)
N1 - O10	123,4(7)	O8 - In1 - O7	89,7(2)
N1 - O11	122,7(8)	In1 - O1 - C1	124,6(3)
O8 – O9	261,6(6)	In1 - O3 - C3	119,5(3)
O5 – O2	264,6(5)	O9 - N1 - O10	119,2(5)
O6 – O3	269,3(6)	O9 - N1 - O11	112,0(5)
O5 – O4	269,3(6)	O10 - N1 - O11	120,8(6)
O7 – O2	273,4(6)	O2 - C1 - O1	126,6(5)
O8 – O1	274,2(6)	O2 - C1 - C2	118,6(5)
O6 – O11	275,5(7)	O1 - C1 - C2	114,8(4)
O7 – O10	277,5(8)	O3 – C3 - O4	124,4(5)
		O3 - C3 - C4	114,4(4)
		O4 - C3 - C4	121,2(5)

10.10 Ga₃(H_{3/4}BTC)₄

Tabelle 10.33: Atomlagen und äquivalente Temperaturfaktoren $U_{eq} / 10^{-20} \text{ m}^2$ von $Ga_3(H_{3/4}BTC)_4$.

Atom	Lage	x / a	y / b	z / c	U_{eq}
Ga1	12a	0,5	-0,25	0,375	0,0442(2)
O1	48e	0,4265(1)	-0,2803(1)	0,3299(1)	0,0556(6)
O2	48e	0,4349(2)	-0,1906(1)	0,2642(1)	0,0820(9)
C1	48e	0,4069(2)	-0,2428(2)	0,2798(2)	0,0617(8)
C2	48e	0,3470(2)	-0,2680(1)	0,2438(2)	0,0574(8)
C3	48e	0,3122(2)	-0,3247(2)	0,2664(2)	0,0592(9)
H3	48e	0,3266(1)	-0,3472(7)	0,3043(0)	0,039(8)

Tabelle 10.34: Anisotrope Temperaturfaktoren $U_{ij} / 10^{-20} \text{ m}^2$ von $Ga_3(H_{3/4}BTC)_4$.

Atom	U_{11}	U_{22}	U_{33}	U_{23}	U_{13}	U_{12}
Ga1	0,0465(2)	0,0465(2)	0,0397(3)	0	0	0
O1	0,063(1)	0,053(1)	0,050(1)	0,009(1)	-0,003(1)	-0,001(1)
O2	0,089(2)	0,071(2)	0,087(2)	0,026(1)	-0,030(1)	-0,038(1)
C1	0,061(2)	0,061(2)	0,063(2)	0,010(2)	-0,009(1)	-0,012(2)
C2	0,060(2)	0,053(2)	0,059(2)	0,011(1)	-0,019(1)	-0,013(1)
C3	0,056(2)	0,063(2)	0,059(2)	0,010(1)	-0,012(1)	-0,014(1)

Tabelle 10.35: Ausgewählte interatomare Abstände und Winkel von $Ga_3(H_{3/4}BTC)_4$.

Atom 1 – Atom 2	Abstand /pm	Atom 1 – Atom 2 – Atom 3	$\varphi / ^\circ$
Ga1 - O1 (4 x)	183,2(2)	Ga1 - O1 - C1	115,4(2)
Ga1 - O2 (4 x)	284,1(3)	O1 - C1 - O2	123,0(3)
O1 - C1	131,5(4)	O1 - C1 - C2	114,8(3)
O2 - C1	123,0(5)	O2 - C1 - C2	122,2(3)
C1 - C2	148,9(5)	C1 - C2 - C3	121,1(3)
C2 - C3	141,1(4)	C2 - C3 - H3	120,0(3)
C3 - H3	93,0(3)		

Tabelle 10.36: Ergebnisse der Rietveld-Verfeinerungen von $\text{Ga}_3(\text{H}_{3/4}\text{BTC})_4$. Dabei sind die R -Werte wR_p und R_p sowohl für die gesamte Anpassung als auch ohne Untergrund angegeben (alle Daten / ohne Untergrund).

Verbindung	$\text{Ga}_3(\text{H}_{3/4}\text{BTC})_4$
Instrument	Pulverdiffraktometer an der Beamline B2 des Hasylab (Hamburg), direkter Strahl, ortsempfindlicher Image-Plate-Detektor (OBI)
Verwendete Strahlung	Synchrotron-Strahlung; $\lambda = 49,901$ pm
Raumgruppe, Z	$I\bar{4}3d$ (Nr.), 4
Temperatur	25°C
Anzahl der verfeinerten Parameter	27
Verfeinerter Bereich	$3,8^\circ \leq 2\theta \leq 25^\circ$
Gitterparameter:	$a = 2007,3(1)$ pm
Volumen der Elementarzelle	$8088(2) 10^6$ pm ³
Zahl der berücksichtigten Reflexe des Produktes $\text{Ga}_3\text{BTC}_3\text{H}_3\text{BTC}$	262
wR_p	0,0729 / 0,0951
R_p	0,0553 / 0,0690
R_{Bragg}	0,1506
Temperatur	45°C
Anzahl der verfeinerten Parameter	27
Verfeinerter Bereich	$3,8^\circ \leq 2\theta \leq 25^\circ$
Gitterparameter:	$a = 2008,3(1)$ pm
Volumen der Elementarzelle	$8099(2) 10^6$ pm ³
Zahl der berücksichtigten Reflexe des Produktes $\text{Ga}_3\text{BTC}_3\text{H}_3\text{BTC}$	262
wR_p	0,0705 / 0,0866
R_p	0,0536 / 0,0645
R_{Bragg}	0,1212
Temperatur	65°C
Anzahl der verfeinerten Parameter	27
Verfeinerter Bereich	$3,8^\circ \leq 2\theta \leq 25^\circ$
Gitterparameter:	$a = 2009,4(1)$ pm
Volumen der Elementarzelle	$8114(2) 10^6$ pm ³
Zahl der berücksichtigten Reflexe des	262

 Produktes Ga₃BTC₃H₃BTC

wR _p	0,0722 / 0,0902
R _p	0,0548 / 0,0654
R _{Bragg}	0,1240

Temperatur **85°C**

Anzahl der verfeinerten Parameter	27
Verfeinerter Bereich	3,8° ≤ 2θ ≤ 25°
Gitterparameter:	a = 2009,0(1) pm
Volumen der Elementarzelle	8108(1) 10 ⁶ pm ³
Zahl der berücksichtigten Reflexe des Produktes Ga ₃ BTC ₃ H ₃ BTC	262
wR _p	0,0731 / 0,0950
R _p	0,0550 / 0,0675
R _{Bragg}	0,1206

Temperatur **105°C**

Anzahl der verfeinerten Parameter	27
Verfeinerter Bereich	3,8° ≤ 2θ ≤ 25°
Gitterparameter:	a = 2009,3(1) pm
Volumen der Elementarzelle	8113(1) 10 ⁶ pm ³
Zahl der berücksichtigten Reflexe des Produktes Ga ₃ BTC ₃ H ₃ BTC	262
wR _p	0,0744 / 0,0966
R _p	0,0557 / 0,0686
R _{Bragg}	0,1581

