

**SO₃ als Reaktionsmedium:
Synthese und Charakterisierung neuer Sulfatderivate**

Inaugural-Dissertation

zur

Erlangung des Doktorgrades

der Mathematisch-Naturwissenschaftlichen Fakultät

der Universität zu Köln

vorgelegt von

David Jan van Gerven

aus Frankfurt am Main

Berichterstatter:	Prof. Dr. Mathias S. Wickleder
(Gutachter)	Prof. Dr. Uwe Ruschewitz
	Prof. Dr. Florian Kraus
Vorsitzender:	Prof. Hans-Günther Schmalz
Schriftführer:	Dr. Volker von der Gönna

Tag der mündlichen Prüfung:	26.06.2020
-----------------------------	------------

Die Arbeiten zu dieser Dissertation begannen im August 2015 am *Institut für Anorganische und Analytische Chemie der Universität Gießen* im Arbeitskreis des Erstbetreuers *Prof. Mathias S. Wickleder* und wurden ab April 2017 nach einem Standortwechsel im *Institut für Anorganische Chemie der Universität zu Köln* im selbigen Arbeitskreis bis März 2020 fortgeführt.

Meiner Familie

„Und jedem Anfang wohnt ein Zauber inne“ – Hermann Hesse

Kurzzusammenfassung

Der Inhalt dieser Arbeit ist das Ergebnis systematischer Untersuchungen des Reaktions- und Polymerisationsverhaltens von Schwefeltrioxid, SO_3 , gegenüber ausgewählten Ausgangsverbindungen. Zunächst wurde der etablierte Syntheseweg zur Darstellung von SO_3 ausgehend von rauchender Schwefelsäure und Phosphorpentoxid entscheidend verbessert. Die dafür entwickelte Apparatur zur Erzeugung und Destillation von $\gamma\text{-SO}_3$ erleichtert den quantitativen Umgang mit dem äußerst hygroskopischen Anhydrid unter den dazu notwendigen Inertbedingungen.

Die visuelle Verfolgung von Solvothermalsynthesen *in situ* ermöglichte den Zugang zu neuen kristallinen Phasen wie dem molekularen Trimer $[\text{Pd}_3(\text{S}_2\text{O}_7)_3]$, das aus einem vermeintlich bekannten Reaktionssystem neben $\text{Pd}(\text{S}_2\text{O}_7)$ isoliert wurde.

Ferner gelang es dank der verbesserten Synthesemethode systematisch weitere Hexasulfate – d. h. Verbindungen, die das $(\text{S}_6\text{O}_{19})^{2-}$ -Ion enthalten – zu charakterisieren.

Zudem konnte durch die Zugabe des Oxidationsmittels Xenondifluorid, XeF_2 , die Strukturklasse der Tris(disulfato)metallate $[\text{M}(\text{S}_2\text{O}_7)_3]^{2-}$ um die Platinmetalle (M) Iridium und Osmium erweitert werden.

Mit den zueinander isostrukturellen Bis(trisulfato)auraten(III) und -palladaten(II) wurden erstmals Trisulfat-Anionen als Liganden in komplexen Anionen realisiert. Damit wurde gleichzeitig die Lücke zwischen bekannten Disulfat und Tetrasulfat enthaltenden komplexen Anionen geschlossen.

Darüber hinaus werden mit $\text{Rb}_2[\text{Pt}(\text{S}_2\text{O}_7)_3] \cdot 2\text{SO}_3$ und $\text{K}[\text{ReO}_2(\text{S}_2\text{O}_7)_2] \cdot \text{SO}_3$ Verbindungen beschrieben, in denen die SO_3 -Moleküle als reine Solvensmoleküle innerhalb der Kristallstruktur auftreten und nicht im Sinne einer Lewis-Säure an die Polysulfate addiert sind. Außerdem werden mit den uranhaltigen Polysulfaten $(\text{I}_4)\text{U}_2(\text{S}_2\text{O}_7)_4(\text{S}_3\text{O}_{10}) \cdot 3,5\text{SO}_3$ und $(\text{I}_4)\text{U}_2(\text{S}_2\text{O}_7)_3(\text{S}_3\text{O}_{10})_2 \cdot 3\text{SO}_3$ zwei weitere Kristallstrukturen mit SO_3 -Solvensmolekülen vorgestellt. Das in diesen Strukturen isolierte Tetraiod-Dikation $(\text{I}_4)^{2+}$ konnte erstmals in oxidischer Umgebung strukturell charakterisiert werden. Es findet sich auch in $(\text{I}_4)(\text{S}_6\text{O}_{19})$, das durch Umsetzung von I_2 mit SO_3 erhalten wurde.

Zuletzt wird die Kristallstruktur des Anhydrids der Nitrido-tris(schwefelsäure) $\text{S}_6\text{N}_2\text{O}_{15}$ vorgestellt. Diese Verbindung eröffnet in Kombination mit dem vereinfachten Umgang mit SO_3 eine interessante Folgechemie.

Abstract

The findings presented in this thesis relate to systematic investigations of the reaction and polymerization behaviour of sulfur trioxide SO_3 with a variety of selected precursors. At first the conventional synthesis route for the preparation of SO_3 from fuming sulfuric acid and phosphorus pentoxide was decisively improved. The apparatus for the generation and distillation of $\gamma\text{-SO}_3$ was optimised to allow the quantitative preparation of the extremely hygroscopic anhydride under the necessary inert conditions.

In situ visual observation of solvothermal syntheses helped to isolate hitherto uncharacterized crystalline phases such as the molecular trimer $[\text{Pd}_3(\text{S}_2\text{O}_7)_3]$, which was isolated from a presumed known reaction system together with $\text{Pd}(\text{S}_2\text{O}_7)$.

Thanks to the enhanced synthesis method it was possible to systematically characterize further hexasulfates – i.e. compounds containing the $(\text{S}_6\text{O}_{19})^{2-}$ ion.

In addition, by adding the oxidizing agent xenon difluoride XeF_2 , the structural class of the tris(disulfato)metallates $[\text{M}(\text{S}_2\text{O}_7)_3]^{2-}$ could be extended to include the platinum metals (M) iridium and osmium.

Furthermore, trisulfate anions were isolated as ligands in complex anions with the mutually isostructural bis(trisulfato)aurates(III) and palladates(II). Thereby filling the gap between known disulfate and tetrasulfate-containing complex anions. With $\text{Rb}_2[\text{Pt}(\text{S}_2\text{O}_7)_3] \cdot 2\text{SO}_3$ and $\text{K}[\text{ReO}_2(\text{S}_2\text{O}_7)_2] \cdot \text{SO}_3$ compounds were characterized, in which the SO_3 occurs as a mere solvent molecule within the crystal structure and is not bound to the polysulfates in the manner of a Lewis acid.

Two further crystal structures with SO_3 solvent molecules are introduced with the uranium-containing polysulfate compounds $(\text{I}_4)\text{U}_2(\text{S}_2\text{O}_7)_4(\text{S}_3\text{O}_{10}) \cdot 3.5\text{SO}_3$ and $(\text{I}_4)\text{U}_2(\text{S}_2\text{O}_7)_3(\text{S}_3\text{O}_{10})_2 \cdot 3\text{SO}_3$. In these structures, the isolated tetraiodo dication $(\text{I}_4)^{2+}$ could be structurally characterized in an oxyanion environment for the first time. It is also present in $(\text{I}_4)(\text{S}_6\text{O}_{19})$, which was obtained by the reaction of I_2 with SO_3 .

Finally, the crystal structure of the nitrido-tris(sulfuric acid) anhydride $\text{S}_6\text{N}_2\text{O}_{15}$ is presented. In combination with the simplified handling of SO_3 this compound promises an exciting follow-up chemistry.

Inhaltsverzeichnis

1	Einleitung	1
2	Polysulfate	5
2.1	Kristallstrukturen mit Disulfat-Anionen, $(S_2O_7)^{2-}$	6
2.2	Kristallstrukturen mit Trisulfat-Anionen, $(S_3O_{10})^{2-}$	9
2.3	Kristallstrukturen höherer Polysulfate, $(S_nO_{3n+1})^{2-}$ ($n = 4-6$).....	10
3	Synthesemethoden	13
3.1	Gewinnung von SO_3	13
3.2	Solvothermalsynthesen	19
3.3	Thermodynamische Faktoren im SO_3 -System	20
3.4	Visuelle Einblicke in die Solvothermalsynthese (Glasofen).....	21
4	Ergebnisse und Diskussion	25
4.1	$[Pd_3(S_2O_7)_3]$: Ein molekulares Disulfat	26
4.2	Neue Hexasulfate: $A_2(S_6O_{19})$ ($A = (NH_4), Cs, K$) und $(I_4)(S_6O_{19})$	35
4.3	$(S_6O_{19})^{2-}$ versus $(S_5O_{16})^{2-} \cdot SO_3$: Die Synthese von $Rb_2(S_5O_{16}) \cdot SO_3$	46
4.4	XeF_2 als Schlüssel zu weiteren komplexen Disulfaten der Platinmetalle: $[M(S_2O_7)_3]^{2-}$ ($M = Pt, Ir$ und Os)	52
4.5	$Rb_2[Pt(S_2O_7)_3] \cdot 2 SO_3$: SO_3 -Moleküle gefangen im Kristallgitter	59
4.6	Erweiterung des Strukturmotivs komplexer Disulfat-Anionen: $K[ReO_2(S_2O_7)_2] \cdot SO_3$	65
4.7	Trisulfat-Anionen als Komplexliganden: $K[Au(S_3O_{10})_2]$ und $Na_2[Pd(S_3O_{10})_2]$..	71
4.8	$(I_4)U_2(S_2O_7)_4(S_3O_{10}) \cdot 3,5 SO_3$ und $(I_4)U_2(S_2O_7)_3(S_3O_{10})_2 \cdot 3 SO_3$: Komplexe Schichtstrukturen stabilisiert von Tetraiod-Dikationen	77
4.9	$S_6N_2O_{15}$: Ein neues Schwefel-Nitrid-Oxid und das Anhydrid der Nitrido- tris(schwefelsäure)	92
5	Zusammenfassung und Ausblick	99
6	Experimenteller Teil	103
6.1	Einkristalldiffraktometrie	103
6.2	Verwendete Programme	104
6.3	Spektroskopie.....	108
6.4	Verwendete Chemikalien	109
7	Anhang: Experimentelle Daten der diskutierten Verbindungen	111
7.1	$[Pd_3(S_2O_7)_3]$	111

7.2	$K_2(S_6O_{19})$	115
7.3	$CS_2(S_6O_{19})$	116
7.4	$(NH_4)_2(S_6O_{19})$	117
7.5	$(I_4)(S_6O_{19})$	118
7.6	$Rb_2(S_5O_{16}) \cdot SO_3$	119
7.7	$K_2[Ir(S_2O_7)_3]$	120
7.8	$(NH_4)_2[Ir(S_2O_7)_3]$	121
7.9	$K_2[Os(S_2O_7)_3]$	122
7.10	$(NH_4)_2[Os(S_2O_7)_3]$	123
7.11	$Na_2[Os(S_2O_7)_3]$	124
7.12	$Na_2[Pt(S_2O_7)_3]$	125
7.13	$Rb_2[Pt(S_2O_7)_3] \cdot 2 SO_3$	126
7.14	$K[ReO_2(S_2O_7)_2] \cdot SO_3$	127
7.15	$K[Au(S_3O_{10})_2]$	128
7.16	$Na_2[Pd(S_3O_{10})_2]$	129
7.17	$(I_4)U_2(S_2O_7)_4(S_3O_{10}) \cdot 3,5 SO_3$	130
7.18	$(I_4)U_2(S_2O_7)_3(S_3O_{10})_2 \cdot 3 SO_3$	131
7.19	$S_6N_2O_{15}$	132
8	Literaturverzeichnis	135
9	Abbildungsverzeichnis	143
10	Tabellenverzeichnis.....	149
11	Danksagung.....	151
12	Erklärung zur Dissertation	153
13	Curriculum Vitae	155

Abkürzungsverzeichnis

AD	Außendurchmesser
AMU	engl. <i>atomic mass unit</i> (Da oder u)
Äq.	Äquivalente
B3LYP	engl. <i>Becke, 3-Parameter, Lee–Yang–Parr</i>
bspw.	beispielsweise
catecholato	Benzene-1,2-diolat
cc-pVTZ	engl. <i>correlation-consistent polarized valence-only triple-zeta</i>
Cheops	engl. <i>Cologne High Efficient Operating Platform for Science</i>
CSD	engl. <i>Cambridge Structural Database</i>
<i>CShM</i>	engl. <i>Continuous Shape Measures</i>
DFT	Dichtefunktionaltheorie
ECoN	engl. <i>effective coordination number</i>
EKZ	Effektive Koordinationszahl
exp.	experimentell
FEP	Fluorethylenpropylen
HOMO	engl. <i>highest occupied molecular orbital</i>
ICSD	engl. <i>Inorganic Crystal Structure Database</i>
Inten.	Intensität
IR	Infrarot
IUCr	engl. <i>International Union of Crystallography</i>
IUPAC	engl. <i>International Union of Pure and Applied Chemistry</i>
konz.	konzentriert
MP2	Møller-Plesset-Störungstheorie zweiter Ordnung
PBE	Perdew-Burke-Ernzerhof
PTFE	Polytetrafluoroethylen
RI	engl. <i>Resolution of Identity approximation</i>
RMSD	engl. <i>root mean square deviation</i>
theo.	theoretisch
Vgl.	Vergleich
w. E.	willkürliche Einheiten
WD	Wandstärke
z. B.	zum Beispiel

1 Einleitung

Schwefeltrioxid (SO_3) ist das Anhydrid der Schwefelsäure (H_2SO_4). Erste Hinweise zur Darstellung von SO_3 finden sich bereits im Mittelalter.^[1-3] Die zur damaligen Zeit genutzte thermische Zersetzung von sulfathaltigen Mineralien wie Kaliumalaun ($\text{KAl}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12 \text{H}_2\text{O}$), Kupfervitriol ($\text{Cu}(\text{SO}_4) \cdot 5 \text{H}_2\text{O}$) oder Eisenvitriol ($\text{Fe}(\text{SO}_4) \cdot 7 \text{H}_2\text{O}$) waren Alchemisten wie ALBERTUS MAGNUS bereits bekannt.^[1-5] Aufgrund der steigenden Nachfrage fand die Herstellung der Schwefelsäure („Vitriolöl“) ab dem 16. Jahrhundert im industriellen Maßstab statt.^[2] Als Grundlage dafür diente die Trockendestillation (Vitriolbrennen) von $\text{Fe}(\text{SO}_4) \cdot 7 \text{H}_2\text{O}$, welches aufgrund vorbereitender Prozesse meist schon in oxidiert Form als Eisen(III)-sulfat ($\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$) vorlag.^[2] Oberhalb von 480°C führt dessen thermische Zersetzung zu Eisen(III)-oxid (Fe_2O_3) und SO_3 , welches im Kontakt mit Wasser sofort zur begehrten Schwefelsäure weiterreagiert (**Abb. 1**).^[1, 3]

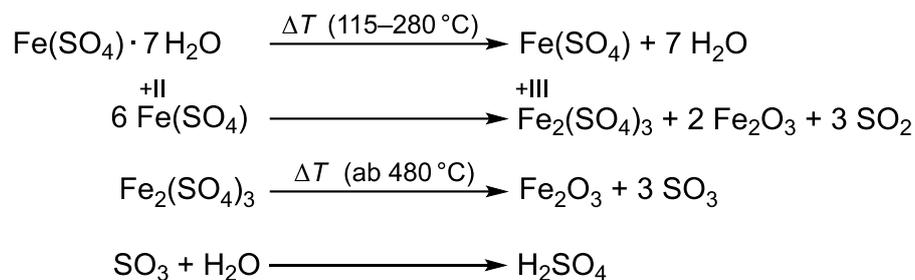


Abb. 1: Die dem seit dem Mittelalter zur Schwefelsäureherstellung genutzten Verfahren des Vitriolbrennens zugrunde liegenden chemischen Reaktionen.^[1, 3]

Mit Beginn der Industriellen Revolution etablierte sich in England ab 1746 ein alternatives Verfahren, bei dem elementarer Schwefel mit Chilesalpeter (NaNO_3) und geringen Mengen Wasser in großen Glaskolben umgesetzt wurde.^[6, 7] Zum Durchbruch des schon länger bekannten Verfahrens trug JOHN ROEBUCK bei, der als erster die zerbrechlichen Glasgefäße durch bleibeschlagene Kammern ersetzte. Das Metall vermag es, den auftretenden, aggressiven Dämpfen aus Schwefelsäure und Stickoxiden durch Bildung einer passivierenden Schutzschicht aus Blei(II)-sulfat (PbSO_4) zu widerstehen.^[6] Ebenso wurde die katalysierende Wirkung der bei der Verbrennung der Ausgangsstoffe entstehenden Stickstoffoxide erkannt ($\text{NO}_2 \rightleftharpoons \text{NO} + \frac{1}{2} \text{O}_2$).^[7] Aus diesem Grund wurde zusätzlicher Luftsauerstoff in die Kammern eingeleitet.^[7] Stetige Verbesserungen des Bleikammerverfahrens führten schließlich zu einem kontinuierlich ablaufenden Prozess, der hauptsächlich bis zum Ende des 19. Jahrhunderts genutzt wurde. Die Konzentration der auf diese Weise hergestellten Schwefelsäure betrug maximal 78% und musste anschließend erhöht werden, um als Bleichmittel in der Baum-

wollindustrie oder zur Sodaherstellung (Na_2CO_3) im LEBLANC-Verfahren verwendet werden zu können.^[6, 7]

Anfang des 20. Jahrhunderts wurde dieses Verfahren durch das wirtschaftlichere Kontaktverfahren abgelöst. Interessanterweise war die dafür genutzte stark exotherme Oxidation von Schwefeldioxid (SO_2) mit Luftsauerstoff unter Verwendung eines Platinasbestkatalysators schon seit 1831 bekannt und patentiert.^[6-9] Im technischen Verfahren wird bis heute das auf diese Weise erzeugte SO_3 in konzentrierte Schwefelsäure (98%) eingeleitet und die dabei entstehende Dischwefelsäure ($\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_7$) kontinuierlich mit Wasser zu Schwefelsäure hydrolysiert.^[3, 6, 8-10] Dieser Prozess ermöglichte den kommerziellen Zugang zu rauchender Schwefelsäure (Oleum) mit einer SO_3 -Konzentration von bis zu 65%.^[3, 9]

Der damaligen Badischen Anilin-und-Soda-Fabrik gelang es 1915 den Prozess zu verbessern, indem sie den teuren und für Katalysatorgifte wie Arsen anfälligen Platinkatalysator durch einen auf Vanadiumpentoxid basierenden effizienteren Katalysator ersetzte.^[9] Um die Wirtschaftlichkeit des Verfahrens weiter zu steigern und die Umweltbelastung durch unverbrauchte SO_2 -Gase zu reduzieren, wird seit 1963 das durch die BAYER-AG erstmals eingeführte Doppelkontakt-Verfahren genutzt.^[9] Hierbei führt der Einsatz mehrerer Katalysatorböden und optimierte Reaktionskreisläufe zu einer Steigerung des Gesamtumsatzes von 98 auf 99,7%.^[3, 9] Die während des Prozesses entstehende Reaktionswärme ermöglicht es modernen Anlagen, thermische Gesamtwirkungsgrade von bis zu 90% zu erreichen (**Abb. 2**).^[3, 11]

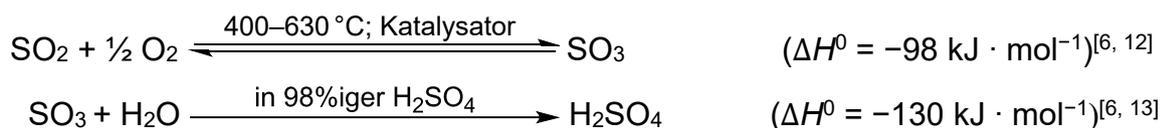


Abb. 2: Reaktionsgleichungen und -enthalpien im Doppelkontaktverfahren zur Herstellung von Schwefelsäure.

Basierend auf Schätzungen zur weltweiten Förderung von Schwefel betrug die Gesamtmenge produzierter Schwefelsäure im Jahr 2011 über 220 Millionen Tonnen.^[3] Der größte Teil (60%) der produzierten Schwefelsäure wird zur Herstellung von Phosphatdüngern genutzt.^[3]

Im Zusammenhang mit dem großen wirtschaftlichen Interesse und der Zugänglichkeit von rauchender Schwefelsäure wurden bereits im 19. Jahrhundert die physikalischen und chemischen Eigenschaften von SO_3 untersucht.^[14-16] Dazu wurde unter anderem das Anhydrid nach der Destillation von Oleum über Phosphorsäureanhydrid (P_4O_{10}) geleitet und in Glasgefäße eingeschmolzen.^[15, 16] Das beobachtete thermische Verhalten führte zur frühen Erkenntnis, dass SO_3 in unterschiedlichen Modifikationen (Polymorphen) vorliegen muss.

Bereits Anfang des 20. Jahrhunderts wurden im Rahmen von Untersuchungen der physikalischen Eigenschaften drei Polymorphe (α -, β - und γ -SO₃) des Schwefelsäureanhydrids beschrieben.^[17-20] Schließlich gelang es mithilfe von Röntgenbeugungsexperimenten die Kristallstrukturen von γ - und β -SO₃ zu charakterisieren (**Abb. 3**).^[21-24]

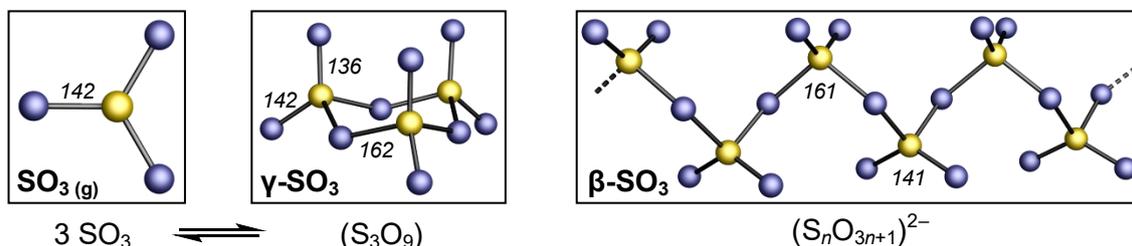


Abb. 3: Strukturen der monomeren, trimeren und kettenpolymeren Formen von Schwefeltrioxid.^[6, 22, 24] Durchschnittliche Bindungslängen zwischen Schwefel- (gelb) und Sauerstoffatomen (blau) in pm.

Destilliertes und über P₄O₁₀ getrocknetes SO₃ zeigt ein temperaturabhängiges Gleichgewicht zwischen monomerer und trimerer Form.^[25-27] In der Gasphase überwiegt das Monomer,^[25, 27] während sich in der flüssigen Phase überwiegend S₃O₉-Trimere bilden.^[25, 28] Diese kristallisieren unterhalb von 16,86 °C^[9] in Form von eisartigen Prismen (γ -SO₃).^[9, 21, 23, 24] Geringste Spuren von Wasser (> 10⁻⁶ mol%)^[6, 20] katalysieren nach kurzer Zeit die Polymerisation zur niedrigschmelzenden (32,5 °C),^[29] asbestartigen β -Modifikation,^[9, 20, 30] deren charakterisierte Kristallstruktur einer helikalen Molekülstruktur mit eckenverknüpften Sulfattetraedern unbekannter Kettenlänge entspricht.^[22] Aufgrund des höheren Schmelzpunktes (62,3 °C)^[29] wird für die asbestartige α -Modifikation eine Verknüpfung der Polymerketten vermutet. Bislang konnte jedoch keine Kristallstruktur dieser Modifikation bestimmt werden.^[6, 9, 19, 31] Geringe Mengen (0,03–1,5 %) borhaltiger Additive, POCl₃ oder SO₂Cl₂ sind in der Lage, die Polymerisation von flüssigem SO₃ zu verhindern und werden daher in kommerziell vertriebenem SO₃ als Stabilisatoren beigefügt.^[6, 9, 32]

Alle aufgeführten Modifikationen sind Anhydride der Schwefelsäure. Dabei entspricht gemäß der Summenformel SO₃ nur die γ -Modifikation reinem Schwefeltrioxid.^[33] Das asbestartige β -SO₃ ist treffender als Polyschwefelsäure mit der Summenformel HO(S_nO_{3n+1})H ($n \approx 10^5$)^[6] aufzufassen. Interessanterweise ist bislang für diese Verbindungsklasse nur die Kristallstruktur der Dischwefelsäure ($n = 2$) bekannt.^[34] Höhere Polyschwefelsäuren konnten in Form geringer Mengen von Trischwefelsäure ($n = 3$) bislang nur durch spektroskopische Untersuchungen von rauchender Schwefelsäure im Bereich von 60–100 mol% freiem SO₃ nachgewiesen werden.^[35-37]

Die zuvor erwähnte Reaktionsenthalpie ΔH^0 der Reaktion von SO_3 mit H_2O in 98,5%iger H_2SO_4 (**Abb. 2**, Seite 2) vermittelt einen Eindruck über dessen hohe Reaktivität. Im präparativen Umgang wird dies durch eine sofortige Reaktion von SO_3 mit Luftfeuchtigkeit zu einem farblosen Schwefelsäure-Aerosol deutlich.^[6, 9, 33] Die bemerkenswerte Elektronenaffinität des Schwefelatoms in SO_3 und der damit verbundene starke Lewis-Säure-Charakter von SO_3 kann für eine Vielzahl von Reaktionen mit Lewis-Basen beobachtet werden.^[33] Beispielsweise reagiert SO_3 in Gegenwart von Oxiden, O^{2-} , zum Sulfat-Anion, $(\text{SO}_4)^{2-}$,^[38-42] welches seinerseits als Lewis-Base weitere SO_3 -Einheiten unter Bildung langkettiger Polysulfat-Anionen, $(\text{S}_n\text{O}_{3n+1})^{2-}$, addiert (**Abb. 4**).^[33, 38, 43-51]

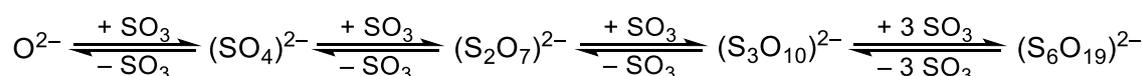


Abb. 4: Addition von SO_3 ausgehend von einem Oxid unter Bildung von Polysulfat-Anionen, $(\text{S}_n\text{O}_{3n+1})^{2-}$.

Mit stickstoffhaltigen Lewis-Basen wie Ammoniak oder Pyridin bildet SO_3 ebenfalls Addukte wie Amidosulfonsäure^[52, 53] oder Pyridin· SO_3 .^[32, 54-56] Aus den Kristallstrukturen der jeweiligen Verbindungen gehen teils stark variierende S–O- und S–N-Bindungslängen hervor. Diese lassen sich auf Grundlage unterschiedlicher Bindungsmodelle und quantenmechanischer Berechnungen erklären.^[47, 50, 57-61] Allerdings lässt der Mangel an experimentell charakterisierten Strukturen ein fundamentales Verständnis des Reaktionsverhaltens von SO_3 – insbesondere die Bildung von Polysulfaten – nicht zu.

Als Teil dieser Arbeit wurde die Reaktivität von Schwefeltrioxid gegenüber einer Vielzahl anorganischer Ausgangsmaterialien studiert. Den Schwerpunkt bilden die dabei häufig aus flüssigem SO_3 isolierten Polysulfate und ihre Derivate. Um eine möglichst systematische Herangehensweise zu gewährleisten, wurden dafür zunächst die präparativen Methoden bezüglich des Umgangs von SO_3 verbessert. Die erhaltenen Ergebnisse werden in Form von strukturell charakterisierten Polysulfaten und ihren Derivaten im Kontext vergleichbarer Verbindungen diskutiert. Herangezogen werden dazu unter anderem spektroskopische Analysen und Ergebnisse aus quantenmechanischen Berechnungen der Dichtefunktionaltheorie (DFT) sowie der Møller-Plesset-Störungstheorie (MP2).

2 Polysulfate

Dieses Kapitel gibt den Kenntnisstand über Polysulfate, $(S_nO_{3n+1})^{2-}$, und deren Derivate zum Datum der Einreichung dieser Dissertation wieder. So werden im Wesentlichen die Unterschiede literaturbekannter Kristallstrukturen diskutiert, um die in dieser Arbeit vorgestellten Polysulfate in einen Kontext einordnen zu können. Damit dieser Vergleich gelingt, muss zunächst eine Unterteilung der bekannten Verbindungen vorgenommen werden. Deren markantester Unterschied liegt in ihrer Kettenlänge n , d. h. in der Anzahl der verknüpften (SO_4) -Tetraeder in den jeweiligen Verbindungen. Die Anzahl an Kristallstrukturen, die Disulfat-Anionen, $(S_2O_7)^{2-}$, enthalten, ist größer als die Summe aller anderen bislang bekannten Polysulfate (vgl. **Abb. 5**). Es wird auch deutlich, dass bislang keine Kristallstrukturen für $n > 6$ bekannt sind.

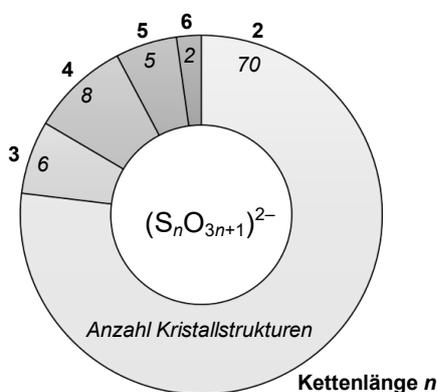


Abb. 5: Anzahl literaturbekannter Kristallstrukturen von Polysulfaten in der Anorganischen Strukturdatenbank ICSD (Version 2019.2).

Eine zusätzliche Unterteilung lässt sich aufgrund der Bindungssituation vornehmen. Neben den aus Polysulfat-Anion und ladungsstabilisierenden Kation bestehenden einfachen ionischen Salzen, finden sich auch Beispiele, in denen Polysulfat-Anionen ($n = 2, 4$) als Liganden unterschiedlich an Metallatome koordinieren.^[38, 42, 57, 58, 60-88] Hierbei liegen für die meisten Beispiele komplexe Anionen mit hochvalenten Metallzentren vor, deren Ladung durch zusätzliche Kationen innerhalb der Kristallstruktur ausgeglichen wird. Die Auflistung aller bekannten Kristallstrukturen ist zwar informativ, aber wenig zielführend. Daher werden vor allem im Bereich der Disulfate die bekannten Strukturklassen anhand einzelner Beispiele vorgestellt.

2.1 Kristallstrukturen mit Disulfat-Anionen, $(S_2O_7)^{2-}$

Disulfate sind bereits seit den ersten Arbeiten mit SO_3 als Pyrosulfate bekannt,^[14, 16] jedoch gelang die Strukturaufklärung aus Röntgenbeugungsexperimenten erst 1960 mit der Kristallstruktur des Kaliumdisulfats, $K_2(S_2O_7)$.^[62] Allgemein bestehen Disulfat-Anionen aus zwei (SO_4) -Tetraedern, die über ein Sauerstoffatom (O_{br}) miteinander verbrückt sind. Dabei gleichen sich die vorliegenden Sulfattetraeder bezüglich ihrer Winkel und S–O-Abstände, womit das Disulfat in seinen Salzen weitgehend symmetrisch vorliegt. Im Rahmen dieser Arbeit wurden 64 unterschiedliche literaturbekannte Kristallstrukturen mit Disulfat-Anionen hinsichtlich ihrer S–O-Abstände im Bereich von 125 bis 350 pm analysiert.^[42, 57, 58, 61-75, 77, 78, 80-88] Das daraus resultierende Histogramm (Abb. 6) von insgesamt 1099 ermittelten Abständen zwischen 137 bis 172 pm gibt vier unterschiedliche S–O-Bindungsintervalle im Bereich um 142 (S– O_t), 144 (S– O_{io}), 151 (S– O_{ko}) und 163 pm (S– O_{br}) wieder.

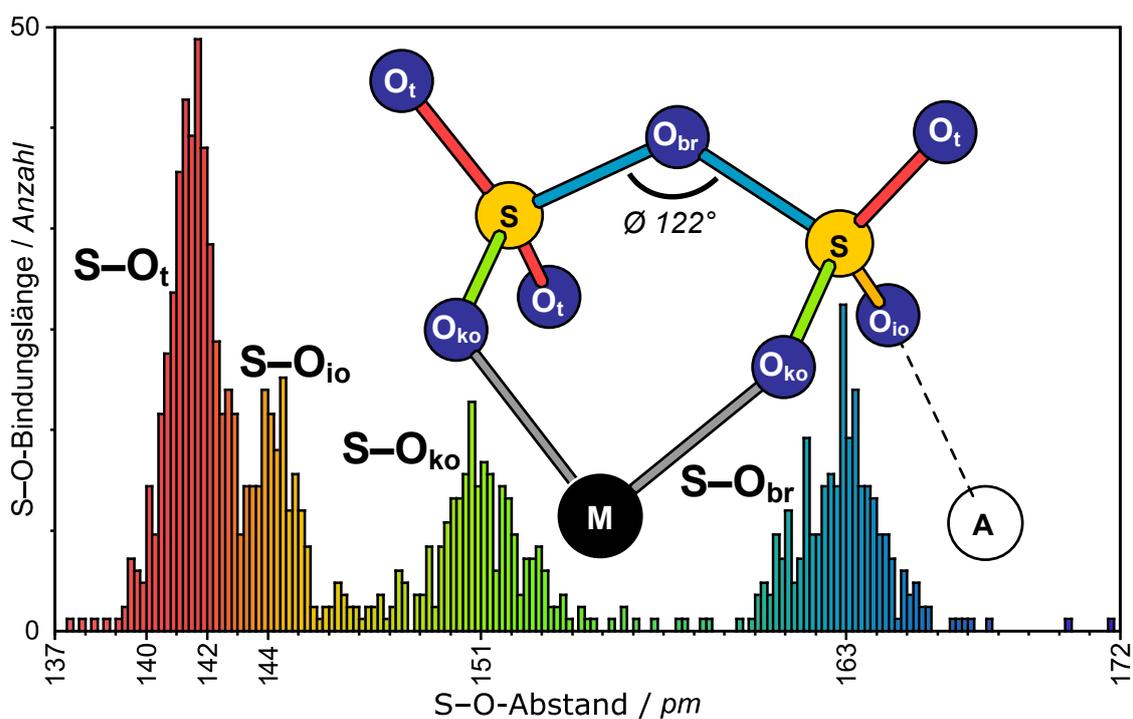


Abb. 6: Histogramm von S–O-Abständen (137 bis 172 pm) in Kristallstrukturen mit Disulfat-Anionen aus Datensätzen der ICSD (62) und CSD (2). Aus dem Vergleich ausgenommen wurden Strukturmodelle mit Fehlordnungen sowie die mit Hydrogendisulfat-Anion, $H(S_2O_7)^-$, und die der Dischwefelsäure, $H_2S_2O_7$. Im Bereich von 172 bis 270 pm wurden keine S–O-Abstände dokumentiert.^[42, 57, 58, 61-75, 77, 78, 80-88]

Durchschnittlich am längsten sind die S–O-Bindungen der schwefelverbrückenden Sauerstoffatome (O_{br}), deren gemittelte S– O_{br} –S-Winkel bei 122° liegen ($\varphi_{min} 117^\circ$; $\varphi_{max} 128^\circ$). Der Unterschied zwischen den anderen durchschnittlichen Abständen wird

innerhalb der Kristallstruktur unter Einbeziehung der Umgebung der Anionen deutlich. Demnach ist die S–O-Bindung verlängert (vgl. $SO_3(g)$: 142 pm)^[6, 33], sobald ein Ladungsausgleich der Sauerstoffatome (O_{io}) mit ihren angrenzenden Kationen (A in **Abb. 6**, Seite 6) stattfindet. Für den einfachsten Fall findet der Ladungsausgleich über eine Kationensorte gemäß der allgemeinen Summenformeln $M^{(a)}_2(S_2O_7)$, $M^{(b)}(S_2O_7)$, $M^{(c)}_2(S_2O_7)_3$ und $M^{(d)}(S_2O_7)_2$ statt ($M^{(a)+} = (IO_2)$,^[66] Ag,^[73] Cs,^[70] K,^[62] Li,^[83] Na,^[68] Pyridin^[87]; $M^{(b)2+} = Cd$,^[65] Hg,^[82] Mg,^[85] Pd,^[75] (UO_2) ^[74]; $M^{(c)3+} = Bi$,^[84] Sb^[63]; $M^{(d)4+} = Te$,^[42] Zr^[88]). Diese Vielfalt an aufgeführten Strukturbeispielen gibt die Toleranz des Disulfat-Anions gegenüber den unterschiedlich großen und geladenen Kationen wieder.

Des Weiteren vermag das Disulfat-Anion als Ligand in komplexen Anionen aufzutreten.^[38, 58, 61, 72, 77-79, 81, 88] In den meisten bislang charakterisierten Verbindungen findet die Koordination bidentat an das jeweilige Metallzentrum (M in **Abb. 6**, Seite 6) statt, allerdings lassen sich auch Ausnahmen von dieser Beobachtung finden. Als einfache Beispiele sind die Bis- $[M^{(e)}(S_2O_7)_2]^-$, Tris- $[M^{(f)}(S_2O_7)_3]^{2-}$ und Tetrakis(disulfato)metallate $[M^{(g)}(S_2O_7)_4]^{4-}$ zu nennen ($M^{(e)3+} = B$,^[80, 81, 86] Au^[72]; $M^{(f)4+} = Ge$,^[76-78] Si,^[58, 76-78] Sn,^[76, 78] Ti,^[77, 79] Pd,^[61] Pt^[48]; $M^{(g)4+} = Si$,^[77] Ge,^[77] Zr,^[79, 88] Hf^[79]). Der Ladungsausgleich der komplexen Anionen kann dabei sowohl über mono- als auch bivalente Kationen unterschiedlicher Größen realisiert werden. In allen Komplexen liegen koordinative Bindungen der Sauerstoffatome (O_{ko}) zu den Metallzentren ($M^{(e-g)}$) vor, wodurch die S– O_{ko} -Bindungen meist deutlich länger als 150 pm sind. Der zuvor angestellte Vergleich von S–O-Bindungslängen gibt deutliche Tendenzen wieder. Die Grenzen sind jedoch aufgrund weiterer Effekte wie Ionenradien sowie Polarisations- und Packungseffekten nicht eindeutig.

Die Synthese der aufgeführten Verbindungen erfolgte meist aus rauchender Schwefelsäure (65 % SO_3) oder reinem Schwefeltrioxid. Je nach Verbindung wurde dafür das entsprechende Sulfat, Oxid, Chlorid oder auch Carbonat als Edukt in der auch später aufgefundenen Oxidationsstufe vorgelegt. Um das Kristallisationsverhalten der angestrebten Verbindungen zu verbessern, wurden die Synthesen häufig unter Solvothermalbedingungen durchgeführt (Kapitel 3.2, Seite 19).

Aufgrund mangelnder Systematik der vorangegangenen Untersuchungen lässt sich kein fundierter Bildungsmechanismus formulieren. Wie zuvor angeführt, liegt das benötigte Anion in Form der Dischwefelsäure, $H_2S_2O_7$, bereits in Oleum vor.^[36] Demnach mag die Kristallisation der Disulfatsalze nach erfolgter Dissoziation eingesetzter Edukte energetisch günstiger sein als die erneute Bildung der Ausgangsverbindungen. Im Falle der komplexen Anionen erscheint deren Formierung durch Solvatisierungseffekte bereits innerhalb des

Solvens als plausibel. Die postulierte Bildung von gasförmigem Chlorwasserstoff oder Chlor aus den eingesetzten chloridhaltigen Ausgangsverbindungen konnten in den zuvor genannten Reaktionssystemen bislang nicht experimentell nachgewiesen werden.^[61, 78, 79, 88]

Offen bleibt außerdem, welchen Einfluss die ladungsstabilisierenden Kationen auf die spätere Kristallstruktur ausüben. Als Beispiele hierfür lassen sich die charakterisierten Silicate und Germanate der Tris- und Tetrakis(disulfato)metallate heranziehen. Für diese sind bereits eine Vielzahl an Verbindungen mit unterschiedlichen Kationen bekannt (*Germanate*: Alkalimetalle ($Li^+ - Cs^+$), $(NH_4)^+$, Ag^+ , Sr^{2+} , Ba^{2+} , Pb^{2+} , ${}^1_{\infty}[HgCl_{2/2}]^+$; *Silicate*: Alkalimetalle ($Na^+ - Cs^+$), $(NH_4)^+$, Ag^+ , Ba^{2+} , Sr^{2+}).^[58, 76-78] Bislang führt alleinig der Einsatz von Strontium als Gegenkation zur Bildung des Tetrakis(disulfato)germanats und -silicats (**Abb. 7**).^[77]

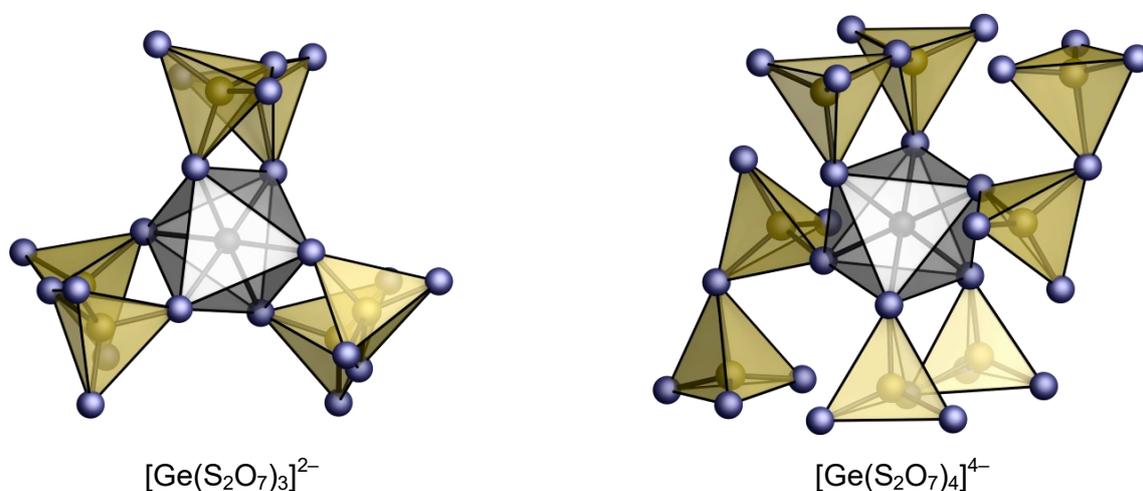


Abb. 7: Kristallstrukturen der komplexen Anionen aus $Li_2[Ge(S_2O_7)_3]$ (links) und $Sr_2[Ge(S_2O_7)_4]$ (rechts).^[77, 78] Die Germaniumatome sind in Schwarz, die Schwefelatome in Gelb und die Sauerstoffatome in Blau gezeichnet.