Temperatur **125°C**

Anzahl der verfeinerten Parameter	27
Verfeinerter Bereich	3,8° ≤ 2θ ≤ 25°
Gitterparameter:	a = 2008,8(1) pm
Volumen der Elementarzelle	8106(1) 10 ⁶ pm ³
Zahl der berücksichtigten Reflexe des Produktes Ga ₃ BTC ₃ H ₃ BTC	262
wR _p	0,0744 / 0,0945
R _p	0,0565 / 0,0681
R _{Bragg}	0,2084

Temperatur	145°C
Anzahl der verfeinerten Parameter	27
Verfeinerter Bereich	$3,8^\circ \leq 2\theta \leq 25^\circ$
Gitterparameter:	$a = 2007,9(1) \text{ pm}$
Volumen der Elementarzelle	$8095(1) 10^6 \text{ pm}^3$
Zahl der berücksichtigten Reflexe des Produktes $\text{Ga}_3\text{BTC}_3\text{H}_3\text{BTC}$	262
wR_p	0,0731 / 0,0872
R_p	0,0558 / 0,0661
R_{Bragg}	0,1624
Temperatur	165°C
Anzahl der verfeinerten Parameter	27
Verfeinerter Bereich	$3,8^\circ \leq 2\theta \leq 25^\circ$
Gitterparameter:	$a = 2006,1(1) \text{ pm}$
Volumen der Elementarzelle	$8074(2) 10^6 \text{ pm}^3$
Zahl der berücksichtigten Reflexe des Produktes $\text{Ga}_3\text{BTC}_3\text{H}_3\text{BTC}$	262
wR_p	0,0732 / 0,0861
R_p	0,0561 / 0,0676
R_{Bragg}	0,1749
Temperatur	185°C
Anzahl der verfeinerten Parameter	27
Verfeinerter Bereich	$3,8^\circ \leq 2\theta \leq 25^\circ$
Gitterparameter:	$a = 2005,3(1) \text{ pm}$
Volumen der Elementarzelle	$8064(2) 10^6 \text{ pm}^3$
Zahl der berücksichtigten Reflexe des Produktes $\text{Ga}_3\text{BTC}_3\text{H}_3\text{BTC}$	262
wR_p	0,0738 / 0,0905
R_p	0,0562 / 0,0691
R_{Bragg}	0,1763
Temperatur	205°C
Anzahl der verfeinerten Parameter	27
Verfeinerter Bereich	$3,8^\circ \leq 2\theta \leq 25^\circ$
Gitterparameter:	$a = 2004,1(1) \text{ pm}$

Volumen der Elementarzelle	8050(2) 10 ⁶ pm ³
Zahl der berücksichtigten Reflexe des Produktes Ga ₃ BTC ₃ H ₃ BTC	259
wR _p	0,0733 / 0,0893
R _p	0,0554 / 0,0682
R _{Bragg}	0,1831
Temperatur	225°C
Anzahl der verfeinerten Parameter	27
Verfeinerter Bereich	3,8° ≤ 2θ ≤ 25°
Gitterparameter:	a = 2003,0(2) pm
Volumen der Elementarzelle	8036(2) 10 ⁶ pm ³
Zahl der berücksichtigten Reflexe des Produktes Ga ₃ BTC ₃ H ₃ BTC	259
wR _p	0,0705 / 0,0834
R _p	0,0538 / 0,0639
R _{Bragg}	0,1988
Temperatur	245°C
Anzahl der verfeinerten Parameter	27
Verfeinerter Bereich	3,8° ≤ 2θ ≤ 25°
Gitterparameter:	a = 2001,8(2) pm
Volumen der Elementarzelle	8021(2) 10 ⁶ pm ³
Zahl der berücksichtigten Reflexe des Produktes Ga ₃ BTC ₃ H ₃ BTC	259
wR _p	0,0717 / 0,0864
R _p	0,0547 / 0,0666
R _{Bragg}	0,2046
Temperatur	265°C
Anzahl der verfeinerten Parameter	27
Verfeinerter Bereich	3,8° ≤ 2θ ≤ 25°
Gitterparameter:	a = 2002,3(2) pm
Volumen der Elementarzelle	8027(2) 10 ⁶ pm ³
Zahl der berücksichtigten Reflexe des Produktes Ga ₃ BTC ₃ H ₃ BTC	259
wR _p	0,0672 / 0,0972

R_p	0,0514 / 0,0699
R_{Bragg}	0,2303
Temperatur	285°C
Anzahl der verfeinerten Parameter	27
Verfeinerter Bereich	$3,8^\circ \leq 2\theta \leq 25^\circ$
Gitterparameter:	$a = 2003,0(2) \text{ pm}$
Volumen der Elementarzelle	$8036(2) 10^6 \text{ pm}^3$
Zahl der berücksichtigten Reflexe des Produktes $\text{Ga}_3\text{BTC}_3\text{H}_3\text{BTC}$	259
wR_p	0,0726 / 0,1163
R_p	0,0555 / 0,0783
R_{Bragg}	0,2320
Temperatur	305°C
Anzahl der verfeinerten Parameter	27
Verfeinerter Bereich	$3,8^\circ \leq 2\theta \leq 25^\circ$
Gitterparameter:	$a = 2004,4(2) \text{ pm}$
Volumen der Elementarzelle	$8053(2) 10^6 \text{ pm}^3$
Zahl der berücksichtigten Reflexe des Produktes $\text{Ga}_3\text{BTC}_3\text{H}_3\text{BTC}$	259
wR_p	0,0705 / 0,1163
R_p	0,0546 / 0,0775
R_{Bragg}	0,2171
Temperatur	RT nach der Erhitzung
Anzahl der verfeinerten Parameter	27
Verfeinerter Bereich	$3,8^\circ \leq 2\theta \leq 25^\circ$
Gitterparameter:	$a = 2005,4(2) \text{ pm}$
Volumen der Elementarzelle	$8065(2) 10^6 \text{ pm}^3$
Zahl der berücksichtigten Reflexe des Produktes $\text{Ga}_3\text{BTC}_3\text{H}_3\text{BTC}$	262
wR_p	0,0681 / 0,0893
R_p	0,0540 / 0,0673
R_{Bragg}	0,2029