Interessanterweise wird unter Verwendung nahezu gleich großer Bleikationen (vgl. der Ionenradien: Sr^{2+} 118 pm gegen Pb^{2+} 119 pm)^[89] und gleicher Koordinationszahl (CN = 9) das Tris(disulfato)germanat erhalten.^[77] Dies zeigt unter anderem, wie wichtig systematische Studien zur Bildung von Polysulfaten sind. Ausgehend von Ionenradien, Ladung oder dem Koordinationsverhalten eingesetzter Edukte können bislang keine verlässlichen Vorhersagen zu späteren Strukturen getroffen werden. Die Kristallstrukturen von Palladiumdisulfat, $Pd(S_2O_7)$,^[75] und Tris(disulfato)silicaten, $[Si(S_2O_7)_3]^{2-}$,^[58] beweisen dies eindrucksvoll. In diesen Verbindungen liegen Palladium- und Siliciumatome entgegen ihrer gewöhnlichen Koordinationsumgebung (quadratisch planar für Pd und tetraedrisch für Si) beide oktaedrisch von Disulfatliganden koordiniert vor.

2.2 Kristallstrukturen mit Trisulfat-Anionen, $(S_3O_{10})^{2-}$

Die Neigung des Schwefeltrioxides unter Ausschluss von Wassermolekülen immer längere (SO_4) -Ketten zu bilden wurde bereits eingangs erwähnt. Bislang konnte die Trischwefelsäure, trotz Hinweisen zu ihrer Existenz in rauchender Schwefelsäure ($> 60\% SO_3$), strukturell nicht charakterisiert werden. Allerdings gelingt die Kristallisation ihrer Salze – den Trisulfaten, $(S_3O_{10})^{2-}$, und Hydrogentrisulfaten, $(HS_3O_{10})^-$ – aus Oleum ($65\% SO_3$) oder reinem Schwefeltrioxid.^[90] Frühe Syntheseversuche mit Kaliumsulfat und SO_3 belegen die generelle Existenz von Trisulfat-Anionen und das erhaltene Produkt wird in nachvollziehbarer Weise als Addukt zweier SO_3 -Moleküle an das Sulfat-Anion diskutiert.^[44] Die Strukturaufklärung aus Röntgenbeugungsexperimenten gelang 1954 mit der Kristallstruktur von Nitryliumtrisulfat, $(NO_2)_2(S_3O_{10})$.^[90, 91] Bis heute sind nur wenige Kristallstrukturen von Trisulfaten aufgeklärt worden. Im Falle der einfachen Salze, bei denen die Ladung eines Trisulfat-Anions durch eine Kationensorte ausgeglichen wird, gelingt die Kristallisation mit den bivalenten Kationen Pb^{2+} , Sr^{2+} und Ca^{2+} aus rauchender Schwefelsäure.^[85, 92]

Des Weiteren existiert die Verbindung $I_2(S_3O_{10})(SO_4)_2$, welche neben $I_2(S_2O_7)(SO_4)_2$ ausgehend von I_2O_5 aus Oleum ($65\% SO_3$) oder reinem SO_3 erhalten werden kann.^[85] In diesem Zusammenhang bleiben die jeweiligen Reaktionsmechanismen, die zur Bildung der entsprechenden Verbindungen führen, offen. Der SO_3 -Gehalt des Reaktionssystems wird maßgeblichen Einfluss auf das Bildungsverhalten ausüben.

Zuletzt zeigt das Beispiel der komplexanionischen Verbindung $Ba_2[Pd(HS_2O_7)_2(S_3O_{10})_2]$, dass auch das Trisulfat-Anion als Ligand an Metallzentren wie Pd^{2+} koordinieren kann. In einer für Pd^{2+} gewohnt quadratisch planaren Koordination greifen in dieser Verbindung alle Liganden monodentat an das Metallzentrum an.^[93]

Weitere Kristallstrukturen reiner Trisulfate $(S_3O_{10})^{2-}$ sind in den internationalen Strukturdatenbanken der ICSD (Version 2019.2) und CSD (Version Mai 2019) bislang nicht veröffentlicht. Um trotzdem eine annähernd aussagekräftige Übersicht (**Abb. 8**) der S–O_{br}–S-Bindungsverhältnisse skizzieren zu können, werden zusätzlich die Daten aus den Kristallstrukturen der drei literaturbekannten Hydrogentrisulfate des Na^+ , K^+ und Rb^+ aufgeführt.^[94] Das Histogramm gibt für die S–O-Abstände in (Hydrogen)-Trisulfat-Anionen eine deutliche Asymmetrie der schwefelverbrückenden S–O_{br}–S-Bindungen wieder.

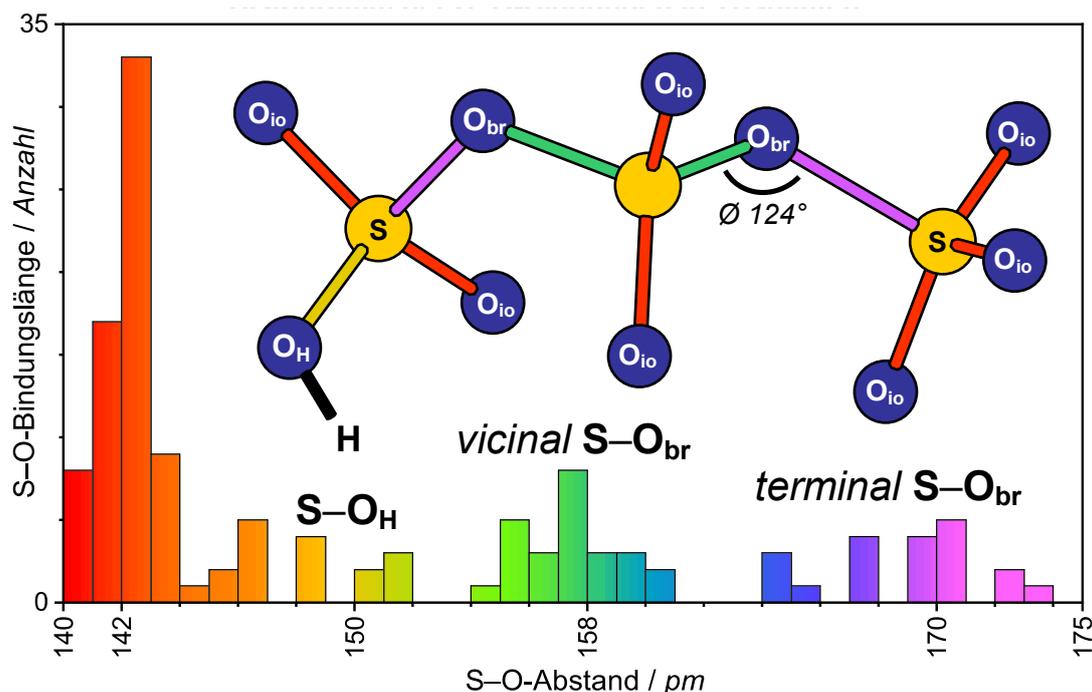


Abb. 8: Histogramm der S-O-Abstände in den Kristallstrukturen der (Hydrogen)-Trisulfat-Anionen.^[85, 90, 92, 94] Die in Richtung Addukt-SO₃ zeigenden S-O_{br}-Bindungen werden als *terminale* und die in Richtung Zentrum des Anions gerichteten als *vicinale* Bindungen bezeichnet.

So sind die zum Zentralatom gerichteten, und als *vicinal* bezeichneten S-O_{br}-Bindungen mit einer durchschnittlichen Länge von 157 pm kürzer als ihre Analoga in den Disulfat-Anionen (vgl. Ø 163 pm in $(S_2O_7)^{2-}$). Gleichzeitig sind die nach außen gerichteten *terminalen* S-O_{br}-Bindungen mit einer durchschnittlichen Länge von 170 pm deutlich verlängert. Diese Beobachtung demonstriert den zuvor erwähnten Addukt-Charakter der SO₃-Einheiten an das hier als Lewis-Base auftretende Sulfat-Anion.

2.3 Kristallstrukturen höherer Polysulfate, $(S_nO_{3n+1})^{2-}$ ($n = 4-6$)

Im Bereich der Polysulfat-Anionen mit mehr als drei Schwefelatomen war für lange Zeit die durch DE VRIES und MIJLHOFF charakterisierte Kristallstruktur des Kaliumpentasulfats, $K_2(S_5O_{16})$, als einzige bekannt.^[95] Die jüngsten Bemühungen, aus reinem Schwefeltrioxid Polysulfate in Form charakterisierbarer Einkristalle zu erhalten, führten nicht nur zu weiteren Pentasulfaten, $(S_5O_{16})^{2-}$,^[51] sondern auch zu dem bisher fehlenden Tetrasulfat, $(S_4O_{13})^{2-}$ ^[47, 49, 59, 85]. Zudem führte die Verlängerung der bekannten Pentasulfate um eine weitere SO₃-Einheit zu Hexasulfaten, $(S_6O_{19})^{2-}$.^[50] Dies mag vor allem in dem Solvenswechsel von Oleum zu reinem SO₃ begründet sein. Darin bilden sich unter den geeigneten Umständen der Solvothermalsynthese längere (S_nO_{3n+1}) -Ketten aus. Die Anzahl bekannter Strukturdaten ist in

diesem Bereich stark begrenzt, wodurch eine Ableitung allgemeiner Bindungstrends wenig vertrauenswürdig erscheint. Festzuhalten ist, dass die Alternanz zwischen *vicinalen* und *terminalen* S–O_{br}-Bindungen bis zum Hexasulfat markant steigt (**Abb. 9**). Entsprechend sind die Wechselwirkungen zwischen den äußeren schwefelverbrückenden Sauerstoffatomen (O_{br}) und den terminalen Schwefelatomen kaum noch erkennbar. Gleichzeitig fallen sie weit aus dem Radius kovalenter Einfachbindungen heraus (vgl. S–O_{kovalent} = 166 pm).^[96]

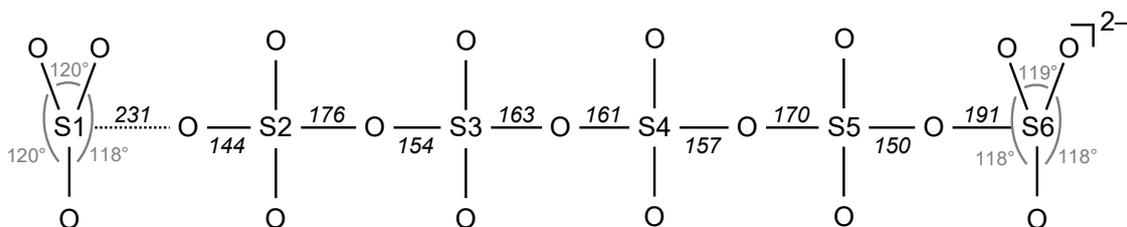


Abb. 9: Bindungslängenalternanz der S–O_{br}-Bindungen in $(NH_4)_2(S_6O_{19})$. Kursiv eingezeichnete Bindungslängen in pm. S–O–S-Winkel der endständigen SO₃-Einheiten in Grau.

Die beschriebenen *terminalen* S–O_{br}-Abstände betragen in $Rb_2(S_6O_{19})$ 221 pm und in $(NH_4)_2(S_6O_{19})$ 231 pm. Die korrespondierenden *vicinalen* S–O_{br}-Abstände betragen 145 und 144 pm und nähern sich dem Bereich der ladungsausgleichenden ionischen S–O_{io}-Bindungen an.^[50] Die zusätzlich ausgeprägte Fehlordnung der terminalen SO₃-Gruppen in Rubidiumhexasulfat kann ebenfalls als Folge der schwach ausgeprägten Wechselwirkung verstanden werden. Diese führt zu einer erhöhten Beweglichkeit endständiger Sauerstoffatome der (S6O₃)-Gruppe.

Zusammenfassend müssen zum besseren Verständnis der beobachteten Bindungsverhältnisse und zum allgemeinen Bildungsverhalten weitere Daten ermittelt werden. Bei den wenigen Strukturbeispielen bleiben berechnete Zweifel, welchen Einfluss die Ladung und Größe der Gegenkationen auf die Bildung und Länge der (SO₄)-Ketten ausüben. Zudem bleibt es in einigen Fällen offen, ob es sich bei den erhaltenen Verbindungen um isolierte Singularitäten oder um reproduzierbare Ergebnisse handelt.

3 Synthesemethoden

3.1 Gewinnung von SO₃

Der Darstellung von Schwefeltrioxid im Labormaßstab liegen nachvollziehbare chemische Reaktionen aus technisch gut verfügbaren Edukten zugrunde. Die wesentliche Herausforderung liegt nicht in der allgemeinen Umsetzung der Ausgangsstoffe, sondern in den Details der präparativen Herangehensweise. Hinzu kommen die hohe Oxidationskraft des Produktes und dessen explosionsartige Hydrolysegeschwindigkeit.^[97, 98] Damit entspricht das Gefahrenpotenzial dem Umgang mit giftigen (z. B. Metallcarbonylen) und radioaktiven Chemikalien (Actinoiden). Es ist in gleicher Weise bei gewissenhaftem Umgang dennoch gut beherrschbar. Aus präparativer Sicht ist die wesentliche Herausforderung der SO₃-Chemie, die Kontamination mit Wasser und damit die Rückreaktion zu Hydrolyseprodukten während des Synthesevorgangs zu verhindern. Wie bei allen chemischen Reaktionen, in denen der Kontakt der Edukte mit Wasser oder Luftsauerstoff zu ungewollten Nebenreaktionen führt, ist die mehr als hundert Jahre bewährte Schlenktechnik unter Verwendung von Schutzgasen wie Stickstoff oder Argon das Hilfsmittel der Wahl.^[99, 100] In diesem Zusammenhang bietet die Fähigkeit von SO₃ in Kontakt mit (Luft-)Feuchtigkeit augenblicklich ein gut sichtbares farbloses Schwefelsäure-Aerosol zu bilden, einen gewissen Vorteil. So werden dem Ausführenden eventuell entstandene präparative Missgeschicke im Umgang mit SO₃ schnell bewusst. Nicht zuletzt deswegen ist die Darstellung von SO₃ aus SO₂ und O₂ (**Abb. 10**) über einen Vanadiumkatalysator ein beliebter Versuch in der chemischen Grundausbildung.

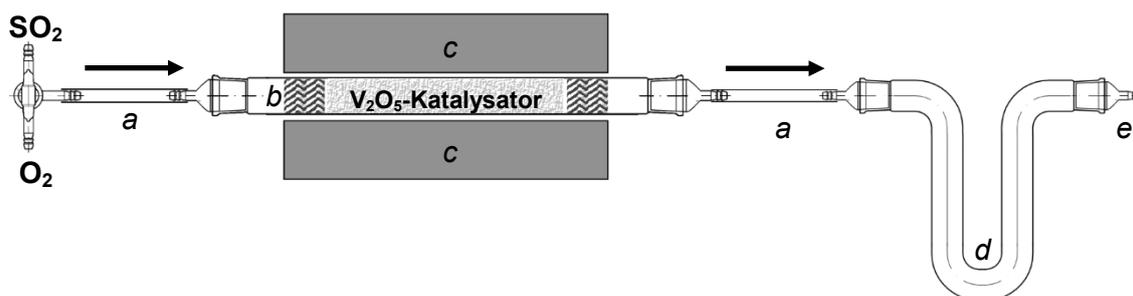


Abb. 10: Darstellung von SO₃ aus O₂- und SO₂-Gas. Die Gase werden über CaCl₂ gefüllte Säulen getrocknet und über ein Dreiwegeventil vereint. Chemisch inerte Verbindungsstücke aus FEP-Schlauch (a) führen das Gasgemisch durch ein Reaktionsrohr aus Quarzglas (b). Der in diesem Rohr befindliche Katalysator, bestehend aus V₂O₅-beschichtetem Kieselgel, wird über einen Widerstandsrohrofen (c) auf 450 °C geheizt. Das entstehende gasförmige SO₃ kondensiert im dahinter geschalteten U-Rohr (d) unter Zuhilfenahme eines Eisbades. Nichtverbrauchte Reaktionsgase reagieren in den nachgeschalteten Waschflaschen ab.

Eine pragmatischere Route zur Gewinnung von SO₃ ist die Dehydratisierung konzentrierter Schwefelsäure über Phosphorpentoxid (**Abb. 11**, Seite 15).^[15] Als zweckmäßig erweist sich hierfür schon die einfache Kombination eines mit gepulvertem P₄O₁₀ gefüllten Dreihalskolbens und eines Tropftrichters. Letztgenannter kann wahlweise mit konz. Schwefelsäure oder – zur Steigerung der SO₃-Ausbeuten – rauchender Schwefelsäure (65 % SO₃) befüllt werden. Die durch wiederholtes Zugabe der Schwefelsäure (1–2 mL pro halber Stunde) ablaufende Reaktion von H₂SO₄ mit P₄O₁₀ zu SO₃ und Polyphosphorsäuren findet hierbei gut kontrollierbar statt.^[20, 42, 47-51, 61, 75, 94, 101-104] Gleichzeitiges Erwärmen des Reaktionskolbens auf über 130 °C Ölbadtemperatur zwingt das entstehende SO₃ in die Gasphase. Durch zeitgleiches Kühlen angeschlossener Schlenkampullen resublimiert – nach einer mehrminütigen Anlaufphase – SO₃ in den Ampullen und kann so in hoher Reinheit und im Grammmaßstab gewonnen werden. Dieser Vorgang ist für den sicheren Ablauf der Synthesemethode essenziell, da der entstehende Druck in der abgeschlossenen Reaktionsapparatur sonst zwangsläufig zum Zerbersten dieser führen würde. Auf diesem Wege wurden in vorangegangenen Arbeiten bis dahin unbekannte Polysulfate und -derivate erhalten.^[42, 47-51, 61, 75, 94, 101-103, 105]

Dieser präparative Zugang zu Polysulfaten weist allerdings mehrere Schwächen auf. Diese liegen vor allem in der Reproduzierbarkeit erhaltener Verbindungen. So wurde das gewonnene Schwefeltrioxid zur Gewinnung analysierbarer Einkristalle fast ausschließlich in abgeschmolzenen Glasampullen mit entsprechenden Vorläuferverbindungen zur Reaktion gebracht. Zum Abschmelzen dieser Solvothermalansätze mussten mit SO₃ befüllte Ampullen von der SO₃-Apparatur abgenommen werden, um anschließend an einer Abschmelzapparatur im Feinvakuum mithilfe eines Erdgas-Sauerstoffbrenners verschlossen zu werden (**Abb. 11**, Seite 15). Trotz geübter Handgriffe und der Option, die Ampullen im Schutzgasgegenstrom zu überführen, zeigte sich in den Ampullen häufig die Bildung des farblosen Schwefelsäure-Aerosols und damit eine ungewollte Kontamination mit Wasser. Wenngleich das Einbringen geringer Mengen von Protonen zur Bildung bis dahin unbekannter Hydrogenpolysulfate führte,^[94, 103, 105] sind diese Ergebnisse nur schwer zu reproduzieren. Allein dieser Aspekt erforderte die Weiterentwicklung der bisherigen Syntheseapparatur. Des Weiteren ergab sich rasch die Frage, ob in der Synthese unterschiedliche Mengen an verwendetem SO₃ zu unterschiedlichen Reaktionsprodukten führen würden.