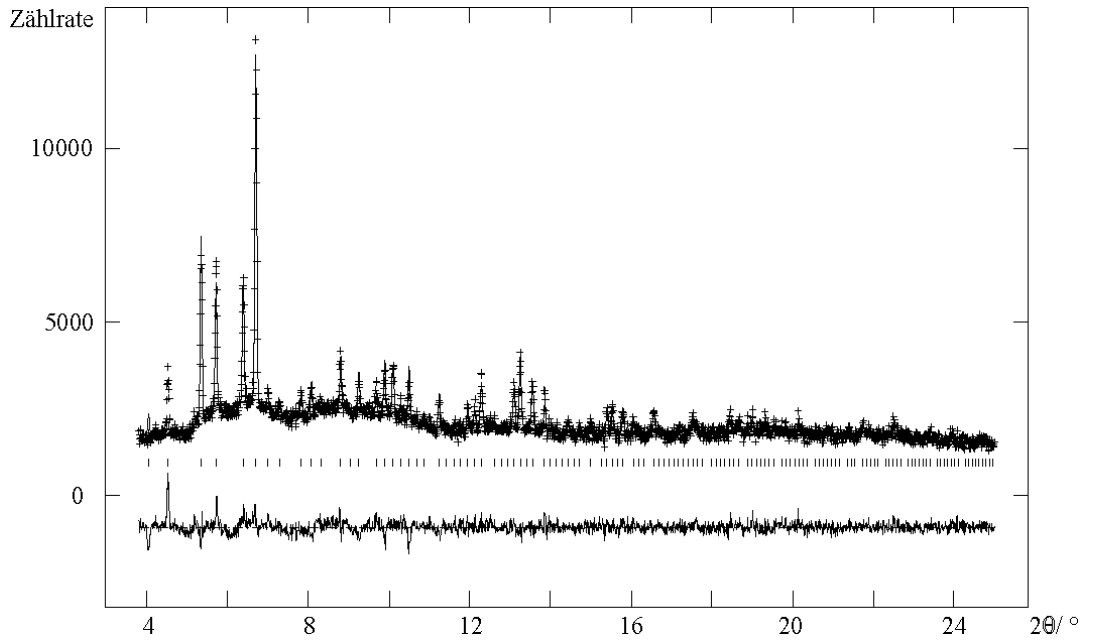


Abbildung 10.28: Rietveld-Verfeinerungen des $\text{Ga}_3(\text{H}_{3/4}\text{BTC})_4$ bei 25°C (Synchrotron, Hasylab, B2); dargestellt sind das gemessene Profil (+), das berechnete Profil (durchgezogener Graph), die Differenz der beiden und die Reflexlagen der Verbindung in der Probe (vertikale Striche).

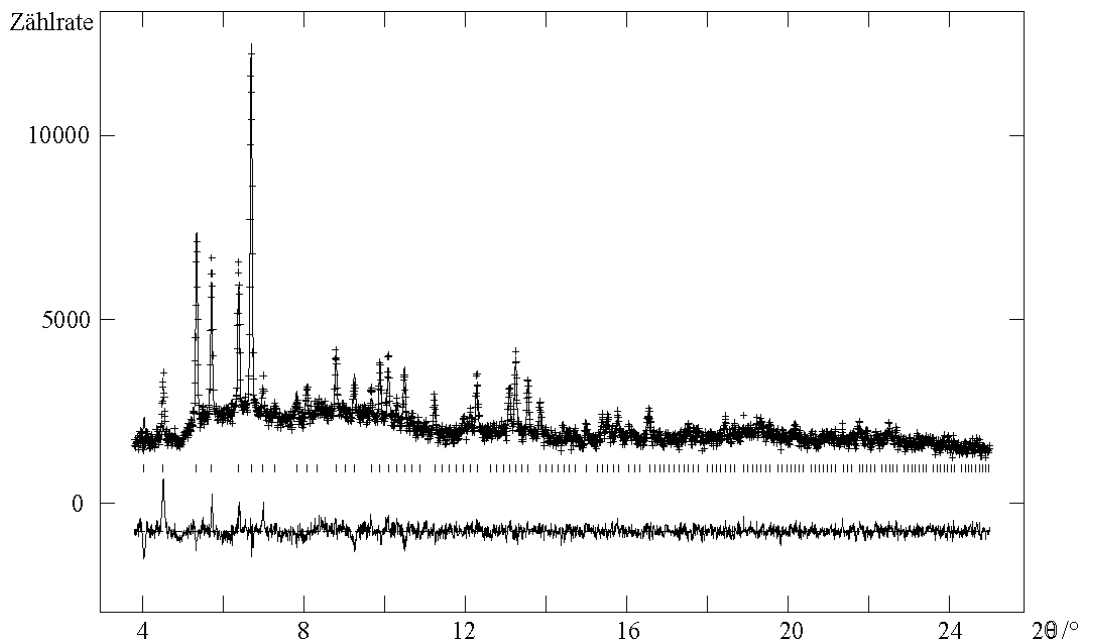


Abbildung 10.29: Rietveld-Verfeinerungen des $\text{Ga}_3(\text{H}_{3/4}\text{BTC})_4$ bei 45°C (Synchrotron, Hasylab, B2); dargestellt sind das gemessene Profil (+), das berechnete Profil (durchgezogener Graph), die Differenz der beiden und die Reflexlagen der Verbindung in der Probe (vertikale Striche).

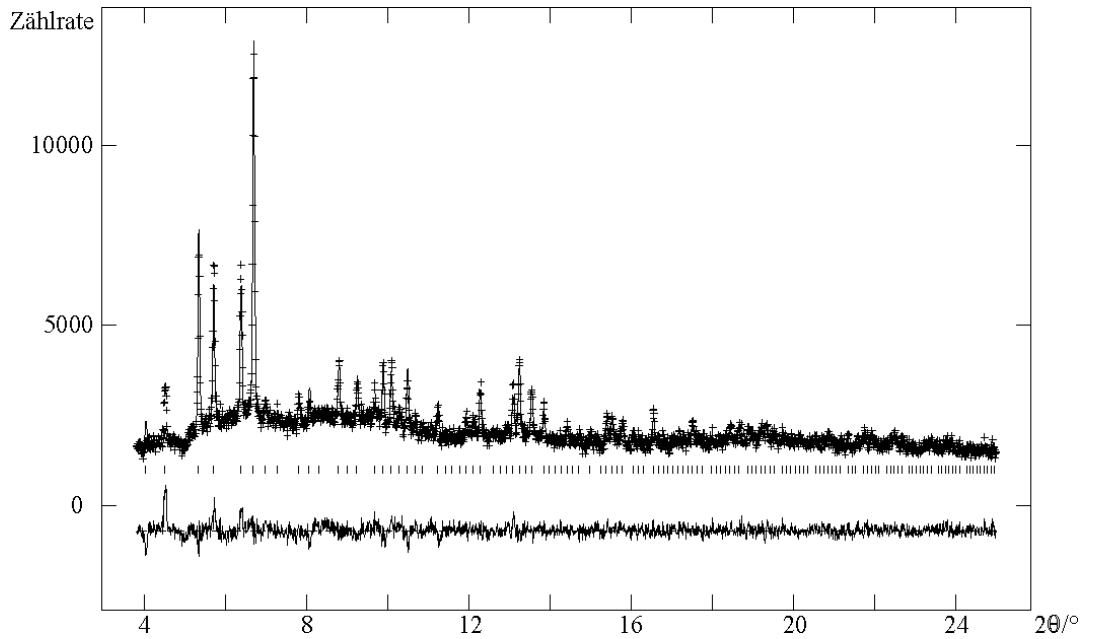


Abbildung 10.30: Rietveld-Verfeinerungen des $\text{Ga}_3(\text{H}_{3/4}\text{BTC})_4$ bei 65°C (Synchrotron, Hasylab, B2); dargestellt sind das gemessene Profil (+), das berechnete Profil (durchgezogener Graph), die Differenz der beiden und die Reflexlagen der Verbindung in der Probe (vertikale Striche).

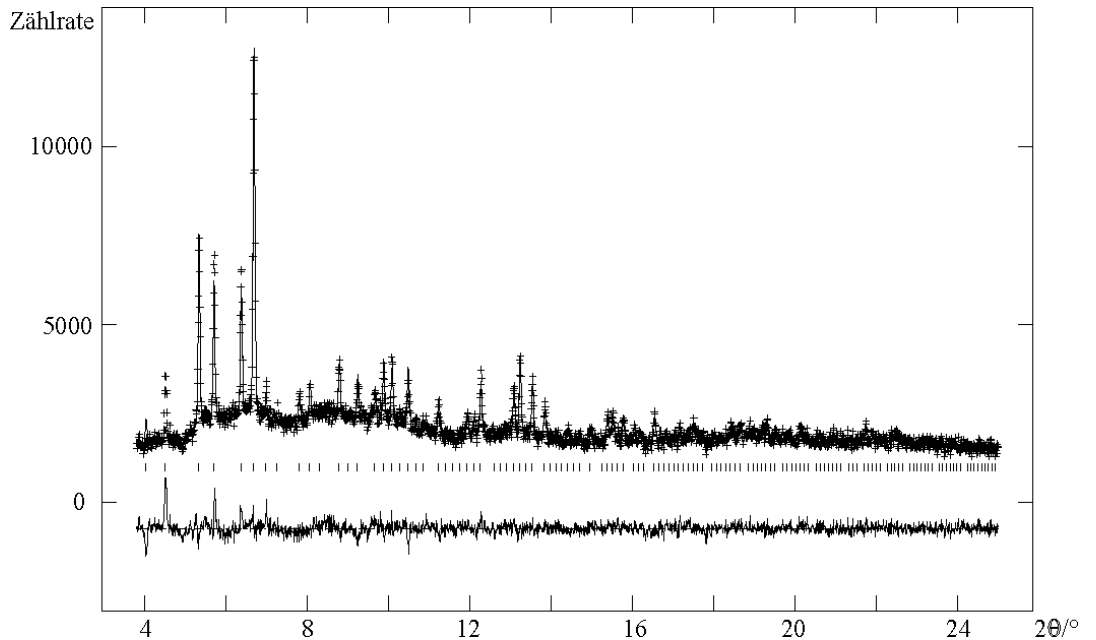


Abbildung 10.31: Rietveld-Verfeinerungen des $\text{Ga}_3(\text{H}_{3/4}\text{BTC})_4$ bei 85°C (Synchrotron, Hasylab, B2); dargestellt sind das gemessene Profil (+), das berechnete Profil (durchgezogener Graph), die Differenz der beiden und die Reflexlagen der Verbindung in der Probe (vertikale Striche).

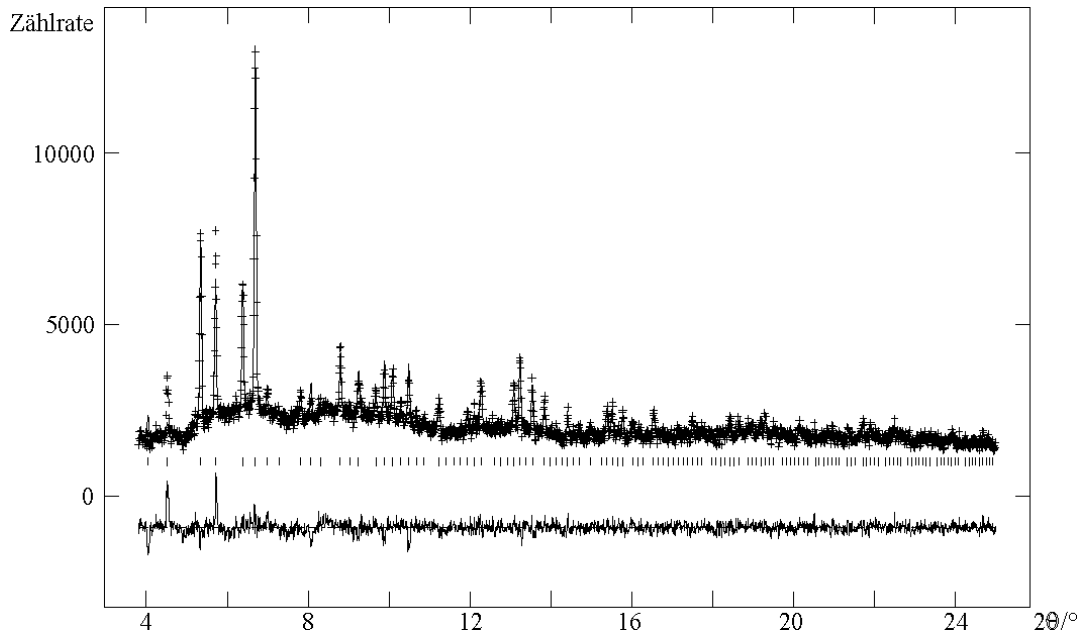


Abbildung 10.32: Rietveld-Verfeinerungen des $\text{Ga}_3(\text{H}_{3/4}\text{BTC})_4$ bei 105°C (Synchrotron, Hasylab, B2); dargestellt sind das gemessene Profil (+), das berechnete Profil (durchgezogener Graph), die Differenz der beiden und die Reflexlagen der Verbindung in der Probe (vertikale Striche).

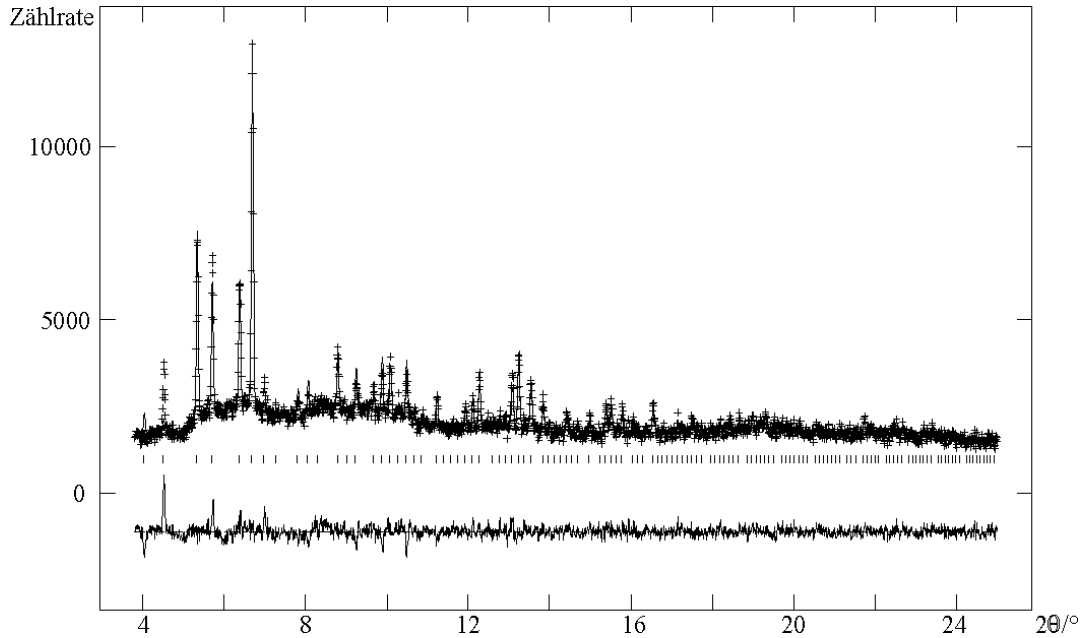


Abbildung 10.33: Rietveld-Verfeinerungen des $\text{Ga}_3(\text{H}_{3/4}\text{BTC})_4$ bei 125°C (Synchrotron, Hasylab, B2); dargestellt sind das gemessene Profil (+), das berechnete Profil (durchgezogener Graph), die Differenz der beiden und die Reflexlagen der Verbindung in der Probe (vertikale Striche).