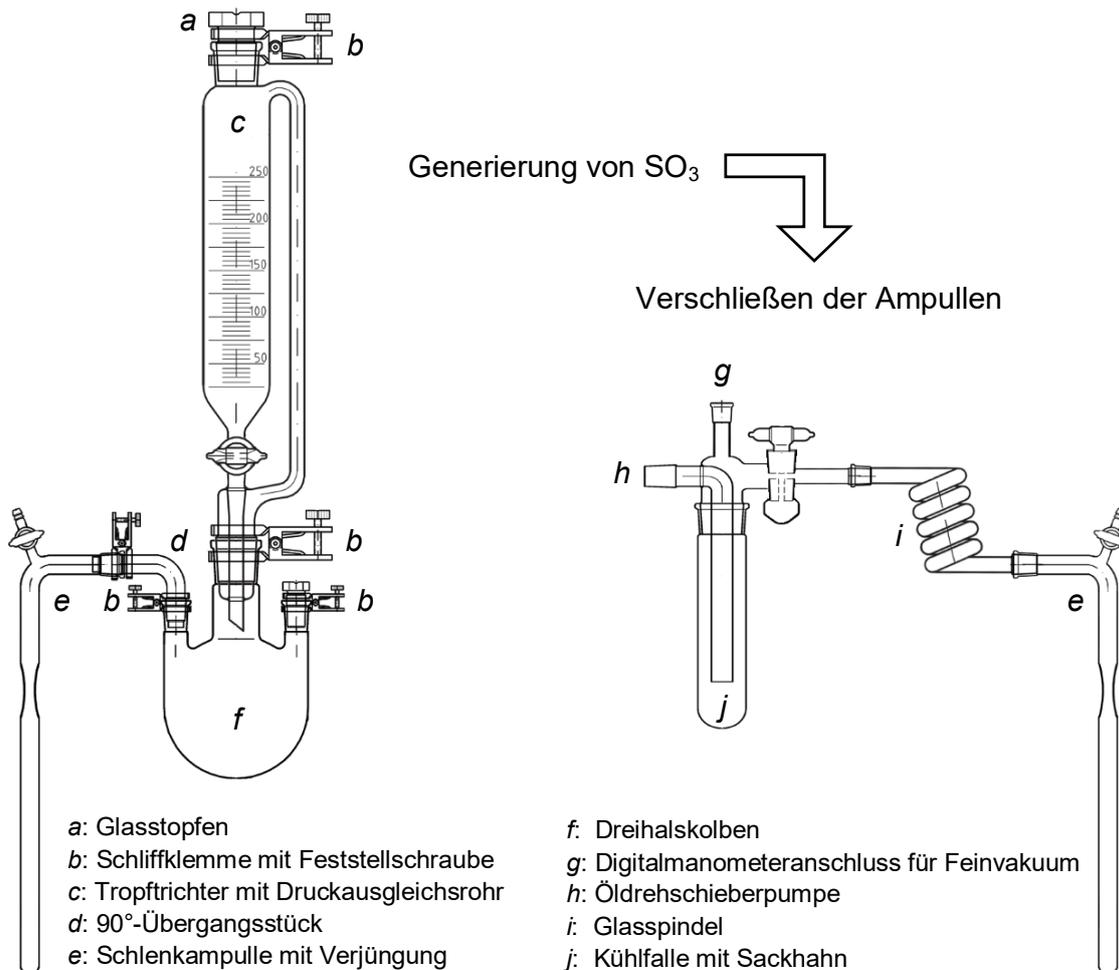


Abb. 11: Darstellung von SO_3 (links) mit anschließendem Abschmelzen des Solvothermalansatzes an einer Vakuumabschmelzapparatur (rechts).

Mit der oben beschriebenen Apparatur gelingt es, die entsprechende Stoffmenge an SO_3 höchstens im Grammmaßstab zu variieren. Zusätzlich ist die Ausbeute an SO_3 stark abhängig von der Qualität der verwendeten Edukte sowie dem Geschick des Präparierenden.

Im Rahmen dieser Arbeit wurde die bisherige Synthesearratur bezüglich der zuvor genannten Schwächen weiterentwickelt. Eine wesentliche Herausforderung bestand zunächst in der Suche nach korrosionsbeständigen Bauteilen, die einen möglichst wartungsfreien Einsatz der Apparatur gewährleisten sollten. Als chemisch gegenüber SO_3 weitgehend inert beweisen sich polyfluorierte Kunststoffe wie Polytetrafluoroethylen (PTFE) und Fluorethylenpropylen (FEP).^[106] Diese finden sich in Form von Spindelventilen (PTFE) und Verbindungsschläuchen (FEP) in der finalen Apparatur wieder (**Abb. 12**, Seite 17). Der klare Vorteil von PTFE-Spindelventilen (**Abb. 12**, Seite 17, **V1–6**) gegenüber Glasküken liegt in ihrer fettfreien Verwendbarkeit. Dadurch entfällt das Risiko Schmiermittelrückstände, die durch die Verwendung herkömmlich gefetteter Glashähne nicht auszuschließen sind, in laufende

Syntheseprozesse einzubringen. Folglich wurde auch für den an der Apparatur angeschlossenen Schutzgasverteilerrechen (engl. *Schlenkline*) auf Glaspenthähne verzichtet. Die benötigten Verbindungen aus FEP-Schlauch lassen sich durch Erwärmen mit einem Heißluftföhn oberhalb von 200 °C in die gewünschten Positionen biegen. Selbst nach mehreren Monaten Verwendung weisen sie keine sichtbaren Zersetzungsspuren auf.

Um den während der Synthese entstehenden Druck innerhalb der Apparatur sowie das angelegte Vakuum überwachen zu können, wurde sowohl ein analoges (Swagelok, PGI-63-BC1.5-LAOX), als auch ein digitales Manometer (Vacuubrand, VACUU·VIEW EXTENDED) verwendet. Das digitale Manometer besteht nach Herstellerangaben^[107] unter anderem aus einem nicht näher spezifizierten Perfluoroelastomer (KALREZ[®]), welches nach mehrwöchigem Kontakt mit gasförmigem SO₃ Zersetzungserscheinungen aufweist. Diese machen sich vor allem durch eine nicht näher analysierte, stark viskose, schwarze Flüssigkeit bemerkbar, die sich im Verbindungsstück anreichert. Daraufhin wurde das entsprechende Manometer zwischen Öldrehschieberpumpe und Kühlfallen montiert, um den Kontakt mit korrosiven Chemikalien zu minimieren. Die Kontaktfläche des analogen Manometers besteht aus korrosionsbeständigem Edelstahl (AISI 316, 1.4401)^[108] und zeigt nach knapp dreijähriger Verwendung an der Apparatur keinerlei Korrosionsspuren oder Beeinträchtigungen in seiner Funktionsweise. Direkt am höchsten Punkt der Apparatur, verbunden über einen PTFE-Stopfen (NS 29/32), lassen sich so sowohl Unter- als auch Überdrücke (−1 bis 1,5 bar) ablesen und gegebenenfalls ausgleichen (**Abb. 12**, Seite 17, **O1–3**).

Die Verwendung eines Manometers und die Kontrolle über den während der Synthese entstehenden Druck ermöglichen es, das aufsteigende gasförmige SO₃ unter inerten Bedingungen zu destillieren. Gewonnen wird das SO₃ nach wie vor aus konzentrierter oder rauchender Schwefelsäure. Diese wird in regelmäßigen Zeitabständen auf gepulvertes Phosphorpentoxid getropft. Die dabei entstehenden Polyphosphorsäuren bleiben im Reaktionskolben zurück und können nach vollständigem Verbrauch der Edukte durch wässrige Verdünnung entsorgt werden.

Die Destillation des entstandenen SO₃ findet über das Mittelstück der Apparatur statt.

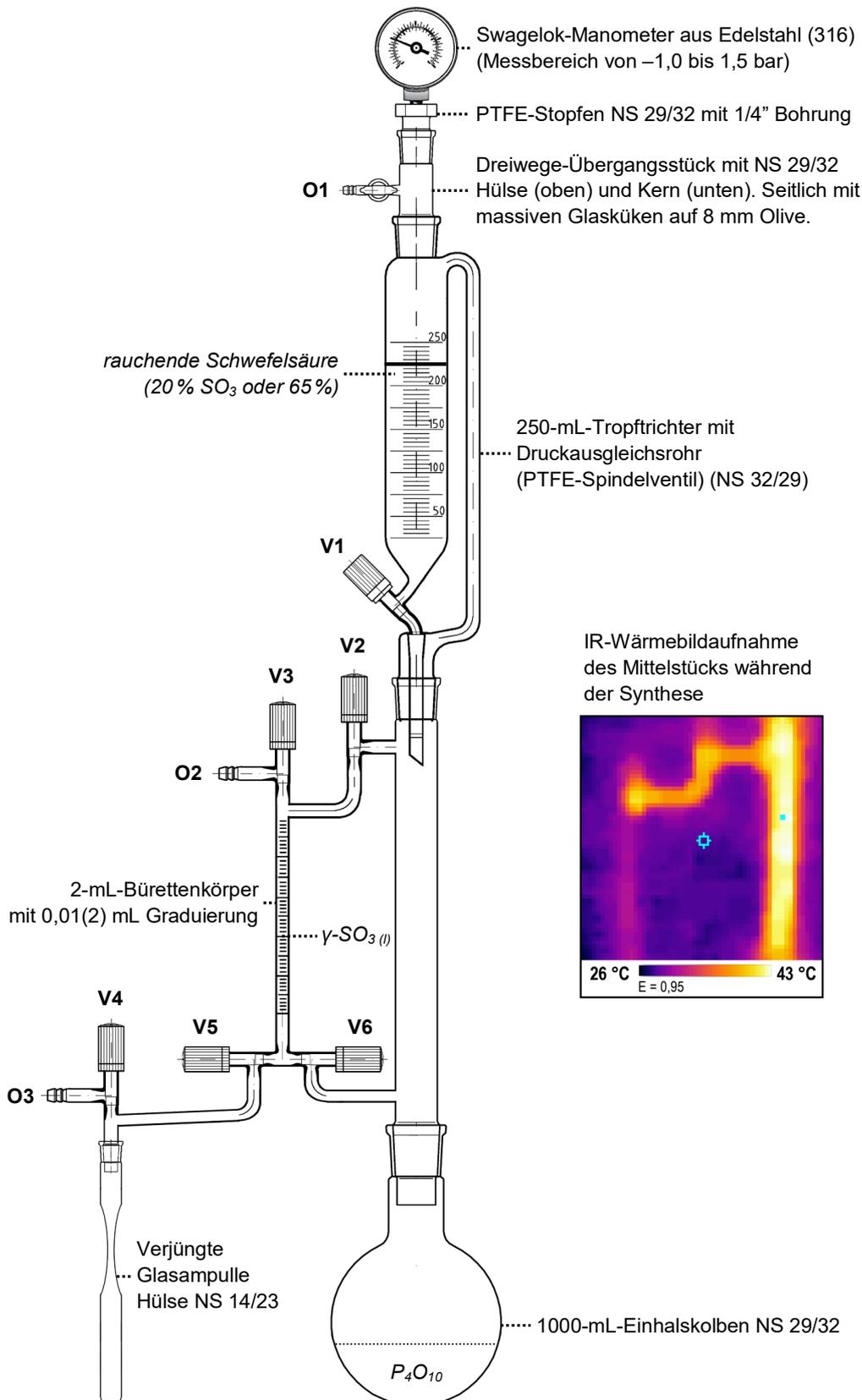


Abb. 12: Destillation von $\gamma\text{-SO}_3$ aus rauchender Schwefelsäure ($\text{H}_2\text{SO}_4 \cdot x\text{SO}_3$) und Phosphorpentoxid (P_2O_5). Glasbauteile inkl. Bürettenkörper (0,01(2) mL Graduierung) aus Borosilikatglas 3.3. V1–V6: PTFE-Spindelventile. Oliven O1–O3 an den Schutzgasrechen über FEP-Schlauch. Die IR-Wärmebildaufnahme gibt die Temperatur am Übergang zum Bürettenkörper wieder (vgl. Siedepunkt $\gamma\text{-SO}_3$ $44,8$ °C bei 1 atm)^[9].

Dieses wurde im Laufe der Arbeiten zu dieser Dissertation in Kooperation mit der Glaswerkstatt der Justus-Liebig-Universität Gießen entwickelt und nach den Wünschen des Autors mehrfach modifiziert. So findet die Kühlung des Reaktionsgases entgegen üblicher Kondensations-techniken nicht über eine Wasserkühlung (z. B. WEIGEL (LIEBIG))^[109] statt, sondern passiv über die Umgebungsluft. Die aktive Kühlung mit Wasser aus dem hauseigenen Kühlkreislauf (6–8 °C) führt nicht nur zur Kondensation der oberhalb von 16,8 °C^[17, 19, 20] flüssigen γ -Modifikation (Siedepunkt: 44,8 °C)^[9], sondern zur unerwünschten raschen Bildung der festen asbestartigen Modifikationen (Schmelzpunkte: β -SO₃ = 32,5 °C^[19] und α -SO₃ = 62,2 °C^[19, 110]). Dank passiver Kühlung findet die Kondensation des flüssigen γ -SO₃ im Bürettenkörper der Apparatur in einer solchen Geschwindigkeit statt, dass sich das verbrauchte SO₃ während des Abschmelzens einer bereits befüllten Ampulle zeitgleich wieder auffüllt. Die Größe des verwendeten Bürettenkörpers (2,00 mL mit 0,01(±0,020) mL Graduierung) ist zum einen limitiert durch die auf dem Markt verfügbaren Bauteile, als auch deren Glassorte. So werden Büretten mit noch feinerer Graduierung kommerziell nur noch in Form von Natron-Kalk-Gläsern angeboten. In diesem Punkt wäre das Verschmelzen der unterschiedlichen Glassorten (Weichglas zu Borosilikatglas 3.3) mithilfe von speziellen Verbindungsgläsern technisch möglich. Aufgrund der unterschiedlichen Ausdehnungskoeffizienten der Gläser wäre ein solcher Aufbau kostspielig und vor allem nur mäßig stabil. Unter dem Gesichtspunkt der tatsächlich für Solvothermalsynthesen benötigten Menge an SO₃ ist die Verwendung einer noch kleineren Bürette (< 2 mL) nicht wünschenswert.

Zweckmäßig lassen sich mit diesem Aufbau Volumen von bis zu 2,00 mL flüssigem γ -SO₃ mit einer Genauigkeit von ±0,02 mL entnehmen. Potenzielle Messungenauigkeiten wurden überprüft, indem die tatsächlich überführte Masse an SO₃ bestimmt wurde. **Abb. 13** (Seite 19) zeigt den Vergleich des überführten Volumens (V_{ist}), bestimmt über die Masse der entsprechend gefüllten und abgeschmolzenen Ampulle – inklusive des dazugehörigen Schliffs –, zum entsprechend abgelassenen Volumen (V_{soll}) aus der Bürette. Die ebenfalls aufgetragenen Differenzen sowie deren Mittelwert zeigen, dass während des Abschmelzvorganges aufgrund des angelegten Vakuums durchschnittlich 0,077(6) mL SO₃ verloren gehen. Diese Beobachtung tritt trotz der Tatsache auf, dass die Ampulle und deren Inhalt mit flüssigem Stickstoff gekühlt werden. Eventuell anhaftende SO₃-Reste im nicht gekühlten Bereich oberhalb der Ampulle werden durch das Erwärmen mit einem Heißluftföhn in den unteren Teil der Ampulle kondensiert. Um dieses Defizit zu kompensieren, wird der in **Abb. 13** veranschaulichte statistisch ermittelte Stoffmengenverlust zu der angestrebten Stoffmenge addiert.

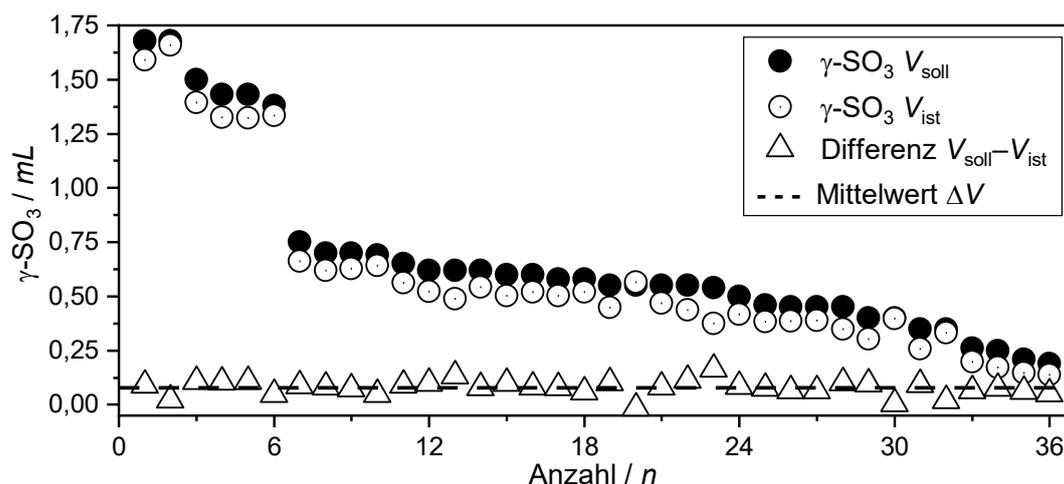


Abb. 13: Vergleich der bestimmten Volumina V_{soll} , V_{ist} und die daraus resultierenden Differenzen sowie deren Mittelwert und Fehler ΔV ($0,077(6) \text{ mL} \pm 0,15(1) \text{ g}$). Dichte ρ_{SO_3} bei $20^\circ\text{C} = 1,920 \text{ g} \cdot \text{mL}^{-1}$.^[18]

So kann im geübten Umgang mit der Apparatur eine Messgenauigkeit des überführten SO₃ von bis zu 0,028 mL (0,66 mmol) erreicht werden. Diesbezüglich konnte hier im Vergleich zu vorherigen Versuchsaufbauten, bei denen die Genauigkeit höchstens im Grammbereich lag, eine Verbesserung um zwei Zehnerpotenzen erreicht werden. Durch die im Rahmen dieser Promotion entwickelte Apparatur wurde erstmals der quantitative Einsatz von SO₃ bei bekannten Stoffmengenverhältnissen ermöglicht.

3.2 Solvothermalsynthesen

Die in dieser Arbeit vorgestellten Verbindungen wurden ausschließlich aus Solvothermalsynthesen dargestellt. Als Reaktionsbehälter dienten Glasampullen aus Borosilikatglas 3.3 mit Wandstärken von 1,6–2,0 mm und Außendurchmessern von 16 mm. Diese wurden nach erfolgreicher Beladung der Edukte, einschließlich des SO₃, mithilfe eines Sauerstoff-Erdgas-Brenners an im Vorhinein verjüngten Stellen abgeschmolzen.

Im geschlossenen System lässt sich das verwendete Solvens aufgrund des autogen einstellenden Druckes über seinen normalen Siedepunkt erwärmen. Mitunter verbessert dies das Löslichkeitsverhalten eingesetzter Edukte sowie deren Reaktivität. Zudem wird die Synthese thermodynamisch stabiler Produkte ermöglicht, welche über hohe Temperaturen bei Atmosphärendruck nicht zugänglich sind. In gleicher Weise wird das Kristallisationsverhalten gelöster Ionen positiv beeinflusst, wodurch in vielen Fällen der Zugang zu analysierbaren Einkristallen jeweiliger Verbindungen ermöglicht wird.^[111, 112] Außerdem vermag der im jeweiligen System herrschende Druck das Polymerisationsverhalten des hier eingesetzten Solvens SO₃ zu beeinflussen.

3.3 Thermodynamische Faktoren im SO₃-System

Anhand der bekannten und beeinflussbaren Menge an Schwefeltrioxid in den Ampullen können Annahmen über herrschende Drücke während der Synthese angestellt werden. Die dafür benötigten Dampfdrücke in Abhängigkeit der Temperatur, bestimmt durch ABERCROMBY und TILEY,^[31] führen zur folgenden Dampfdruckkurve (**Abb. 14**, Seite 21), beschrieben durch die Antoine Gleichung (Gl. 1):

$$\log_{10}(p) = 4,20515 - \left(\frac{892,175}{T - 103,564} \right) \quad (\text{Gl. 1}).$$

Die herrschenden Drücke p in bar wurden in Abhängigkeit der Temperatur T in Kelvin für einen Temperaturbereich von 59–224 °C ermittelt. Mithilfe von Gl. 1 können bei ausreichend großen Mengen SO₃ die Belastungsgrenzen der verwendeten SO₃-Ampullen bestimmt werden.

Im Rahmen dieser Arbeit wurden solche Belastungstest am Beispiel zweier mit SO₃ gefüllten Ampullen durchgeführt (1,923 g (24,0 mmol) und 1,798 g (22,5 mmol)). Bei Heizraten von 10 °C · h⁻¹ zerbarsten diese im Rohrwiderstandsofen bei Temperaturen von 159 °C und 156 °C. Unter Verwendung von (Gl. 1) lässt sich vereinfacht annehmen, dass in den Ampullen SO₃-Drücke von 30 bar geherrscht haben müssen (**Abb. 14**, Seite 21). Um hier statistisch belastbare Werte zu erhalten, sollten diese Belastungstests mehrfach und unter gleichen Umgebungsbedingungen wiederholt werden. Dies wurde aus Sicherheitsgründen nach dem zweiten Versuch unterlassen, da sich deutliche Spuren der explodierten Ampullen an der Ofenbehausung bemerkbar machten.

Neben dieser praktischen Herangehensweise besteht außerdem die Möglichkeit die Druckfestigkeit verwendeter Glasrohre anhand folgender Gleichung^[113] abzuschätzen (Gl. 2):

$$P_{\max} = \frac{WD \cdot 140 \text{ bar}}{AD - WD} \quad (\text{Gl. 2}).$$

Der Druckwiderstand (p_{\max}) für die hier mit den oben genannten Wandstärken (WD) und Außendurchmesser (AD) verwendeten Glasrohre beträgt somit 20 bar. Allerdings bezieht sich genannte Formel (Gl. 2) auf einen zylindrischen Hohlkörper frei von thermischer Belastung.