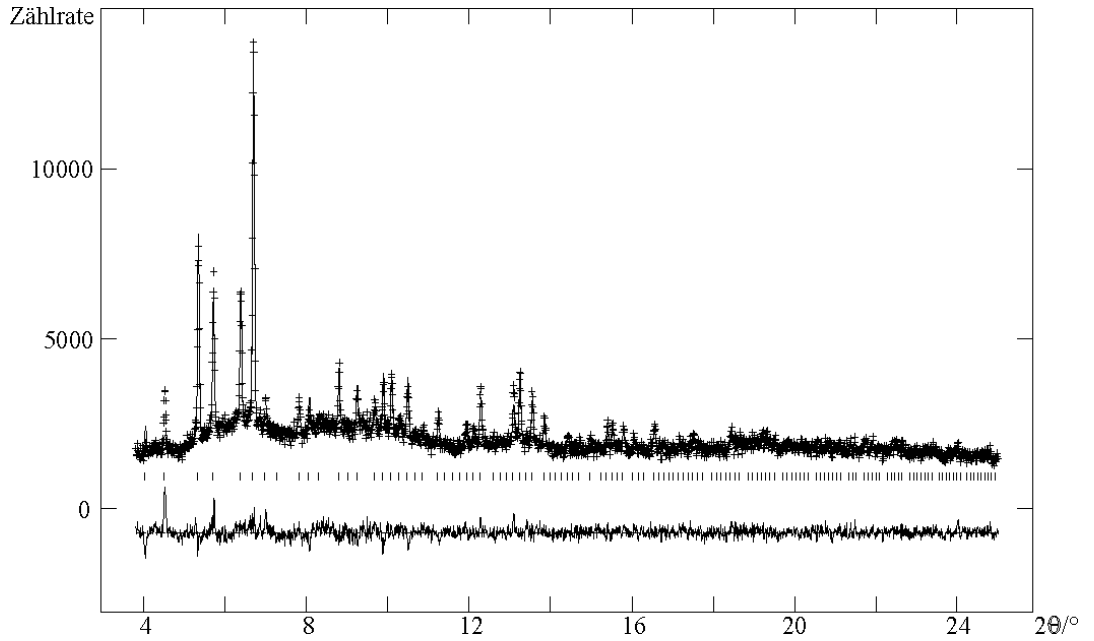


Abbildung 10.34: Rietveld-Verfeinerungen des $\text{Ga}_3(\text{H}_{3/4}\text{BTC})_4$ bei 145°C (Synchrotron, Hasylab, B2); dargestellt sind das gemessene Profil (+), das berechnete Profil (durchgezogener Graph), die Differenz der beiden und die Reflexlagen der Verbindung in der Probe (vertikale Striche).

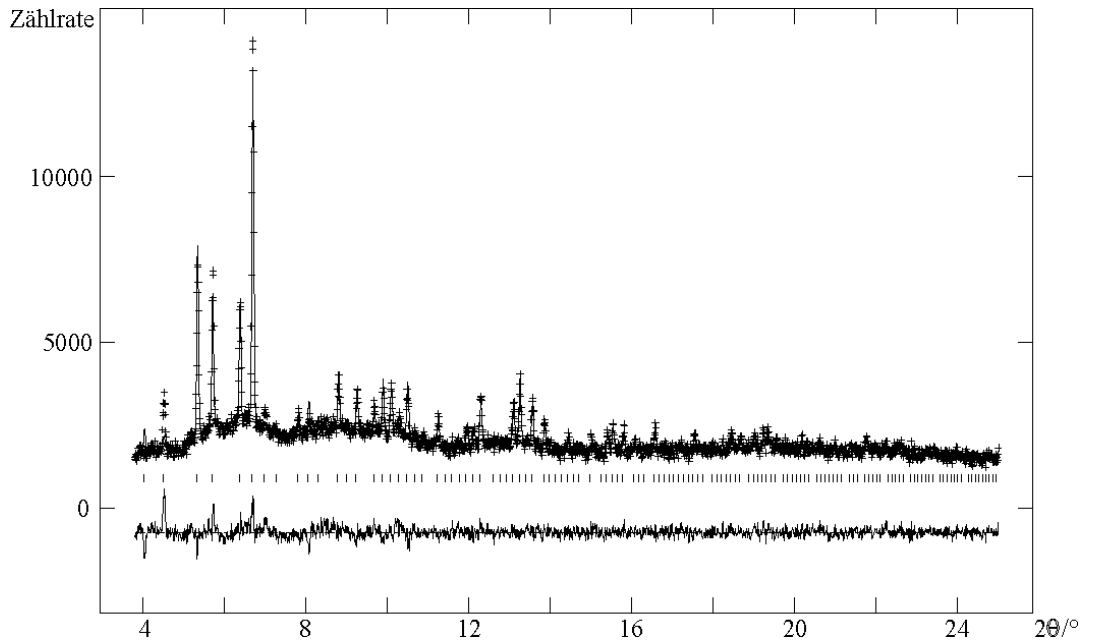


Abbildung 10.35: Rietveld-Verfeinerungen des $\text{Ga}_3(\text{H}_{3/4}\text{BTC})_4$ bei 165°C (Synchrotron, Hasylab, B2); dargestellt sind das gemessene Profil (+), das berechnete Profil (durchgezogener Graph), die Differenz der beiden und die Reflexlagen der Verbindung in der Probe (vertikale Striche).

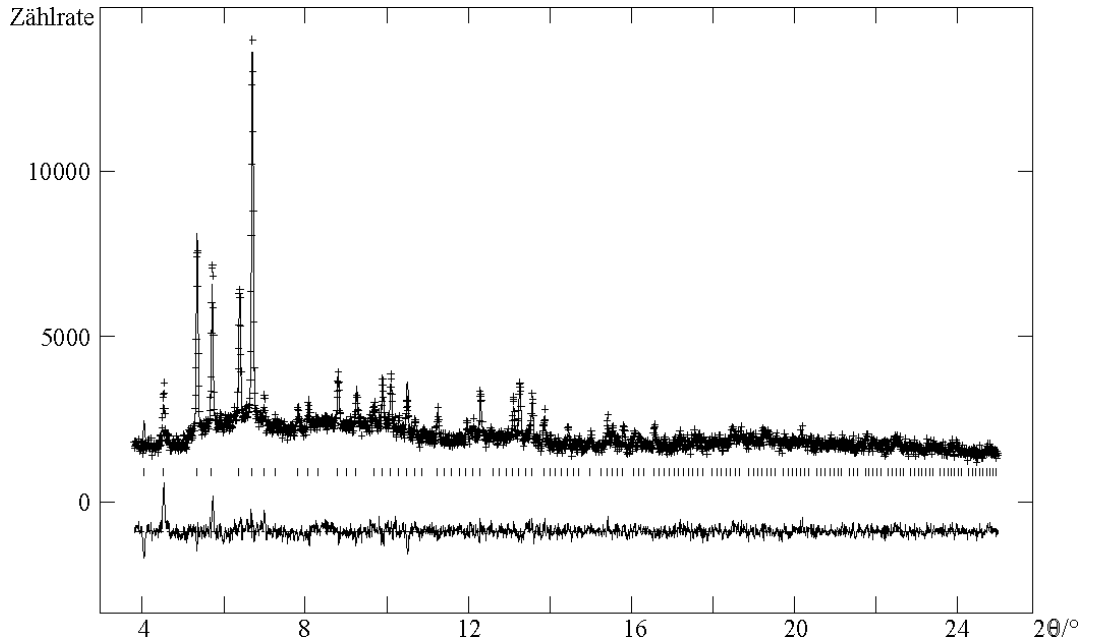


Abbildung 10.36: Rietveld-Verfeinerungen des $\text{Ga}_3(\text{H}_{3/4}\text{BTC})_4$ bei 185°C (Synchrotron, Hasylab, B2); dargestellt sind das gemessene Profil (+), das berechnete Profil (durchgezogener Graph), die Differenz der beiden und die Reflexlagen der Verbindung in der Probe (vertikale Striche).