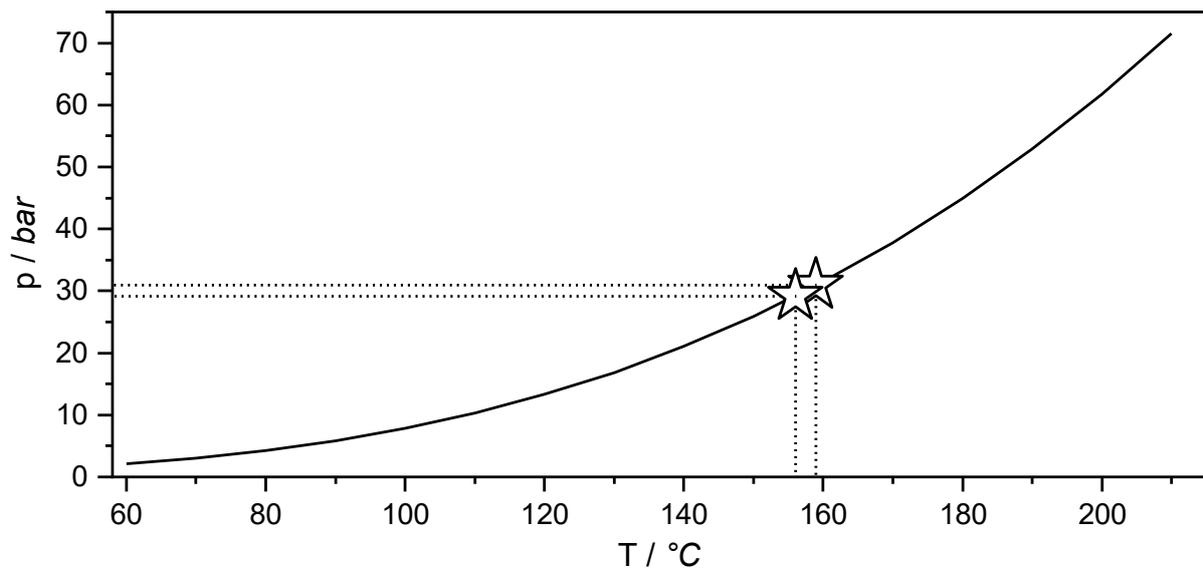


Abb. 14: Dampfdruckkurve von Schwefeltrioxid im Bereich von 59–224 °C. Eingezeichnete Temperaturwerte entstammen Druckversuchen SO₃ gefüllter Glasampullen.

Im Wesentlichen sollen diese praktischen als auch theoretischen Überlegungen zeigen, dass es sich bei den in dieser Arbeit bevorzugten maximalen Reaktionstemperaturen von 120 °C (13,3 bar)^[31] um gut beherrschbare Synthesebedingungen handelt. Trotzdem müssen während der Synthese Sicherheitsvorkehrungen in Form von Abschirmungen und ausreichender Abluft gewährleistet sein. Diese sind nötig, da Fehlfunktionen der Öfen nicht ausgeschlossen werden können und zudem gasförmige Produkte zu zusätzlichem Druck führen können.

3.4 Visuelle Einblicke in die Solvothermalsynthese (Glasofen)

Ein Großteil der Solvothermalsynthesen zur Darstellung von Polysulfaten wurde in Rohr widerstandsöfen durchgeführt. Hauptbestandteil dieser sind Pythagorasrohre, welche umwickelt mit Kanthaldraht und entsprechend angelegter Stromstärke, Temperaturen von bis zu 1300 °C erreichen können. Die jeweilige Temperatur in Abhängigkeit zu Spannung und Stromstärke wird über eine Steuereinheit sowie einen daran angeschlossenen Temperaturfühler (pT-Element) geregelt. Dieser Aufbau verspricht einen möglichst geringen Temperaturgradienten entlang des Ofenrohres und somit ideale Wachstumsbedingungen für kristalline Phasen. Um den Wärmeverlust nach außen zu minimieren, sind diese Öfen entsprechend mit Steinwolle isoliert und zur sicheren Handhabung mit einer Stahlmantelung geschützt. In einer konventionellen Solvothermalsynthese durchlaufen die vorgelegten Ausgangsstoffe in der Ampulle ein Temperaturprogramm. Dieses zeichnet sich häufig durch eine Heiz-, eine Halte-

und eine Abkühlphase aus. Vor allem Schmelz- und Siedepunkte des verwendeten Solvens und der Reaktionsedukte (Dampfdruckverhalten) sowie das Kristallisationsverhalten der gewünschten Zielverbindungen sind wichtige Faktoren bei der Wahl des Temperaturprofils. Allerdings sind derartige Abschätzungen bei der Synthese von neuartigen Verbindungen mit unbekanntem physikalischen Eigenschaften streng genommen unmöglich. So findet die Wahl der Synthese- und Kristallisationsbedingungen häufig durch wiederholtes Ausprobieren und Verfeinern der Parameter statt. Einen optischen Einblick, welche Phasen, Farben und Kristallisationsvorgänge während des Versuchablaufs im Ofen stattfinden, ist mit den konventionellen Öfen nur unter Verletzung von Sicherheitsaspekten möglich. Da die Solvothermalsynthesen häufig unter beträchtlichem Druck und an der Grenze der Belastbarkeit der Ampullen verlaufen, kann das Bewegen der Ampullen zum spontanen Zerbersten führen. Abgesehen davon würde so das Wachstum von Einkristallen gestört, welche für die spätere Strukturbestimmung mittels Einkristalldiffraktometrie essenzielle Informationen liefern.

Im Verlauf dieser Arbeit wurden Möglichkeiten gesucht, einen visuellen Einblick in laufende Syntheseprozesse zu erhalten. Da die oben genannten Punkte keineswegs neu sind, haben Hersteller von Spezialöfen inzwischen begonnen Lösungen dafür anzubieten. So hat beispielsweise die Firma BÜCHI Labortechnik AG (Flawil, Schweiz) einen programmierbaren Glasofenaufbau (GLASS OVEN B-585) mit Trocken- und Kugelrohreinsätzen entwickelt. In diesem ist es möglich, stattfindende Prozesse bei Temperaturen von bis zu 300 °C zu beobachten. Praktischer Nachteil dieses kommerziell erwerblichen Gesamtpaketes ist, dass erfahrungsgemäß die Ansätze in verschlossenen Glasampullen zu einem geringen Prozentsatz zerbersten und somit den Ofenkörper aus Glas zerstören können. Dies passiert vor allem dann, wenn Reaktionen mit hochreaktiven Edukten untersucht werden oder die verwendeten Ampullen an ihre Belastungsgrenzen geheizt werden. Im Gegensatz zu Öfen aus Glas hält sich der dabei entstehende Schaden in Öfen aus Pythagoraskeramik in Grenzen. Dort kann der entstehende Druck beim Zerbersten zu den Rohrenden hin entweichen und entstandene Scherbenreste verbleiben in der Ofenbehälterung. In der kommerziellen Glasofenvariante führt das Zerbersten bei Drücken bis 30 bar zum unausweichlichen Glasbruch von speziell angefertigten Ofenbauteilen und so langfristig zu erheblichen Kosten.

In dieser Arbeit wurde zum Beobachten von Solvothermalansätzen eine kostengünstigere und pragmatischere Lösung gewählt. Als Basis für den Ofen wurde ebenfalls Glas als transparentes Baumaterial genutzt. Allerdings handelt es sich hier nicht um ein speziell angefertigtes Bauteil, sondern um einen vergleichsweise günstigen Abschnitt eines Glasrohres. Dieser lässt sich,

sollte es zu einem Bruch kommen, schnell und kostengünstig ersetzen. Um eine hinreichende Heizleistung zu erreichen, wurde das Glasrohr mit einem Heizdraht umwickelt (**Abb. 15**).



Abb. 15: Glasofen vor der Isolierung mit Steinwolle. Das rote Kunststoffrohr am rechten Ende dient als Platzhalter für die spätere Öffnung zum Beobachten der Reaktion.

Dieser erreicht nach Herstellerangaben Temperaturen bis zu 425 °C und ist mit der Steuereinheit verbunden. Isoliert und zusammengehalten wird der Aufbau durch Steinwolle und Glasfasergewebeband. Auf einer Seite des Ofens wurde eine Aussparung eingearbeitet, die das Beobachten eines Ampullenendes durch das Glasrohr – beispielsweise mit einer Mikroskopkamera – erlaubt. Entsprechende Zeitrafferaufnahmen wurden mit der Überwachungssoftware iSpy erstellt. Diese Software erlaubt es, entsprechende Werte der Temperatursteuereinheit sowie einen Zeitstempel in die Lichtbildaufnahmen einzubrennen. Die entsprechenden Erkenntnisse konnten in dieser Arbeit zur allgemeinen Verbesserung der Kristallisationsbedingungen verwendet werden. In der Reaktion von elementarem Palladium mit Schwefeltrioxid wurden mithilfe des oben beschriebenen Aufbaus erste Hinweise auf die Bildung einer bis dahin unbekanntem roten Palladiumdisulfatphase gefunden.

4 Ergebnisse und Diskussion

Die speziell in dieser Arbeit untersuchte Reaktivität ausgewählter Edukte gegenüber SO_3 legt eine Unterteilung auf Grundlage der eingesetzten Ausgangsverbindungen sowie optimierter Syntheseparameter nahe. Demnach werden eingangs zu jedem Kapitel die präparativen Details, die zur Bildung charakterisierter Verbindungen geführt haben, dargelegt, ohne dabei wiederholt auf den zuvor beschriebenen allgemeinen Syntheseweg einzugehen. Zudem spielen Strukturmerkmale erhaltener Polysulfate in dieser Arbeit eine wesentliche Rolle. So findet die Beschreibung der strukturell charakterisierten Verbindungen zunächst für sich und im Falle von isotypen beziehungsweise isostrukturellen Kristallstrukturen untereinander statt. Erst in der darauffolgenden Diskussion werden die beobachteten Strukturmerkmale wie Ionenradien, Bindungslängen, Atomabstände, Koordinationspolyeder und beschriebene Fernordnung in den wissenschaftlichen Kontext vergleichbarer Ergebnisse gestellt. Um möglichst präzise Aussagen – beispielsweise über den Verzerrungsgrad beobachteter Koordinationspolyeder – treffen zu können, werden mithilfe der Software SHAPE 2.1 deren Abweichung vom idealen Referenzpolyeder oder -polygon berechnet. Der auf diese Weise erhaltene *CShM*-Wert eines Polyeders kann somit die in vorangegangenen Arbeiten diskutierten Bindungswinkel zwischen koordinierten Ligandatomen als Verzerrungsmaß eines Polyeders ersetzen (Details siehe Kapitel 6.2.2, Seite 104).

Des Weiteren wird mithilfe der im OLEX² Softwarepaket integrierten Überlagerungsanalyse die Nahordnung bestimmter Strukturelemente verglichen. Als Maß der Übereinstimmung gibt die berechnete Abweichung (RMSD) einen diskutierbaren Wert wieder (Kapitel 6.2.3, Seite 105). Den später erwähnten absoluten Koordinationszahlen beobachteter Kationen liegen Analysen der Ladungsverteilung zugrunde. Das hierfür genutzte Programm CHARDI2015^[114-119] gilt als Weiterentwicklung der in früheren Arbeiten genutzten MAPLE Software. Diese berechnet die von HOPPE beschriebenen effektiven Koordinationszahlen ausgehend von Oxidationszahlen und Ionenradien.^[120-123] Da für diese Modellrechnungen punktförmige Ionenladungen angenommen werden, wurden in Kristallstrukturen mit nicht-punktförmigen Kationen (z. B. $(\text{NH}_4)^+$, $(\text{I}_4)^{2+}$) nur dann absolute Koordinationszahlen vorgeschlagen, wenn sich aufgrund der beobachteten Abstände eindeutige Bindungsverhältnisse definieren lassen (Details siehe 6.2.4, Seite 106).

4.1 [Pd₃(S₂O₇)₃]: Ein molekulares Disulfat

4.1.1 Darstellung

Mithilfe des in Kapitel 3.4 vorgestellten Glasofenaufbaus wurde die Reaktion von elementarem Palladiumpulver mit Schwefeltrioxid in abgeschmolzenen Glasampullen während der laufenden Synthese untersucht. Es zeigte sich, dass vor der Bildung der blauen Phase von Pd(S₂O₇)^[61] eine bis dahin nicht näher analysierte rote Phase entsteht (**Abb. 16**). Bei genauerer Betrachtung der erstellten Aufnahmen, vor allem in Zusammenhang mit der entsprechenden Ofentemperatur, wurde ein Wechsel zwischen den beiden Phasen im Bereich von 70–80 °C deutlich. Sofern die maximale Ofentemperatur 100 °C nicht überschritt, fand während des Abkühlens auf Raumtemperatur ein erneuter Wechsel von blauer zu roter Phase statt.

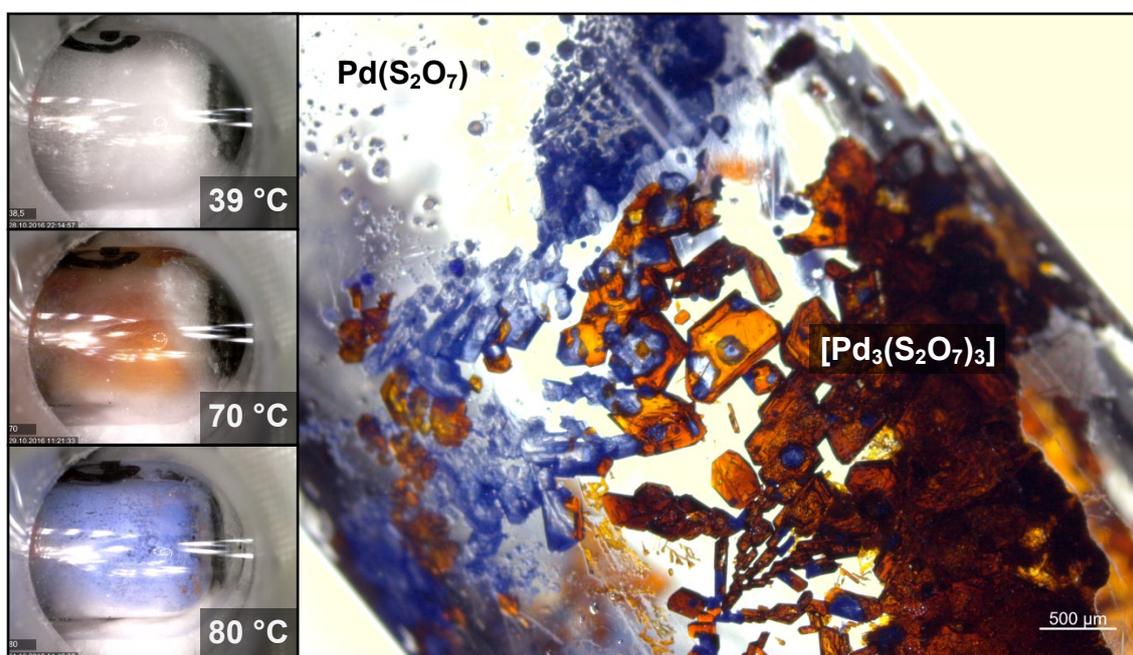


Abb. 16: Momentaufnahmen während der Heizphase (links) zeigen die entstehenden Phasen bei der entsprechenden Temperatur am Ende der Ampulle. Die Aufnahme unter dem Lichtmikroskop (rechts) zeigt die beiden unterschiedlichen Phasen rot und blau im starken Kontrast nebeneinander.

Auf Grundlage dieser Beobachtung wurde mithilfe von unterschiedlichen Reaktionsansätzen die Kristallbildung der roten Phase optimiert. Diese Optimierungsansätze (**Tab. 1**, Seite 27) deuten darauf hin, dass die Reaktionstemperatur einen wesentlichen Einfluss auf die Bildung der unterschiedlichen Phasen ausübt. Faktoren wie die Stoffmengenverhältnisse und Kristallisationszeiträume spielen im Bildungsverhalten eine untergeordnete Rolle.

Tab. 1: Ansätze zur Optimierung der Synthesebedingungen. Die Heizperiode betrug bei allen Ansätzen 8 Stunden und die Haltezeit 16 Stunden. Die Stoffmenge an Schwefeltrioxid wurde variiert, jedoch stets im Überschuss (37–75 Äq.) verwendet.

<i>n</i> Pd / mmol	Temperatur / °C	Abkühlrate / °C · h ⁻¹	Dominante Phase bei RT
0,40	50	1,2	wenig blau
0,46	50	1,2	wenig blau
0,41	60	1,2	wenig blau
0,50	60	1,2	wenig blau
0,53	70	1,3	rot
0,45	70	1,2	rot
0,45	70	1,2	rot
0,46	80	1,5	rot
0,51	90	1,3	rot
0,54	90	1,3	rot
0,46	110	1,2	blau
0,48	110	1,2	blau
0,45	130	1,2	blau
0,54	130	1,2	blau

So dominiert die rote Phase nach dem Abkühlen auf Raumtemperatur bei Temperaturprogrammen bis 70, 80 und 90 °C. Bei Temperaturen oberhalb von 100 °C überwiegt die blaue Phase, welche während der Abkühlperiode keinem Phasenwechsel zur roten Phase mehr unterliegt. Um einen direkten Phasenübergang ausschließen zu können, wurden gut sichtbare rote Kristalle in einem erneuten Temperaturprogramm bis auf 120 °C erwärmt (**Abb. 17**, Seite 28). Das augenscheinliche Verschwinden der roten Kristalle im Temperaturbereich von 45 bis 55 °C entspricht der direkten Sublimation der roten Phase. Folglich findet bei den gewählten Reaktionsparametern keine direkte Phasenumwandlung zur blauen Verbindung statt. Beide Verbindungen zeichnen sich durch rasche Zersetzung bei Kontakt mit Luftfeuchtigkeit aus. Zusätzlich ist außerhalb der SO₃-Atmosphäre der Reaktionsampulle ein gewisses Alterungsverhalten zu beobachten, welches zu nicht weiter analysierten amorphen Phasen führt. Daher wurden die erhaltenen rot- bis orangefarbenen Kristalle von [Pd₃(S₂O₇)₃] bis zur Einkristall- und spektroskopischen Analyse in den verschlossenen Glasampullen aufbewahrt.

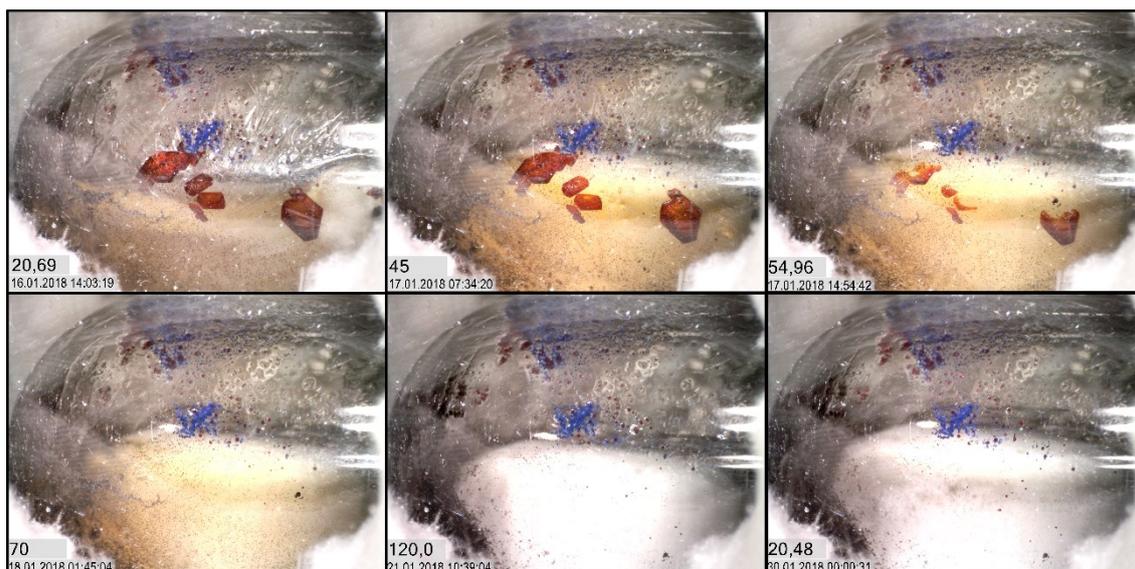


Abb. 17: Momentaufnahmen ausgehend von deutlich sichtbaren roten Kristallen von Raumtemperatur bis 120 °C und zurück.

4.1.2 Kristallstruktur

[Pd₃(S₂O₇)₃] (**1**) wurde in Form von rot- bis orangefarbenen Kristallen erhalten und mittels Einkristalldiffraktometrie erfolgreich strukturell charakterisiert. Die entsprechenden Zellparameter in der monoklinen Raumgruppe $P2_1/n$ sowie ausgewählte Güteparameter sind in der folgenden Tabelle (**Tab. 2**, Seite 28) zusammengefasst und werden im kristallographischen Anhang umfassend aufgelistet (Kapitel 7.1.1, Seite 111). Die Schwingungsellipsoide aller Atome zeigen bei 100 K keinerlei ungewöhnliches Auslenkungsverhalten oder Hinweise auf Fehlordnungen innerhalb des Strukturmodells. Die Struktur besteht aus einer kristallographisch unterscheidbaren [Pd₃(S₂O₇)₃]-Einheit, welche anschaulicher als molekulares Palladiumdisulfat trimer bezeichnet werden kann (**Abb. 18**, Seite 29). Das Trimer besteht aus drei Palladiumatomen, die jeweils quadratisch planar ($CShM_{SP-4}$ [Pd1O₄] = 0,029; [Pd2O₄] = 0,102; [Pd3O₄] = 0,043) von zweimal zwei Sauerstoffatomen zweier (Disulfat)-Einheiten koordiniert werden (Pd–O: 193,3(2)–201,7(1) pm).

Tab. 2: Ausgewählte kristallographische Daten von [Pd₃(S₂O₇)₃].

[Pd ₃ (S ₂ O ₇) ₃] (1)		Monoklin – $P2_1/n$ (Nr. 14)
$a =$	925,33(3) pm	$Z = 4$
$b =$	1360,08(4) pm	$R_1 (I_o > 2\sigma(I_o)) = 0,0167$
$c =$	1378,46(4) pm	$wR_2 (I_o > 2\sigma(I_o)) = 0,0379$
$\beta =$	103,293(2)°	CCDC-Nr. 1790585
$Volumen =$	1,68834(9) nm ³	

Zu beobachten ist eine leichte Auslenkung der Palladiumatome aus ihrer quadratisch planaren Umgebung in Richtung des Trimer-Zentrums. Deutlich wird dies anhand der Winkel gegenüberliegender koordinierender Sauerstoffatome O–Pd–O, die in einem Bereich von \sphericalangle 173,08(6)° bis 176,89(6)° auftreten.

Die in dieser Verbindung erwartungsgemäß kürzesten S–O-Abstände befinden sich zwischen den terminalen Sauerstoffatomen (O_t) mit S–O_t 140,5(2)–141,1(2) pm. Es folgen die Bindungslängen der koordinierenden Sauerstoffatome (O_{ko}) mit mittleren Abständen S–O_{ko} von 146,4(2)–147,8(2) pm und zuletzt der schwefelverbrückenden Sauerstoffatome (O_{br}) mit Entfernungen von 162,4(2)–163,4(2) pm.

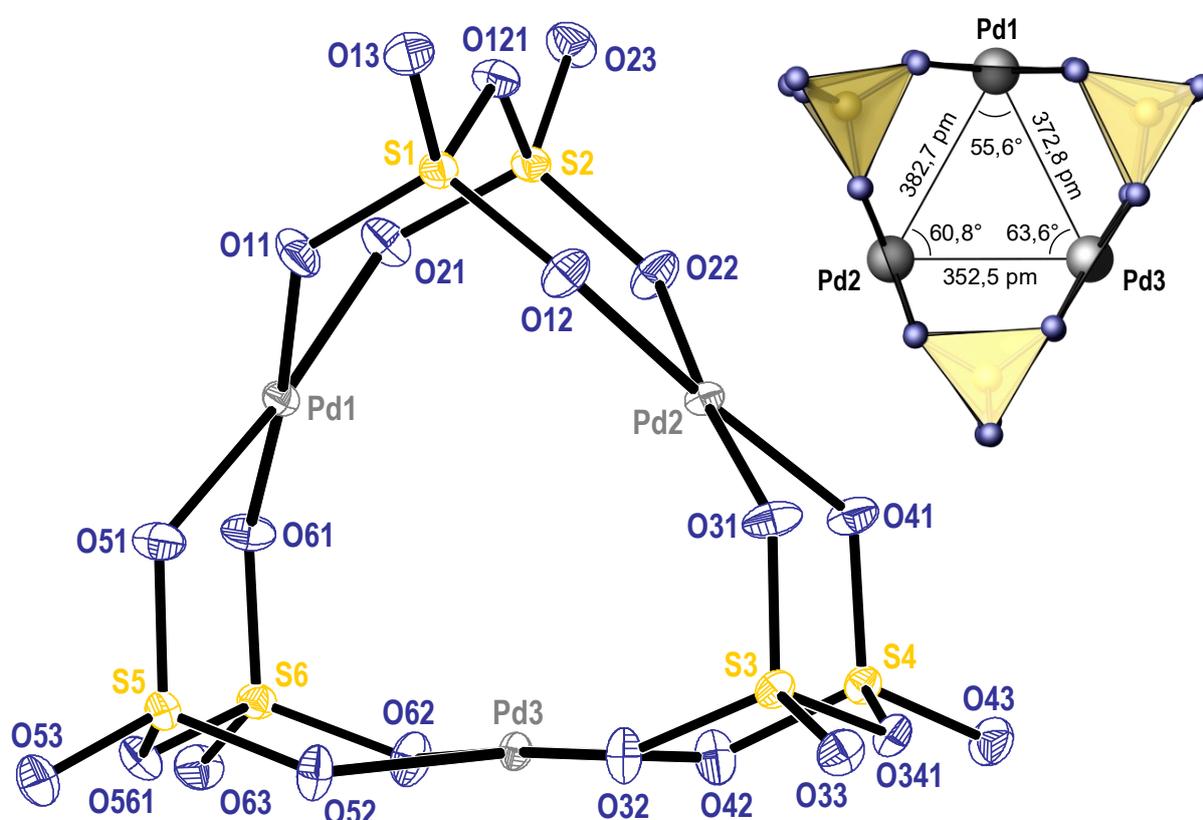


Abb. 18: Ellipsoiden-Darstellung des gefundenen [Pd₃(S₂O₇)₃]-Trimers. Die thermischen Ellipsoide sind mit einer Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 70 % gezeichnet.

Es wird eine leichte Asymmetrie des Trimers erkennbar (**Abb. 18**, Seite 29). Ausdrücken lässt sich dies beispielsweise anhand der Pd···Pd-Abstände, die sich deutlich voneinander unterscheiden (Pd1···Pd2: 382,70(4) pm, Pd1···Pd3: 372,78(3) pm und Pd2···Pd3: 352,51(3) pm). Zudem weichen auch die Winkel \sphericalangle Pd···Pd···Pd von den idealen Winkeln eines gleichseitigen Dreiecks ab (55,6°; 60,8° und 63,6°).

Im Ganzen setzt sich die Kristallstruktur zusammen aus den molekularen Trimeren, die sich gegeneinander verkippt und gleichzeitig klar voneinander isoliert anordnen (**Abb. 19**). Die

intermolekularen Abstände zwischen Palladium- und den Sauerstoffatomen benachbarter Trimere betragen für die Abstände Pd1...O43 327,5(1) pm, Pd2...O13 301,1(1) pm und Pd3...O23 291,6(2) pm (Abb. 20).

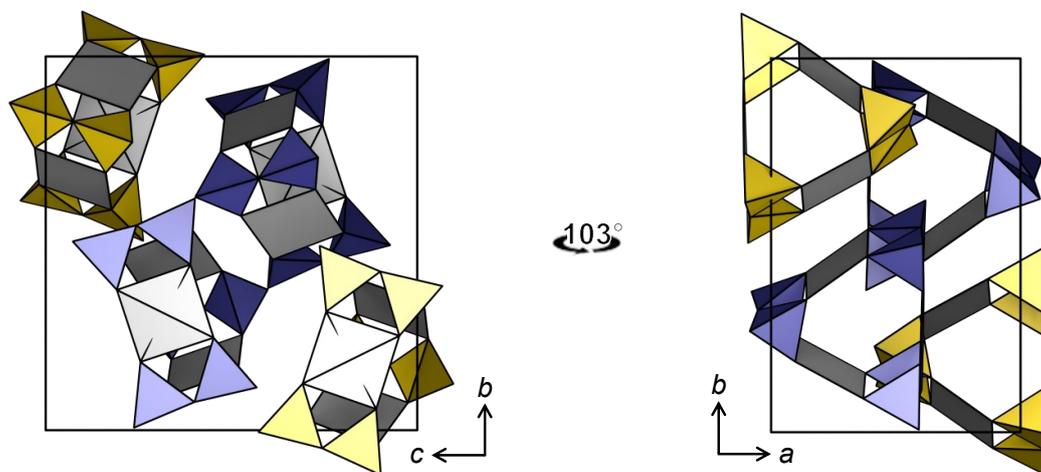


Abb. 19: Kristallstruktur von [Pd₃(S₂O₇)₃] entlang zweier kristallographischer Raumrichtungen *a* (links) und *c* (rechts), welche sich durch eine Drehung um 103,293(2)° ineinander überführen lassen. Zur besseren Übersicht wurden die Polyeder unterschiedlicher Trimere in Gelb und Blau gezeichnet.

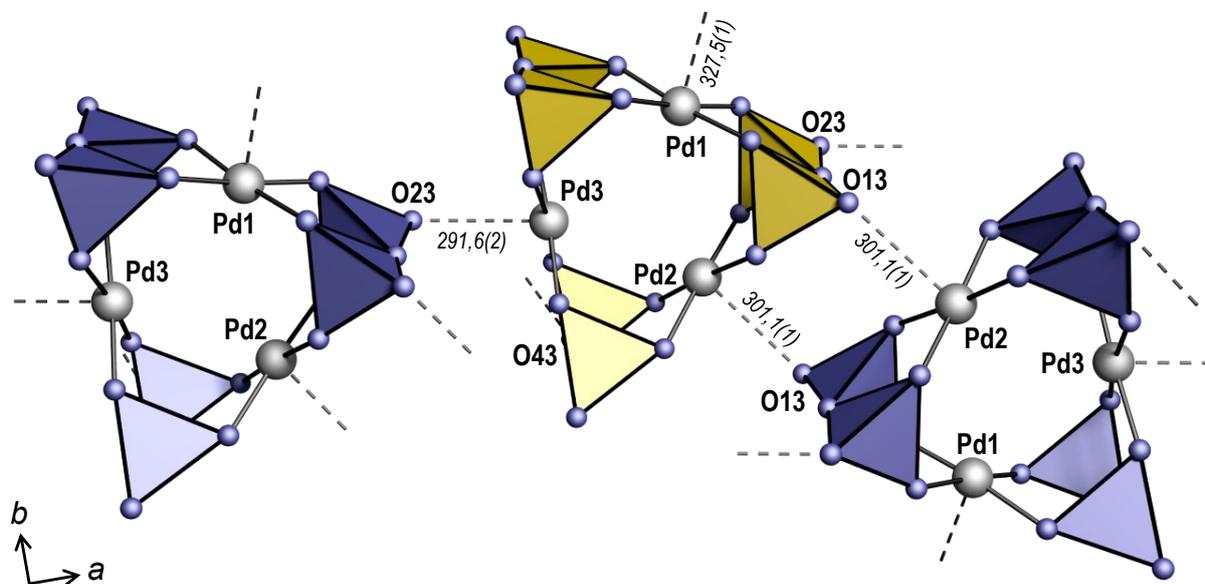


Abb. 20: Intermolekulare Abstände benachbarter [Pd₃(S₂O₇)₃]-Trimere in pm.

4.1.3 Quantenmechanische Betrachtung und Spektroskopie

Auf Grundlage der röntgenographischen Analyse und dem daraus erhaltenen Strukturmodell des [Pd₃(S₂O₇)₃]-Trimers wurden quantenmechanische Berechnungen mithilfe der Dichtefunktionaltheorie (PBE0-Niveau) durchgeführt. Für die Schwefel- und Sauerstoffatome wurde der Basissatz cc-pVTZ und für die Palladiumatome cc-pVTZ-PP benutzt. Die Geometrieoptimierung des Trimer-Moleküls stimmt mit dem experimentell bestimmten Modell beinahe überein (RMSD = 12 pm) (**Abb. 21**).

Neben der Geometrieoptimierung wurden die Frequenzen für IR- und Raman-aktive Schwingungen berechnet. Der Vergleich zu den experimentell erhaltenen Schwingungsspektren aus Raman- und IR-Analyse zeigt deutliche Übereinstimmungen (**Abb. 22**, Seite 32). Außerdem lassen sich dank der quantenmechanischen Berechnung die beobachteten Signale den entsprechenden Moden zuordnen. Schwingungen, die im Bereich hoher Wellenzahlen von 1308 bis 1388 cm⁻¹ auftreten, sind symmetrischen und asymmetrischen Valenzschwingungen zwischen Schwefel- und terminalen Sauerstoffatomen zuzuweisen.

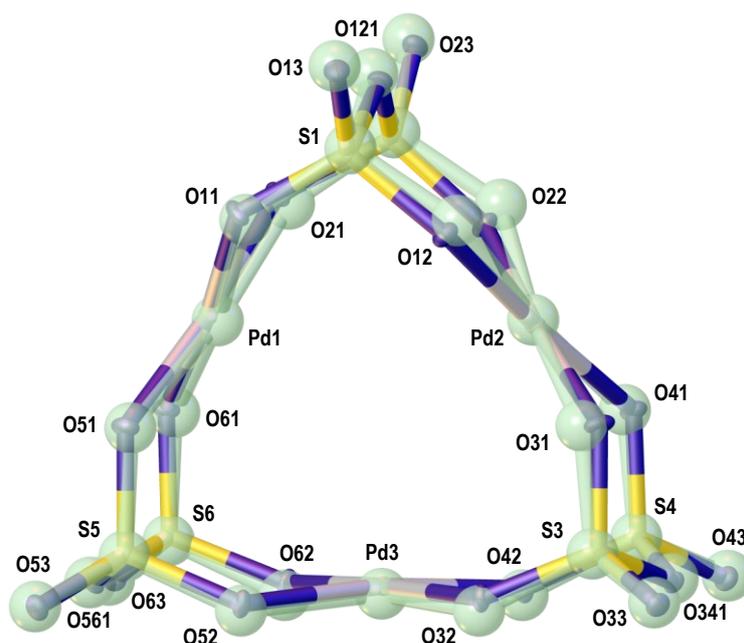


Abb. 21: Übereinstimmung des experimentell bestimmten Strukturmodells (farbige Ellipsoiden-Darstellung mit 50%iger Aufenthaltswahrscheinlichkeit) mit der Geometrieoptimierung aus Berechnungen mithilfe der DFT (PBE0-Niveau) (hellgrünes transparentes Kugel-Stab-Modell).

Es folgen Valenzschwingungen zwischen Schwefel- und Palladium-koordinierten Sauerstoffatomen bei 1165 cm⁻¹, die sowohl im IR- bei 1079 cm⁻¹ als auch im Raman-Spektrum bei 1165 cm⁻¹ auftreten. In diesem Bereich zeigt sich eine Verschiebung von 40–50 cm⁻¹ zwischen den experimentell aufgenommenen Signalen des kristallinen Festkörpers im Vergleich zu den

theoretischen Berechnungen des Moleküls in der Gasphase. Weitere Schwefel-Sauerstoffvalenzschwingungen treten im Bereich bis 745 cm^{-1} auf. Das punktuelle Erwärmen der Probe durch den Raman-Laser führt zur teilweisen Zersetzung der Verbindung. Dies macht sich durch ein der Ursprungsverbindung nicht zuweisbares Signal im Bereich von 805 cm^{-1} bemerkbar. Dieses wird vermutlich durch S–O_{br}–S-Skelettschwingungen entstandener, nicht weiter charakterisierter Polysulfatspezies verursacht.^[124] Unterhalb von 664 cm^{-1} treten Deformationsschwingungen zwischen Schwefel- und Sauerstoffatomen auf. Bei niedrigen IR-Frequenzen ab 398 cm^{-1} befinden sich die Deformationsschwingungen zwischen Palladium- und Sauerstoffatomen. Zuletzt sei hervorzuheben, dass für einige der theoretisch erhaltenen Schwingungsfrequenzen nur eine oder zwei von drei Disulfatgruppen im Molekül Schwingungsaktivitäten zeigen. Die bei dieser Frequenz ruhende Disulfatgruppe schwingt umgekehrt bei einer anderen, meist leicht verschobenen Frequenz. Bei dieser verhalten sich die zuvor aktiven Gruppen nun stationär. Alle Signale und Intensitäten sind detailliert im Anhang dieser Arbeit zugeordnet und tabellarisch aufgelistet (Kapitel 7.1.3, ab Seite 113).

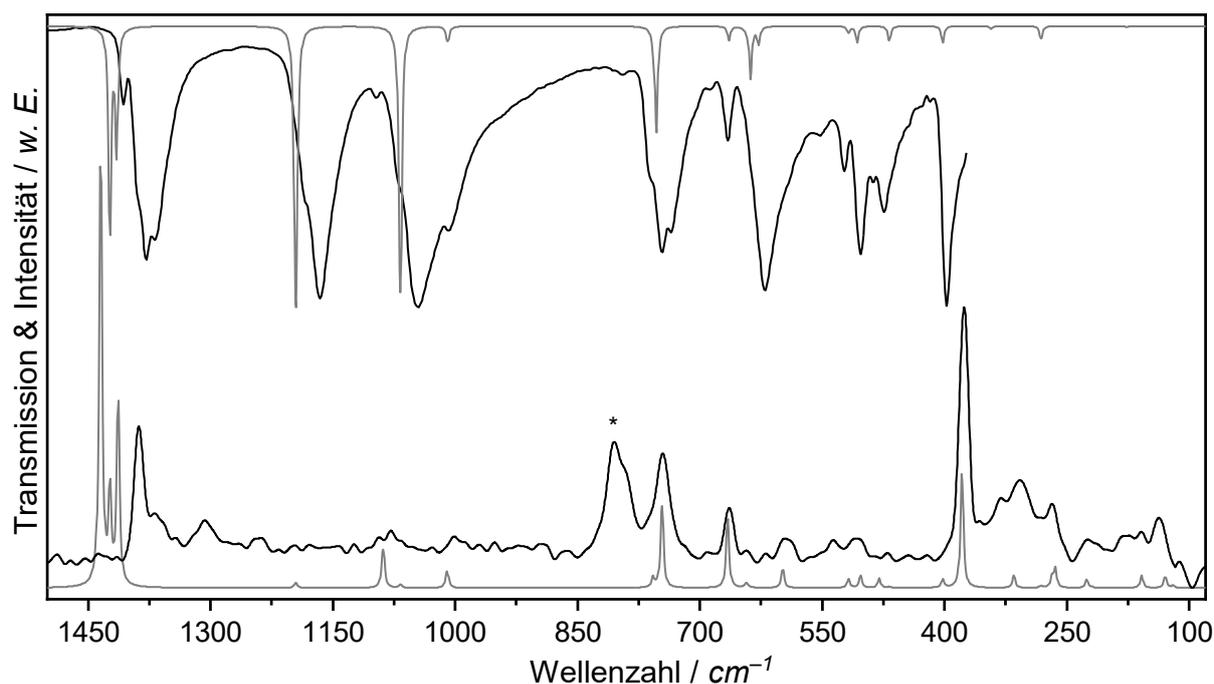


Abb. 22: Experimentell erhaltenes IR- und Raman-Spektrum *schwarz* (—) im Vergleich mit denen aus DFT-Rechnungen erhaltenen Schwingungsmodi in *Grau* (—). Das mit Stern * im Raman Spektrum markierte Signal entstammt S–O_{br}–S-Skelettschwingungen nicht näher charakterisierter Polysulfatspezies, die beim Zerfall der Ursprungsverbindung durch die Bestrahlung mit dem Raman-Laser entstehen.^[124]

4.1.4 Diskussion

Dem farblich eindeutigen Unterschied zwischen den Verbindungen [Pd₃(S₂O₇)₃] (rot) und Pd(S₂O₇) (blau) sowie der genauen Beobachtung der Kristallisationsbedingungen ist es zu verdanken, dass die bis dahin unbekannte Verbindung **1** entdeckt, isoliert und strukturell charakterisiert werden konnte. Nicht nur farblich, sondern vor allem strukturell unterscheiden sich beide Verbindungen deutlich voneinander. Die quadratisch planare Koordination der Sauerstoffatome an das Pd-Atom in [Pd₃(S₂O₇)₃] (**1**) ist in Beispielen der Literatur für Pd²⁺-Verbindungen wesentlich häufiger vertreten als der in Pd(S₂O₇) beobachtete [PdO₆]-Oktaeder.^[33, 75] Genauso entspricht die rote Farbe der Verbindung nun der Erwartung an eine bivalente Palladiumverbindung.^[33] Anders als in der blauen Verbindung, in der alle nichtschwefelverbrückenden Sauerstoffatome an Palladiumzentren koordinieren, liegen in der roten Verbindung molekulare Trimereinheiten vor. Somit findet keine direkte Vernetzung in alle drei Raumrichtungen statt.

Ein Vergleich, der in den Verbindungen auftretenden Bindungslängen, zeigt, dass hier erwartungsgemäß aufgrund der unterschiedlichen Koordination und Verknüpfungsumgebung eindeutige Unterschiede in den Abständen zu finden sind (**Abb. 23**, Seite 34). So zeigt der [PdO₆]-Oktaeder deutlich längere Pd–O_{ko}-Bindungen (Ø = 220 pm) als die quadratisch planaren [PdO₄]-Polyeder in [Pd₃(S₂O₇)₃] (Ø = 200 pm). Ähnlicher hingegen sind sich die koordinativen Bindungslängen in **1** mit denen in der Struktur von [Pd₃(OAc)₆]·0,5 H₂O. Hier gleichen sich nicht nur die Koordinationssphären (Pd–O_{ko}: Ø = 202 pm), sondern auch das Strukturmodell weist molekulare Pd-Trimereinheiten auf.^[125] Die Disulfat-Anionen beider Palladiumverbindungen unterscheiden sich bezüglich der auftretenden S–O_{br}–S-Bindungslängen (162 pm in Pd(S₂O₇) gegenüber 163 pm in **1**) nicht wesentlich. Weniger ausgeprägt ist der Unterschied der Bindungslängen zwischen Schwefel- und koordinierenden Sauerstoffatomen S–O_{ko} mit 145 pm und 147 pm (blau/rot).