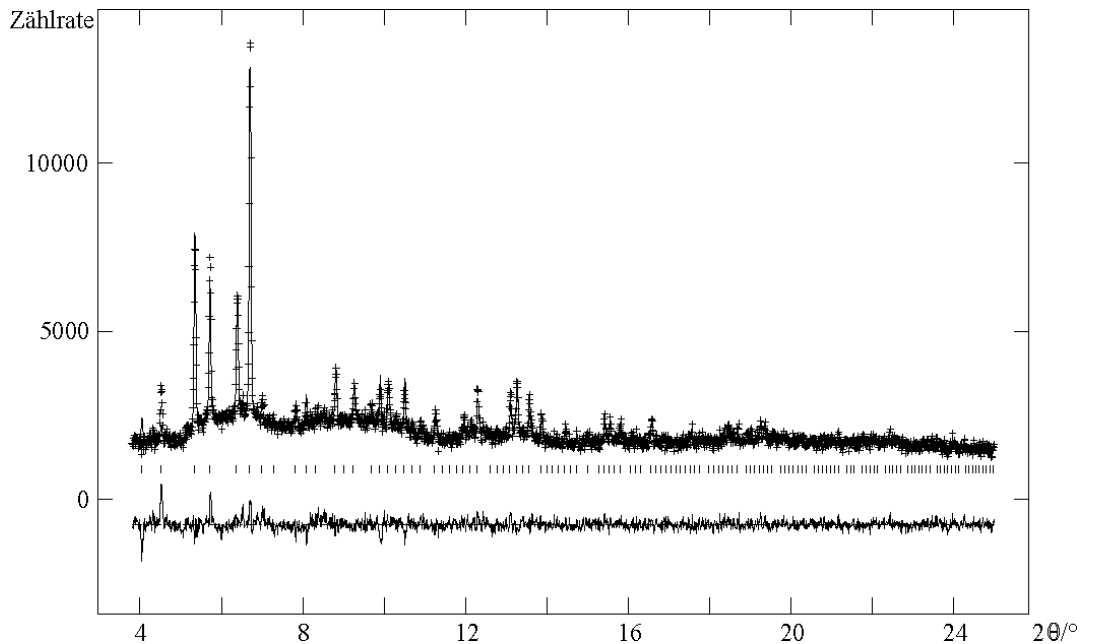


Abbildung 10.37: Rietveld-Verfeinerungen des $\text{Ga}_3(\text{H}_{3/4}\text{BTC})_4$ bei 205°C (Synchrotron, Hasylab, B2); dargestellt sind das gemessene Profil (+), das berechnete Profil (durchgezogener Graph), die Differenz der beiden und die Reflexlagen der Verbindung in der Probe (vertikale Striche).

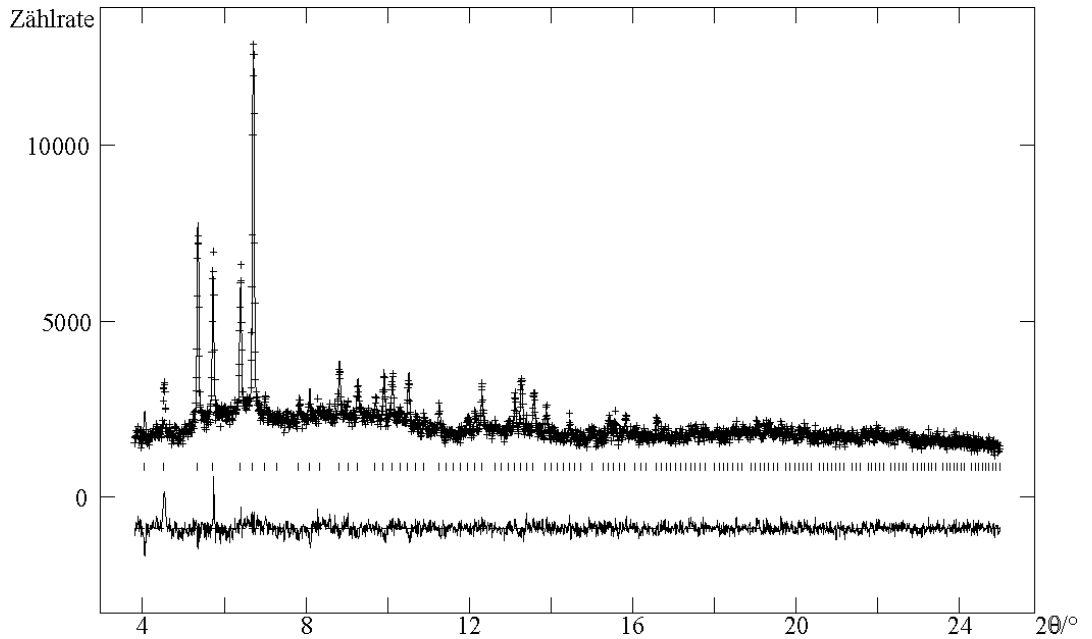


Abbildung 10.38: Rietveld-Verfeinerungen des $\text{Ga}_3(\text{H}_{3/4}\text{BTC})_4$ bei 225°C (Synchrotron, Hasylab, B2); dargestellt sind das gemessene Profil (+), das berechnete Profil (durchgezogener Graph), die Differenz der beiden und die Reflexlagen der Verbindung in der Probe (vertikale Striche).

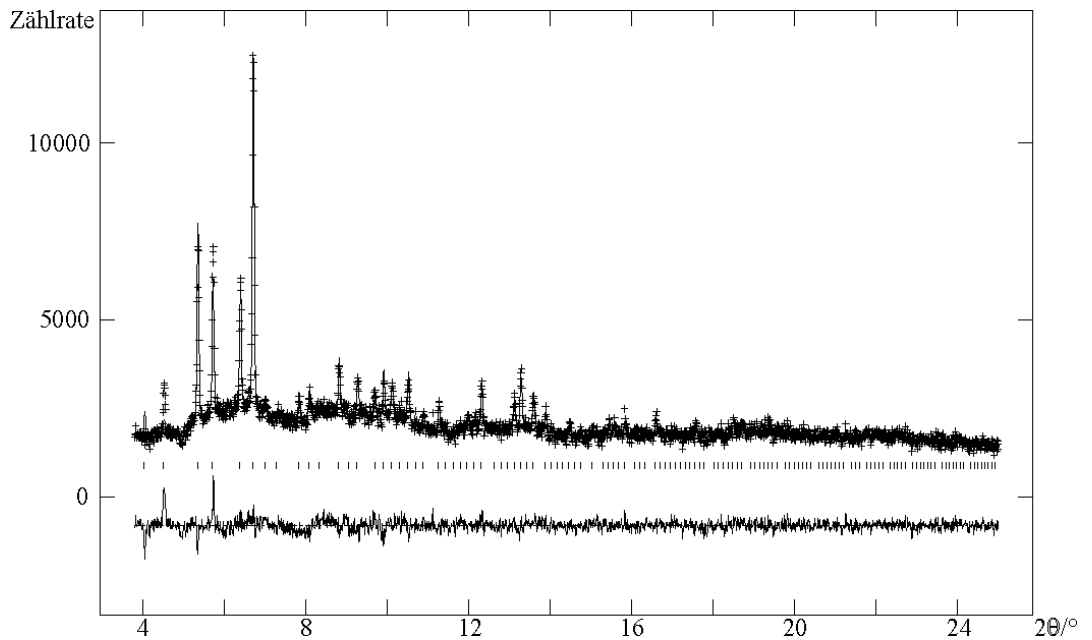


Abbildung 10.39: Rietveld-Verfeinerungen des $\text{Ga}_3(\text{H}_{3/4}\text{BTC})_4$ bei 245°C (Synchrotron, Hasylab, B2); dargestellt sind das gemessene Profil (+), das berechnete Profil (durchgezogener Graph), die Differenz der beiden und die Reflexlagen der Verbindung in der Probe (vertikale Striche).

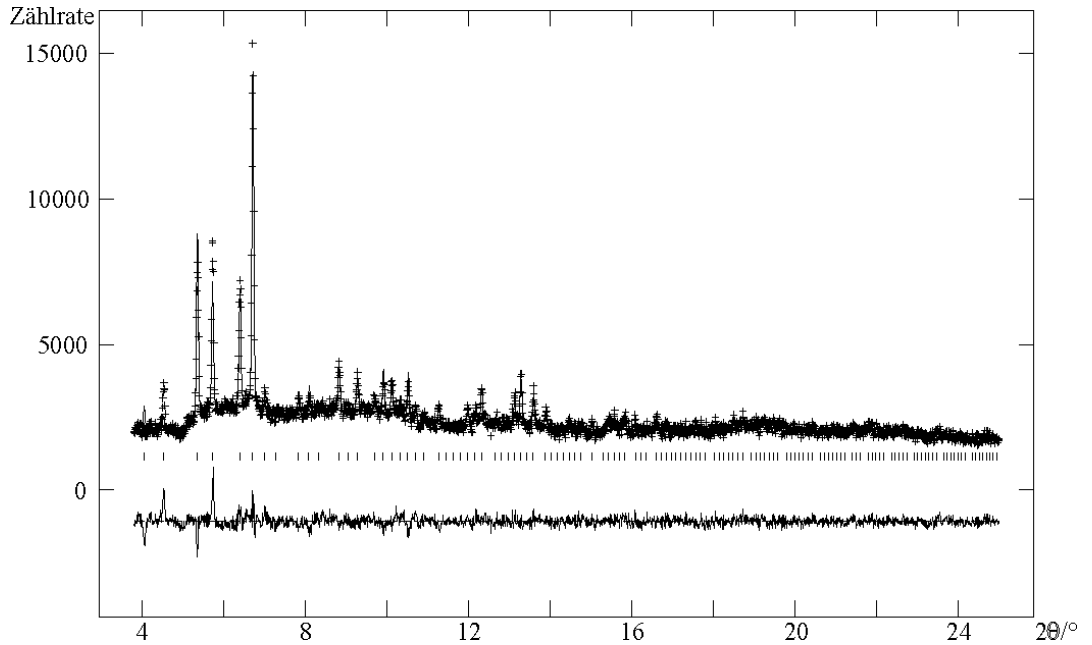


Abbildung 10.40: Rietveld-Verfeinerungen des $\text{Ga}_3(\text{H}_{3/4}\text{BTC})_4$ bei 265°C (Synchrotron, Hasylab, B2); dargestellt sind das gemessene Profil (+), das berechnete Profil (durchgezogener Graph), die Differenz der beiden und die Reflexlagen der Verbindung in der Probe (vertikale Striche).

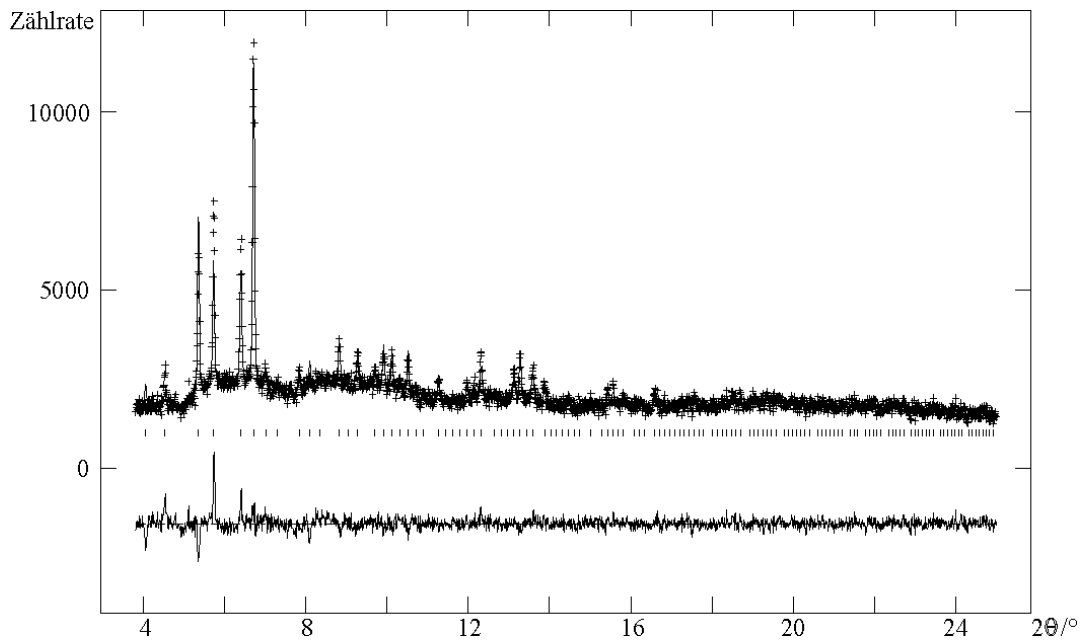


Abbildung 10.41: Rietveld-Verfeinerungen des $\text{Ga}_3(\text{H}_{3/4}\text{BTC})_4$ bei 285°C (Synchrotron, Hasylab, B2); dargestellt sind das gemessene Profil (+), das berechnete Profil (durchgezogener Graph), die Differenz der beiden und die Reflexlagen der Verbindung in der Probe (vertikale Striche).