Die zuvor beschriebene Asymmetrie und die damit einhergehende Abweichung von der perfekten D_{3h}-Symmetrie einzelner [Pd₃(S₂O₇)₃]-Trimere kann auf den unterschiedlichen intermolekularen Einfluss benachbarter Sauerstoffatome zurückgeführt werden (**Abb. 20**, Seite 30).

Unter den untersuchten Zustandsbedingungen (Temperatur, Druck) wurde kein direkter Phasenübergang zwischen roter und blauer Phase beobachtet. Zudem liegen keine Hinweise zu enantiotropen oder monotropen Verhalten der Verbindungen vor. Trotz gleicher chemischer Zusammensetzung weisen beide Verbindungen unterschiedliche Eigenschaften auf, womit sie

als Modifikationen oder Polymorphe definiert werden könnten. Bislang sind diese Begriffe nach IUPAC nicht eindeutig definiert und werden zusätzlich je nach Fachdisziplin unterschiedlich genutzt.^[126, 127] Daher wird davon ausgegangen, dass es sich bei [Pd₃(S₂O₇)₃] aufgrund der deutlich unterscheidbaren Bindungssituation schlicht um eine andersartige Verbindung handelt.

Diese ist, nach derzeitigem Kenntnisstand, das erste molekulare und reine Übergangsmetall-Polysulfat.

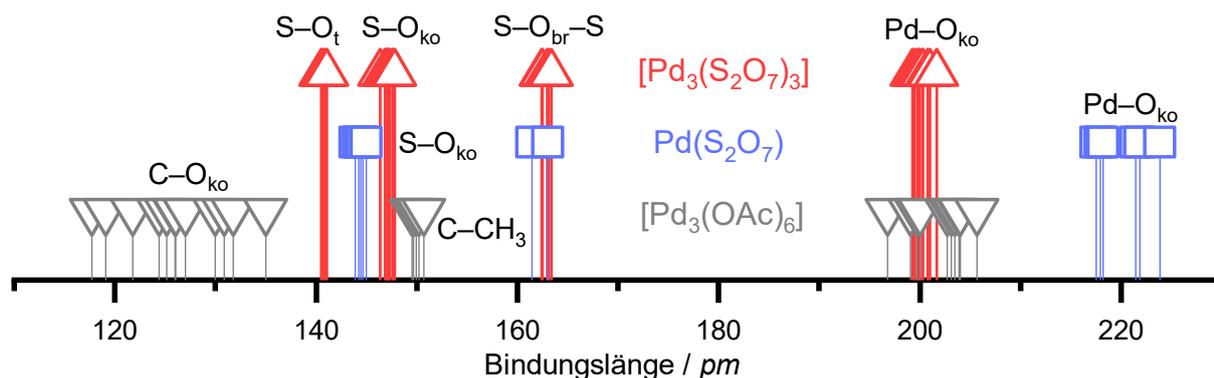


Abb. 23: Vergleich der auftretenden Bindungslängen in [Pd₃(S₂O₇)₃] (rot) mit denen in [Pd₃(OAc)₆] (grau)^[125] und Pd(S₂O₇) (blau)^[75].

4.2 Neue Hexasulfate: $A_2(S_6O_{19})$ ($A = (NH_4), Cs, K$) und $(I_4)(S_6O_{19})$

4.2.1 Darstellung

Für die Hexasulfate mit den monovalenten Kationen $(NH_4)^+$ (**2**) und Cs^+ (**3**) wurden die jeweiligen Sulfatsalze mit Schwefeltrioxid umgesetzt. $K_2(S_6O_{19})$ (**4**) und $(I_4)(S_6O_{19})$ (**5**) wurden ausgehend von K_2CO_3 beziehungsweise elementarem Iod ebenfalls aus der Umsetzung mit SO_3 erhalten. Die Stoffmengenverhältnisse und entsprechenden Syntheseparameter sind in **Tab. 3** aufgeführt.

Tab. 3: Syntheseparameter und Stoffmengenverhältnisse der Reaktionsansätze dargestellter Hexasulfate.

	$(NH_4)_2(S_6O_{19})$ (2)	$Cs_2(S_6O_{19})$ (3)	$K_2(S_6O_{19})$ (4)	$(I_4)(S_6O_{19})$ (5)
$n SO_3 / \text{mmol}$	15	11	25	24
$n \text{ Edukt} / \text{mmol}$	1,89	1,38	0,72	1,02
$n SO_3 : n \text{ Edukt}$	7,94	7,97	34,7	23,5
Rohröfen $T_{\max} / ^\circ C$	100	100	100	80
$t_{\text{Heizphase}} / \text{h}$	24	24	12	24
$t_{\text{Haltephase}} / \text{h}$	24	48	24	48
Abkühlphase / $^\circ C \cdot h^{-1}$	0,78	0,39	0,63	0,32

Alle Reaktionsansätze erfolgten in abgeschmolzenen Duranglasampullen, welche im Rohröfen auf die entsprechend aufgeführte Maximaltemperatur erwärmt wurden (T_{\max} , **Tab. 3**). In allen Reaktionsansätzen löste sich das jeweilige Edukt im geschmolzenen SO_3 . Somit lag nach dem Abkühlen auf Raumtemperatur zunächst eine homogene flüssige Phase in der Ampulle vor. Im Falle von $K_2(S_6O_{19})$ (**4**) kam es zur spontanen Kristallisation farbloser Kristalle. Diese konnten durch Sublimation von Schwefeltrioxidresten nach Kühlen des gegenüberliegenden Ampullenendes isoliert werden.

Bei dem Reaktionsgemisch aus Cäsiumsulfat und SO_3 konnten nach mehreren Tagen bei Raumtemperatur zwei farblose nicht mischbare flüssige Phasen beobachtet werden. Daraufhin wurde die weiterhin verschlossene Ampulle mit flüssigem Stickstoff gekühlt, sodass die flüssigen Phasen erstarrten. Achtsames Erwärmen auf $50^\circ C$ führte zur Schmelze der zuvor erstarrten Phasen, wobei ein geringer Rückstand als Impfkristalle in Lösung zurückblieben. Behutsames Abkühlen der Flüssigkeit führte zur erfolgreichen Kristallisation des Produktes. Auf diese Weise konnten sowohl $Cs_2(S_6O_{19})$ (**3**) als auch $(NH_4)_2(S_6O_{19})$ (**2**) in Form von farblosen Kristallen erhalten werden.

Das Erwärmen des Reaktionsansatzes aus Iod und SO_3 im Rohröfen führte zur Bildung einer tiefwürkis gefärbten flüssigen Phase. Aus dieser bildeten sich nach mehreren Tagen bei $7^\circ C$ im

Kühlschrank farblose asbestartige Nadeln sowie die roten Kristalle von $(I_4)(S_6O_{19})$ (5) (Abb. 24).

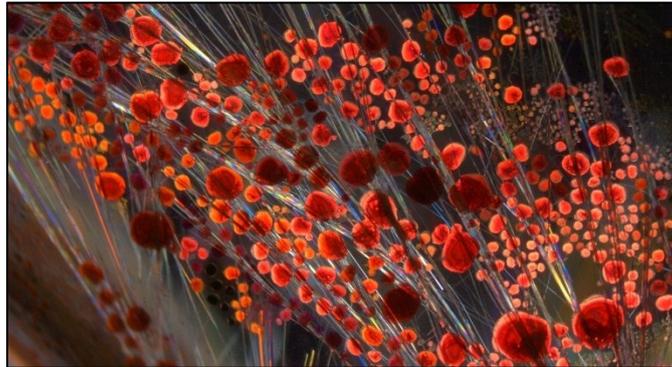


Abb. 24: Aufnahme der kristallisierten festen Phasen im Ansatz aus Iod und SO_3 .

Alle hier beschriebenen Hexasulfate zeigen massives Hydrolyse- und Zersetzungsverhalten. Daher verblieben die untersuchten Kristalle bis kurz vor ihrer Analyse in der verschlossenen Ampulle.

$(I_4)(S_6O_{19})$ ist bei Raumtemperatur nicht beständig und konnte nur dank permanenten Kühlens der Ampulle bei 7 °C und anschließender Kältepräparation der Einkristalle am Diffraktometer der P24 Beamline am Deutschen Elektron-Synchrotron DESY in Hamburg strukturell erfolgreich charakterisiert werden. Das entsprechende Röntgenbeugungsexperiment wurde innerhalb von sechs Minuten (φ -Scan mit 360 Bildern) durchgeführt. Anschließend wiederholte Messungen bei 200 K und 230 K zeigten zunächst deutlich schwächere Reflexintensitäten bei gleicher Belichtungszeit (eine Sekunde pro Aufnahme) bis hin zum kompletten Verlust des Einkristalls auf dem Einkristalldiffraktometer.

4.2.2 Kristallstrukturen

Alle vier Verbindungen konnten mittels Einkristalldiffraktometrie strukturell charakterisiert werden. Die in **Tab. 4** aufgeführten Zellparameter zeigen, dass keine der Verbindungen isotyp zueinander kristallisieren.

Tab. 4: Ausgewählte kristallographische Daten von $K_2(S_6O_{19})$, $Cs_2(S_6O_{19})$, $(NH_4)_2(S_6O_{19})$ und $(I_4)(S_6O_{19})$.

	$(NH_4)_2(S_6O_{19})$ (2)	$Cs_2(S_6O_{19})$ (3)	$K_2(S_6O_{19})$ (4)	$(I_4)(S_6O_{19})$ (5)
	Monoklin – $P2_1/c$	Triklin – $P\bar{1}$	Monoklin – $P2_1/c$	Monoklin – $C2/c$
a / pm	1089,81(6)	713,84(4)	1572,13(5)	1120,50(5)
b / pm	1004,97(5)	755,18(4)	708,52(2)	1000,35(4)
c / pm	1547,62(9)	1628,22(8)	1412,39(5)	1792,11(7)
α / °		96,616(4)		
β / °	101,318(5)	94,705(4)	103,039(2)	100,604(1)
γ / °		103,823(4)		
Volumen / nm ³	1,6620(2)	0,84116(8)	1,53268(9)	1,9745(1)
Z	4	2	4	4
R_1 ($I_o > 2\sigma(I_o)$)	0,0787	0,0194	0,0186	0,0389
wR_2 ($I_o > 2\sigma(I_o)$)	0,1750	0,0445	0,0511	0,0890
T / K	150(2)	150(2)	120(1)	100(1)
CCDC-Nr.	1955830	1960279	1787752	1955943

In den Hexasulfaten mit monovalenten Kationen (**2**, **3** und **4**) liegt ein kristallographisch unterscheidbares Anion neben zwei ebenfalls kristallographisch nicht weiter unterscheidbaren Kationen vor. In $K_2(S_6O_{19})$ und $(NH_4)_2(S_6O_{19})$ liegen alle Atome auf der allgemeinen Wyckoff-Lage $4e$; in $Cs_2(S_6O_{19})$ auf $2i$. In der Kristallstruktur von $(I_4)(S_6O_{19})$ wird das vollständige Hexasulfat-Anion über ein Inversionszentrum in der Mitte des Anions erzeugt. Dort liegt das Sauerstoffatom O111 auf der speziellen Wyckoff-Lage $4e$ und alle anderen Atome auf der allgemeinen Lage $8f$.

Die Unterschiede zwischen den Kristallstrukturen der Verbindungen **2–5** werden durch den Vergleich ihrer Hexasulfat-Anionen deutlich (**Abb. 25**, Seite 38). Diese liegen, trotz gleicher Verknüpfung der sechs Sulfattetraeder zu einer Kette, unterschiedlich gegeneinander verwinkelt vor. Der direkte Vergleich der $(S_6O_{19})^{2-}$ -Anionen offenbart jedoch, dass sich zumindest das Anion der Ammonium- und das der Tetraiod-Dikation-Verbindung bis auf die Orientierung einer außenstehenden Sulfatgruppe gleichen (RMSD zwischen **2/5** $\hat{=}$ 108 pm). Die direkten Vergleiche zwischen allen anderen Hexasulfat-Anionen bestätigen den optischen

Eindruck, dass räumlich kaum Übereinstimmungen vorliegen (RMSD zwischen: **2/3** \triangleq 193 pm; **2/4** \triangleq 206 pm; **3/5** \triangleq 216 pm; **3/4** \triangleq 218 pm; **4/5** \triangleq 225 pm).

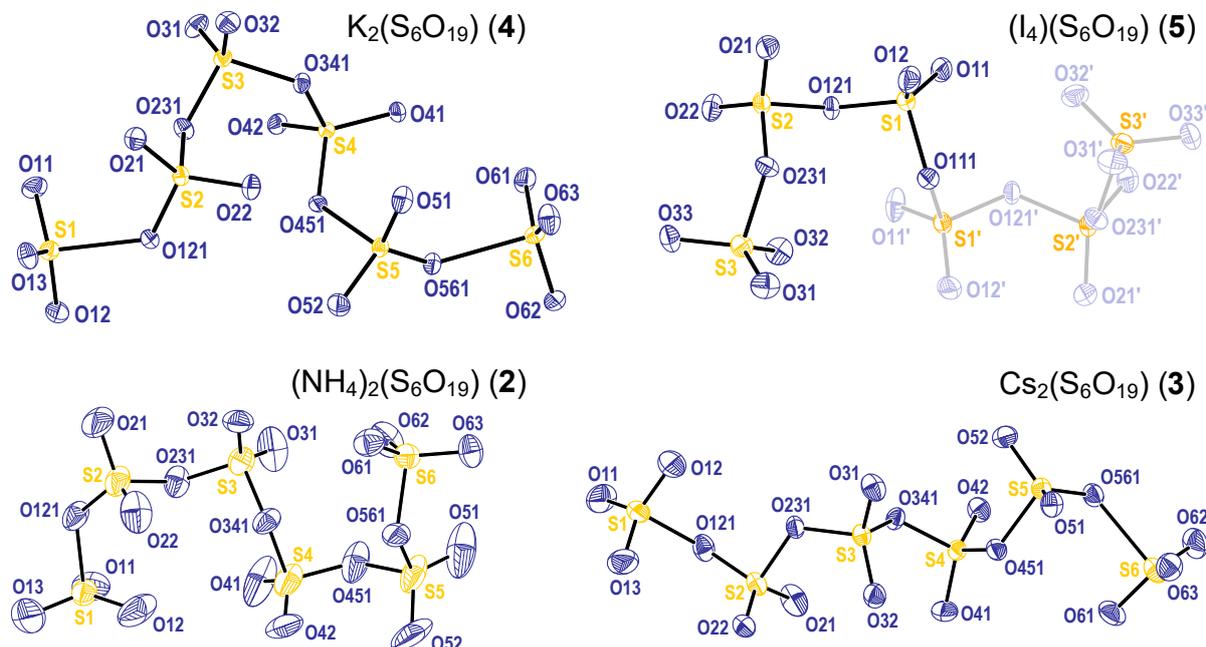


Abb. 25: Darstellung unterschiedlicher Strukturen der (S₆O₁₉)²⁻-Anionen in den Verbindungen **2–5**. Die thermischen Ellipsoide sind mit einer Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 70% gezeichnet.

Die beobachteten Bindungslängen zwischen Schwefel- und terminalen Sauerstoffatomen S–O_t liegen im Durchschnitt bei 141 pm in **3** und **2** und 142 pm in **4** und **5**. Hierbei treten in den Kristallstrukturen von **3** und **4** nur leichte Schwankungen der Bindungslängen S–O_t auf (141–143 pm und 141–142 pm). Wesentlich stärker unterscheiden sich die S–O_t-Bindungslängen in **2** und **5**. Dort liegen sie in Bereichen von 139–143 pm für **2** und 140–145 pm für **5**. Deutliche Unterschiede finden sich ebenfalls in den gefundenen Bindungslängen zwischen Schwefel- und verbrückenden Sauerstoffatomen S–O_{br}. Bemerkbar macht sich eine Bindungslängenalternanz (**Abb. 26**, Seite 39), bei der sich von der Mitte des Anions nach außen kürzere *vicinale* S–O_{br}-Bindungen mit verlängerten terminalen S–O_{br}-Abständen abwechseln. Diese Alternanz ist in der Kalium- und in der Cäsiumverbindung im Vergleich zu den beiden anderen Verbindungen stark ausgeprägt. Am markantesten ist diese in den *vicinalen* S5–O561- und den *terminalen* S6–O561-Abständen der jeweiligen Anionen mit 147 pm und 205 pm (K₂(S₆O₁₉)) oder 146 pm und 215 pm (Cs₂(S₆O₁₉)) zu erkennen. Entscheidend geringer tritt dieser Effekt in den Anionen der beiden anderen Verbindungen auf. Dort betragen die äußersten beiden S–O_{br}-Abstände in (NH₄)₂(S₆O₁₉) 151 pm und 178 pm und in (I₄)(S₆O₁₉) 154 pm und 178 pm.

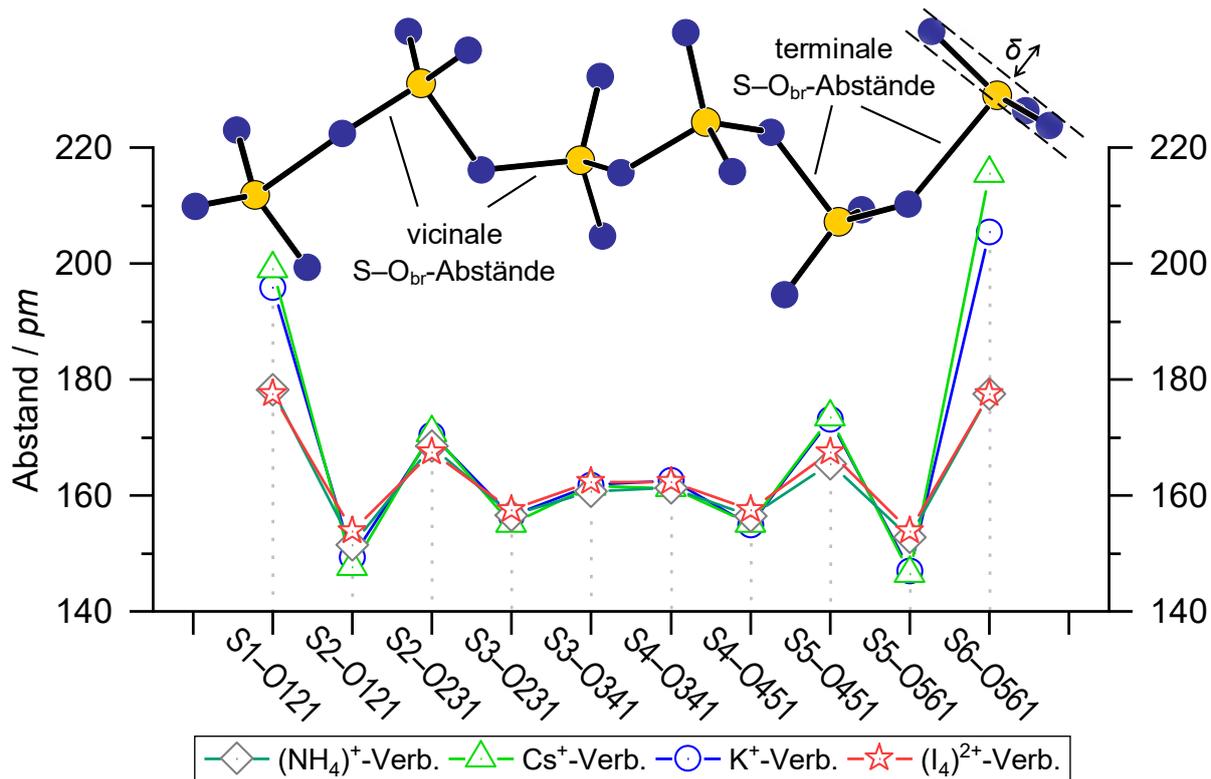


Abb. 26: Beobachtete Bindungslängenalternanz in den Strukturen der in diesem Kapitel vorgestellten Hexasulfate 2–5. Die Bezeichnungen der *vicinalen* und *terminalen* S–O_{br}-Abstände sowie die Auslenkung δ der terminalen SO₃-Einheit wurden beispielhaft am Hexasulfat-Anion der Cäsiumverbindung veranschaulicht. Das aufgrund seiner Symmetrie abweichende Hexasulfat-Anion in der Kristallstruktur von 5 ist zur besseren Vergleichbarkeit im Widerspruch zu seiner ursprünglichen Atombezeichnung mit in die Abbildung aufgenommen worden.

Die großen Abstände zwischen verbrückenden Sauerstoff- und endständigen Schwefelatomen S_t stehen im direkten Zusammenhang mit dem Grad der Planarität der äußeren (SO₃)-Gruppe. So zeigen die Schwefelatome S_t bei den Verbindungen mit langen terminalen S–O_{br}-Abständen nur noch eine schwache Auslenkung δ aus der Ebene, welche sich zwischen den terminalen Sauerstoffatomen (O_t) aufspannt (**Abb. 26**). Die Auslenkung δ für die jeweiligen Verbindungen liegt im Anion des Kaliumhexasulfats bei 15 pm und 19 pm, im Cäsiumhexasulfat bei 12 pm und 18 pm, im Ammoniumhexasulfat bei 27 pm und im Tetraiodhexasulfat bei 28 pm.