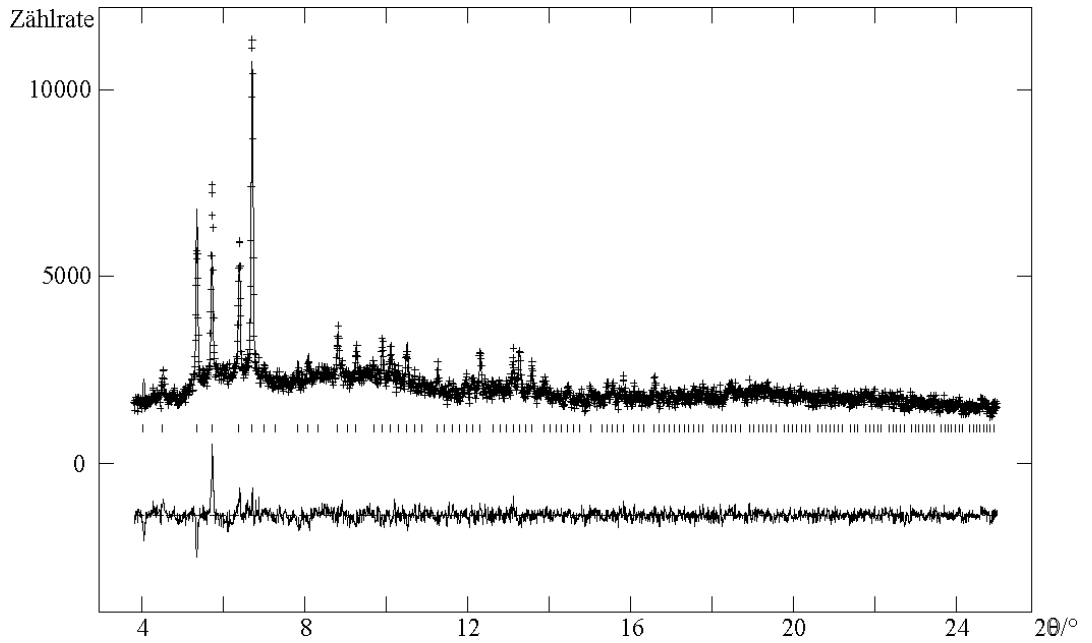


Abbildung 10.42: Rietveld-Verfeinerungen des $\text{Ga}_3(\text{H}_{3/4}\text{BTC})_4$ bei 305°C (Synchrotron, Hasylab, B2); dargestellt sind das gemessene Profil (+), das berechnete Profil (durchgezogener Graph), die Differenz der beiden und die Reflexlagen der Verbindung in der Probe (vertikale Striche).

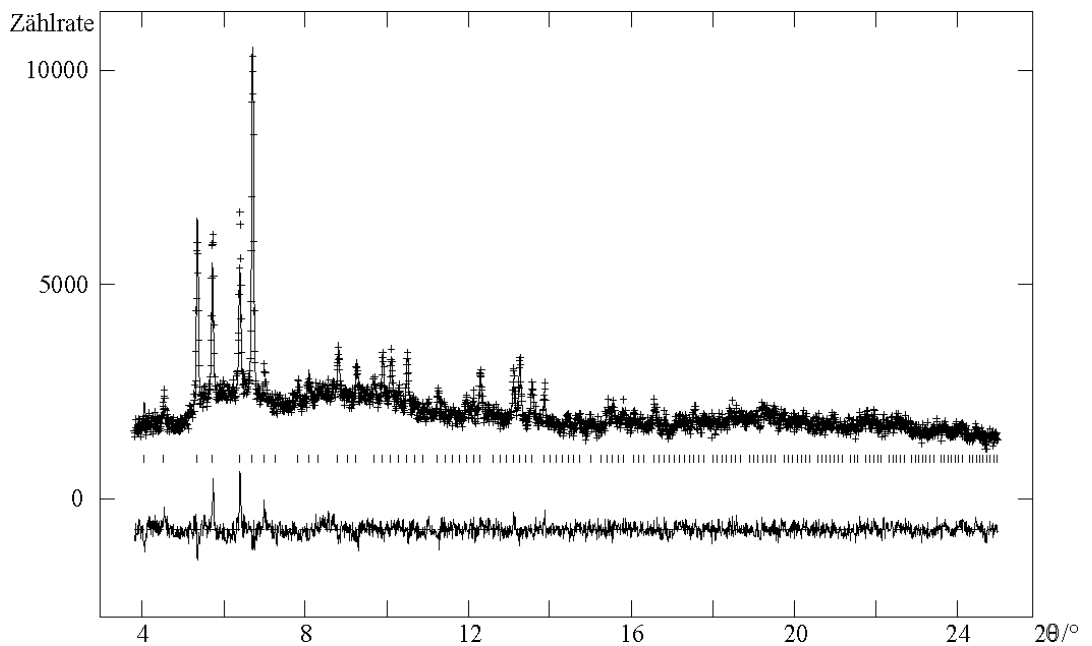


Abbildung 10.43: Rietveld-Verfeinerungen des $\text{Ga}_3(\text{H}_{3/4}\text{BTC})_4$ bei RT nach der Erhitzung (Synchrotron, Hasylab, B2); dargestellt sind das gemessene Profil (+), das berechnete Profil (durchgezogener Graph), die Differenz der beiden und die Reflexlagen der Verbindung in der Probe (vertikale Striche).

Ich versichere, dass ich die von mir vorgelegte Dissertation selbständig angefertigt, die benutzten Quellen und Hilfsmittel vollständig angegeben und die Stellen der Arbeit – einschließlich Tabellen, Karten und Abbildungen –, die anderen Werken im Wortlaut oder dem Sinn nach entnommen sind, in jedem Einzelfall als Entlehnung kenntlich gemacht habe; dass diese Dissertation noch keiner anderen Fakultät oder Universität zur Prüfung vorgelegen hat; dass sie – abgesehen von unten angegebenen Teilpublikationen – noch nicht veröffentlicht worden ist sowie, dass ich eine solche Veröffentlichung vor Abschluss des Promotionsverfahrens nicht vornehmen werde. Die Bestimmungen der Promotionsordnung sind mir bekannt.

Die von mir vorgelegte Dissertation ist von Prof. Dr. Uwe Ruschewitz betreut worden.

Köln, d. 23.3.2007

Curriculum Vitae



Persönliche Daten:

Geb.: 14. Nov. 1978 in Melle
ledig, keine Kinder
Staatsangehörigkeit: deutsch

Studium

Jan. 2004 – 2007	Promotion in Festkörperchemie Thema: „Polymere Carboxylate der 13. Gruppe“
Nov. 2002 – April 2003	Stipendium des VCI zur Anfertigung der 1. Staatsarbeit Thema: „Darstellung von Carbiden in einem modifizierten Haushaltsmikrowellenofen“
Okt. 1998 – Dez. 2003	Mathematik- und Chemie-Studium (Universität zu Köln)

Studentische Tätigkeiten

Aug. 2003 – Nov. 2003	Studentische Hilfskraft im Arbeitskreis von Prof. Dr. U. Ruschewitz
Okt. 2001 – Juli 2003	Studentische Hilfskraft am Mathematischen Institut

Schulbildung

1995 – 1998	Gymnasium Melle
1991 – 1995	Ratsschule Melle
1989 – 1991	Orientierungsstufe Melle
1985 – 1989	Grönenbergschule Melle

Köln, d. 23.3.2007