Wie zuvor erwähnt befinden sich in den Verbindungen 2–4 mit (NH₄)⁺, Cs⁺ und K⁺ jeweils zwei kristallographisch unterscheidbare Kationen. Die Kaliumkationen sind koordiniert von jeweils neun Sauerstoffatomen (KZ für K1 und K2 = 9) mit K1⋯O-Abständen von 270 bis 316 pm und K2⋯O-Abständen von 266 bis 300 pm. Der [K₂O₉]-Polyeder ist über die Sauerstoffatome O51, O51', O62 und O62' zu einem weiteren [K₂O₉]-Polyeder flächenverknüpft (grüne Polyederfläche in **Abb. 27**, Seite 40). Zwei [K₁O₉]-Polyeder sind ebenfalls verknüpft; hier allerdings über ihre Kante zwischen den Sauerstoffatomen O13 und O13'. Die Polyeder der

Cäsiumkationen sind über die drei Sauerstoffatome O31, O41 und O22' flächenverknüpft und jeweils 12- und 13-fach von Sauerstoffatomen koordiniert (KZ für Cs1 = 12 und für Cs2 = 13). Die gefundenen Cs⋯O-Abstände liegen zwischen 303 und 391 pm.

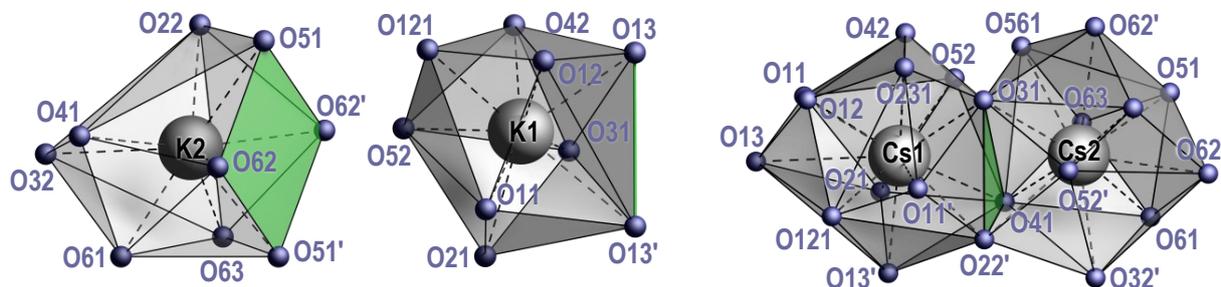


Abb. 27: Kation-Sauerstoff-Polyeder in den Verbindungen K₂(S₆O₁₉) und Cs₂(S₆O₁₉).

In der Ammoniumverbindung wurden die Lagen der Wasserstoffatome frei verfeinert, um Hinweise auf vorliegende Wasserstoff-Brückenbindungen (N–H⋯O–S) zu erhalten.

Die gefundenen Donor-Akzeptor-Abstände zwischen Stickstoff- und Sauerstoffatomen liegen im Bereich von 283 bis 300 pm und die N–H⋯O-Winkeln zwischen 134 und 172°. Somit entsprechen diese mittelstarken Wasserstoff-Brückenbindungen,^[128-131] die sich ausschließlich zu den terminalen Sauerstoffatomen der endständigen Sulfattetraeder ausbilden (**Abb. 28**, Seite 41).

Das Tetraiod-Dikation in der Kristallstruktur von **5** besteht aus zwei kristallographisch unterscheidbaren Iodatomen. Mit Bindungslängen von 260,82(5) pm (I1–I2) und 322,12(5) pm (I1–I2') bilden diese mit zwei weiteren Iodatomlagen das (I₄)²⁺-Kation (**Abb. 29**, Seite 41). Der I⋯O-Abstand zu den nächstliegenden Sauerstoffatomen beträgt 276,2(4) pm (I1⋯O32) und 277,8(4) pm (I2⋯O33). In diesem Zusammenhang ist die relative Position des Sauerstoffatoms O12 auffällig, welches sich mit I⋯O-Abständen zwischen 345 und 352 pm mittig und orthogonal zur imaginären (I₄)-Ebene befindet. Der Abstand zwischen der Mitte dieser Ebene (spezielle Wyckoff-Lage 4d) und der Lage des Sauerstoffatoms O12 beträgt 278,9(4) pm. Der geringste intermolekulare Abstand zwischen einzelnen Polyiodkationen beträgt 360,32(5) pm (I2⋯I2).

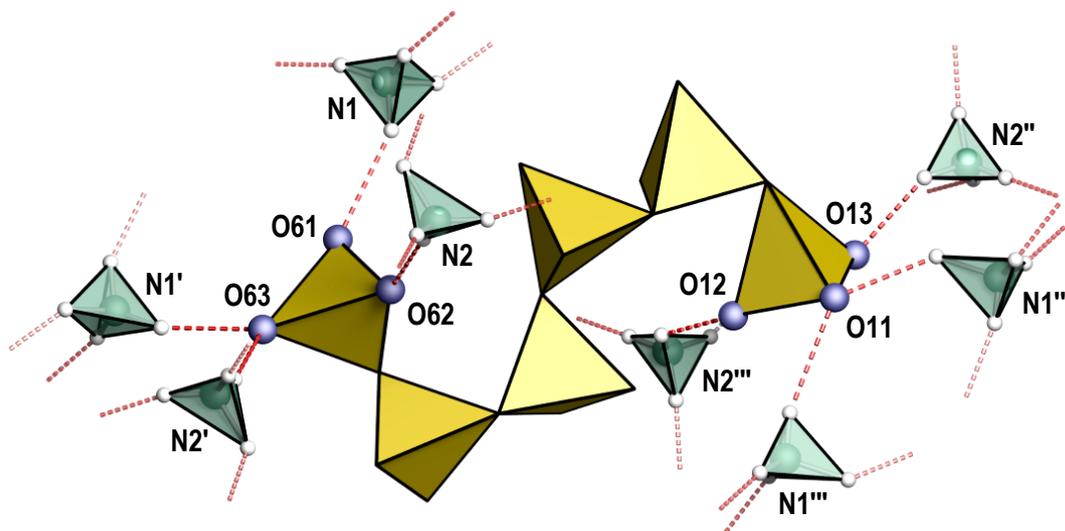


Abb. 28: Wasserstoffbrücken (N–H...O–S) zwischen Ammoniumkationen und terminalen Sauerstoffatomen der äußeren Sulfattetraeder des $(S_6O_{19})^{2-}$ -Anions in Verbindung **2**.

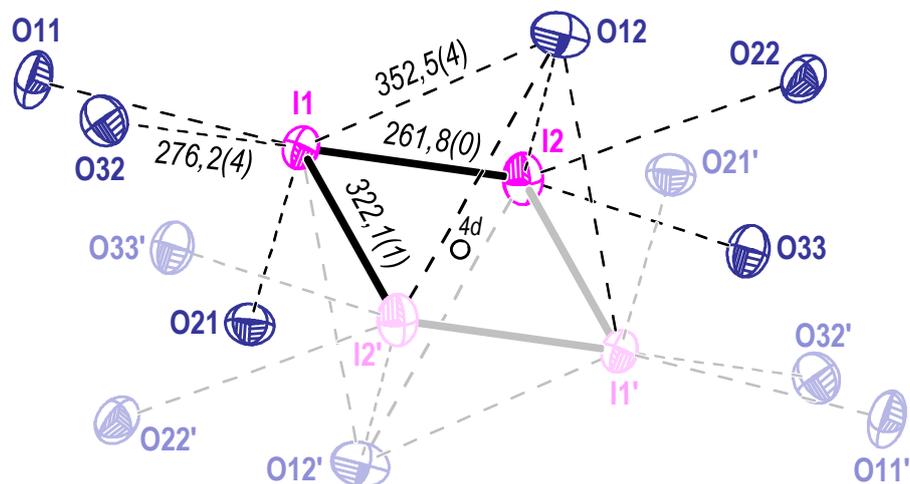


Abb. 29: Die Struktur des $(I_4)^{2+}$ -Kations und dessen Umgebung der Sauerstoffatomlagen in dem hier vorgestellten Hexasulfate **5**. Die thermischen Ellipsoide sind mit einer Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 70% dargestellt. Für die in dieser Abbildung gezeigten Iod-Sauerstoffabstände wurde jeweils der nächstliegende und entfernteste Abstand in *pm* eingezeichnet.

Die teilweise deutlichen Unterschiede zwischen den Kristallstrukturen der hier vorgestellten Hexasulfate **2–5** machen sich, wie bereits angedeutet, vor allem in der Orientierung der Sulfattetraeder einzelner Anionen bemerkbar. Übereinstimmungen lassen sich zwischen den Fernordnungen der Verbindungen **2** und **5** erkennen. Allerdings lässt sich die Kristallstruktur von Verbindung **2** mangels fehlender Inversionssymmetrie des Hexasulfat-Anions nicht wie im Fall von Verbindung **5** in der Raumgruppe $C2/c$ (Nr. 15) beschreiben. So kommt es zu einem Symmetrieabstieg ($x + 1/4, y + 1/4, z$) zur Raumgruppe $P2_1/c$ (Nr. 14) unter Verlust der *C*-Zentrierung (**Abb. 30**, Seite 42).

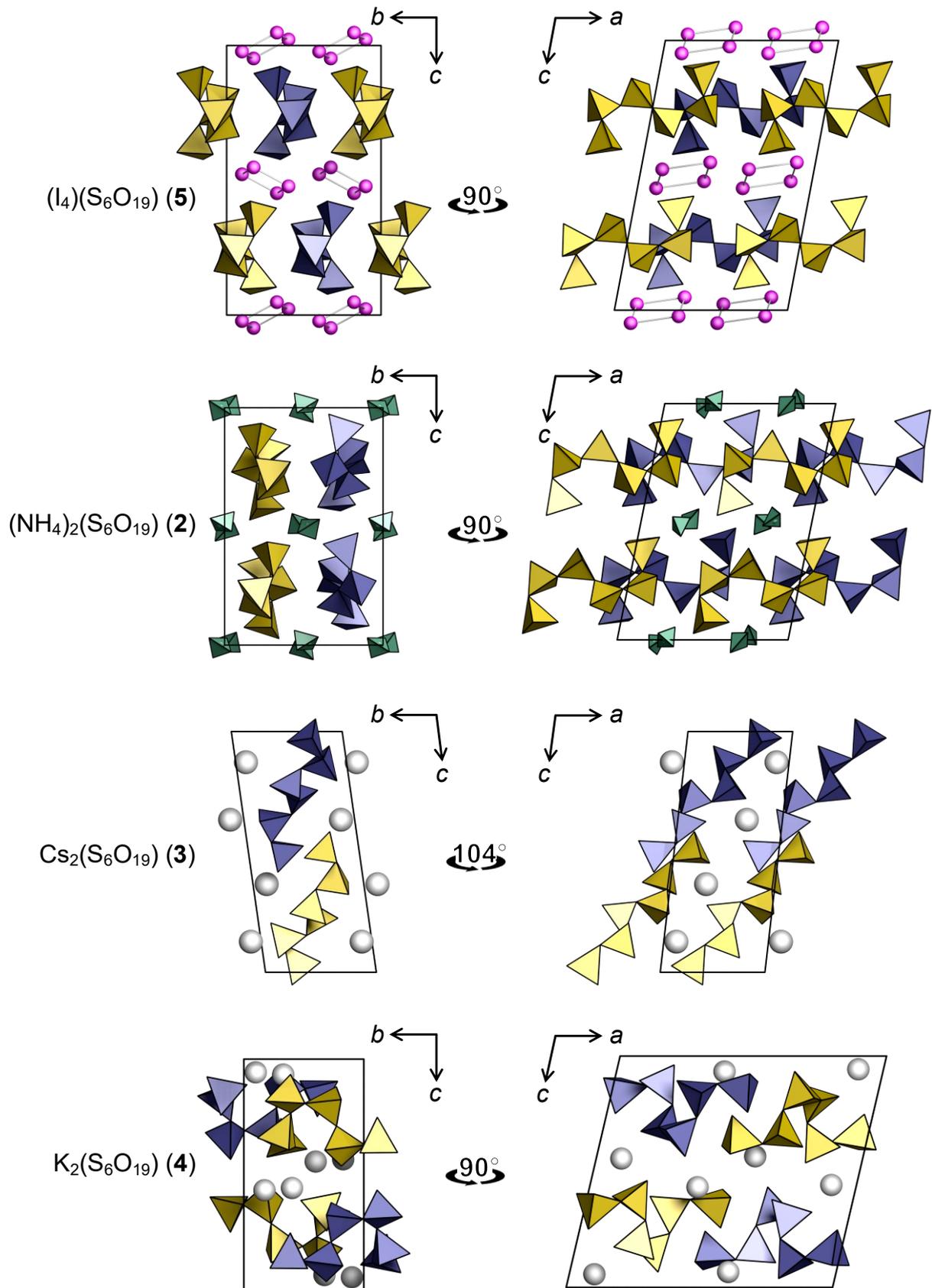


Abb. 30: Die Strukturen von $(I_4)(S_6O_{19})$, $(NH_4)_2(S_6O_{19})$, $Cs_2(S_6O_{19})$ und $K_2(S_6O_{19})$ entlang ihrer kristallographischen Raumrichtungen a und b . Die Polyeder einzelner Hexasulfat-Anionen sind zur besseren Übersicht in gelber und blauer Farbe abgebildet.

Entlang der kristallographischen b -Achse liegen die Anionen stapelartig und entlang der a -Achse gegeneinander verschoben vor. Die einzige deutliche Diskrepanz liegt in der Position der Kationen, welche mutmaßlich aufgrund ihres mono- und bivalenten Charakters sowie ihrer Ionenradien unterschiedlich ausfällt. Trotzdem lassen sich hier im Gegensatz zur Kalium- und Cäsiumverbindung Übereinstimmungen finden. Das Hexasulfat-Anion der Cäsiumverbindung besitzt einen sichtbar linearen Charakter. Die Ausrichtung der Sulfattetraeder im Anion der Kaliumverbindung hingegen liegt zwischen Cs- und den beiden anderen Verbindungen mit $(NH_4)^+$ und $(I_4)^{2+}$ -Kationen. Allgemein ist die Kristallstruktur der Cäsiumverbindung bemerkenswert niedersymmetrisch und hebt sich somit erneut von den gefundenen Raumgruppen der anderen Verbindungen ab.

4.2.3 Diskussion

Die charakterisierte Kristallstruktur des Kaliumhexasulfats ist isotyp zu den bereits literaturbekannten Strukturen des Rubidium- und Ammoniumhexasulfates.^[50] Allerdings finden sich in allen hier erstmals vorgestellten Hexasulfaten keinerlei Hinweise auf Fehlordnungen der endständigen SO_3 -Einheiten – wie es im Strukturmodell von $Rb_2(S_6O_{19})$ der Fall ist.

Die hier vorgestellte sowie die literaturbekannte $(NH_4)_2(S_6O_{19})$ -Verbindung sind verwandte Modifikationen oder Polymorphe und unterscheiden sich in der Lage und Struktur der involvierten $(NH_4)^+$ - und $(S_6O_{19})^{2-}$ -Ionen. So gleichen sich allenfalls die Raumgruppen der Kristallstrukturen ($P2_1/c$), wobei – neben sich deutlich unterscheidenden Gitterparametern – keine Isotypie oder isostrukturellen Merkmale vorgefunden werden (Literatur $(NH_4)_2(S_6O_{19})$ ^[50] gegen $(NH_4)_2(S_6O_{19})$ (**2**): $a = 1577,27(5)/1089,81(6)$ pm, $b = 722,7/1005,0$ pm, $c = 1448,6/1547,6$ pm; $\beta = 102,62/101,32^\circ$; $V = 1,6114/1,662$ nm³; $Z = 4/4$). Ein direkter Vergleich der beiden Hexasulfat-Anionen zusammen mit ihren umgebenden Ammoniumkationen illustriert deutliche strukturelle Unterschiede (**Abb. 31**, Seite 44). Zum einen liegen die miteinander verknüpften (SO_4) -Tetraeder der Hexasulfate räumlich auf unterschiedliche Weise verwindelt vor. Zum anderen unterscheiden sich die Lagen der ladungsausgleichenden Kationen im Bereich von 279,1(2)–314,7(2) pm ($\emptyset d_{N...O} = 297$ pm) in der Kristallstruktur des literaturbekannten $(NH_4)_2(S_6O_{19})$ beziehungsweise 283(1)–311(1) pm ($\emptyset d_{N...O} = 292$ pm) in der Kristallstruktur von Verbindung **2**. Eine Gegenüberstellung beobachteter Wasserstoffbrückenbindungen beider Polymorphe fällt schwer. Dies liegt an der unzureichenden Datenqualität des bereits veröffentlichten $(NH_4)_2(S_6O_{19})$. In dessen Strukturmodell wurden die

Positionen der Wasserstoffatome und die Winkel $\angle\text{H-N-H}$ in den jeweiligen Ammoniumkationen über entsprechende ShelXL Befehle festgelegt und mit diesen Einschränkungen verfeinert. Dessen ungeachtet wäre eine fundierte Diskussion nur auf Grundlage von Neutronenbeugungsexperimenten beider Verbindungen zufriedenstellend. Nur auf diese Weise können die Lagen der Wasserstoffatome glaubhaft beschrieben werden.

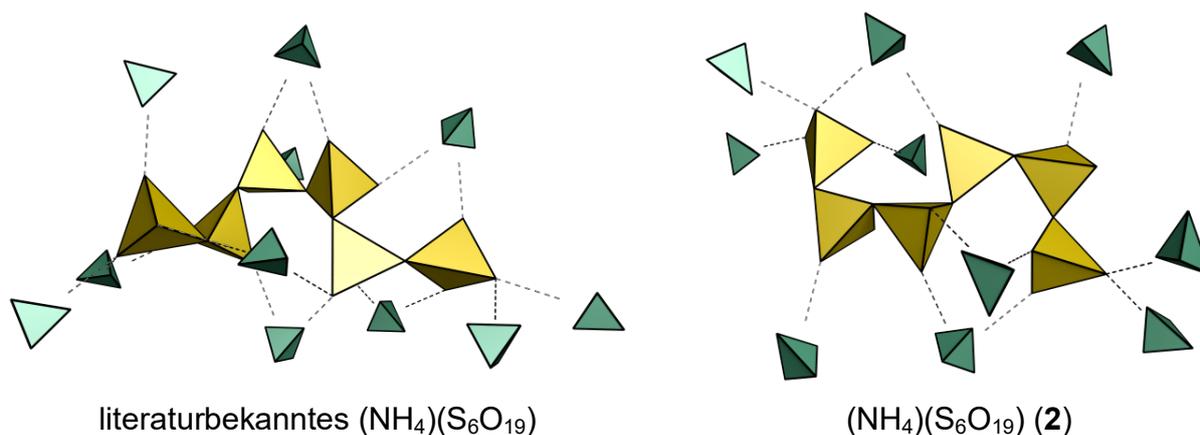


Abb. 31: Vergleich der Ammoniumumgebung um das Hexasulfat-Anion der beiden (NH₄)₂(S₆O₁₉)-Polymorphe. Gezeigte N...O-/Donor-Akzeptor-Abstände im Bereich von 279,1(2)–314,7(2) pm in der literaturbekannten Kristallstruktur^[50] und 283(1)–311(1) pm in der von Verbindung **2**.

Durchaus diskutabel sind die beachtenswerten Unterschiede zwischen endständigen S–O_{br}-Bindungen terminaler SO₃-Einheiten. Wurden für die literaturbekannten Hexasulfate noch sehr große Abstände (S6–O561) oberhalb 220 pm beschrieben, zeigen sich in Verbindung **2** und **5** vergleichsweise moderate S–O_{br}-Bindungen um 178 pm. Dieser Abstand endständiger SO₃-Einheiten korreliert mit der zuvor beschriebenen Auslenkung δ (**Abb. 32**, Seite 45). Für die literaturbekannten sowie für die hier vorgestellten Hexasulfate **3** und **4** spricht dies für einen Addukt-Charakter gemäß der Formulierung (S₅O₁₆)·SO₃ oder sogar (S₄O₁₃)·2SO₃. Weitere SO₃-Addukte beispielsweise diverse 1,4-Dioxan-SO₃-Verbindungen^[69] zeigen Abstände von 185 pm in (C₄H₈O₂)₂·SO₃, 186 pm/189 pm in C₄H₈O₂·SO₃ und 192 pm/193 pm in C₄H₈O₂·2SO₃ gegen 221 pm in Rb₂(S₆O₁₉) und 231 pm in (NH₄)₂(S₆O₁₉). Interessanterweise gibt der Vergleich dieser Lewis-Donor-Akzeptor-Abstände in Kombination mit der Auslenkung δ nicht nur eine eindeutige Korrelation zwischen beiden Werten wieder. Er verdeutlicht außerdem, dass die beiden hier vorgestellten Hexasulfate **2** und **5** überraschend kurze und vermeintlich stabile endständige O_{br}–(SO₃)-Bindungen aufweisen (**Abb. 32**, Seite 45). Auf gleiche Weise ist die gefundene Alternanz von *vicinalen* und *terminalen* S–O_{br}-Bindungslängen deutlich schwächer ausgeprägt.

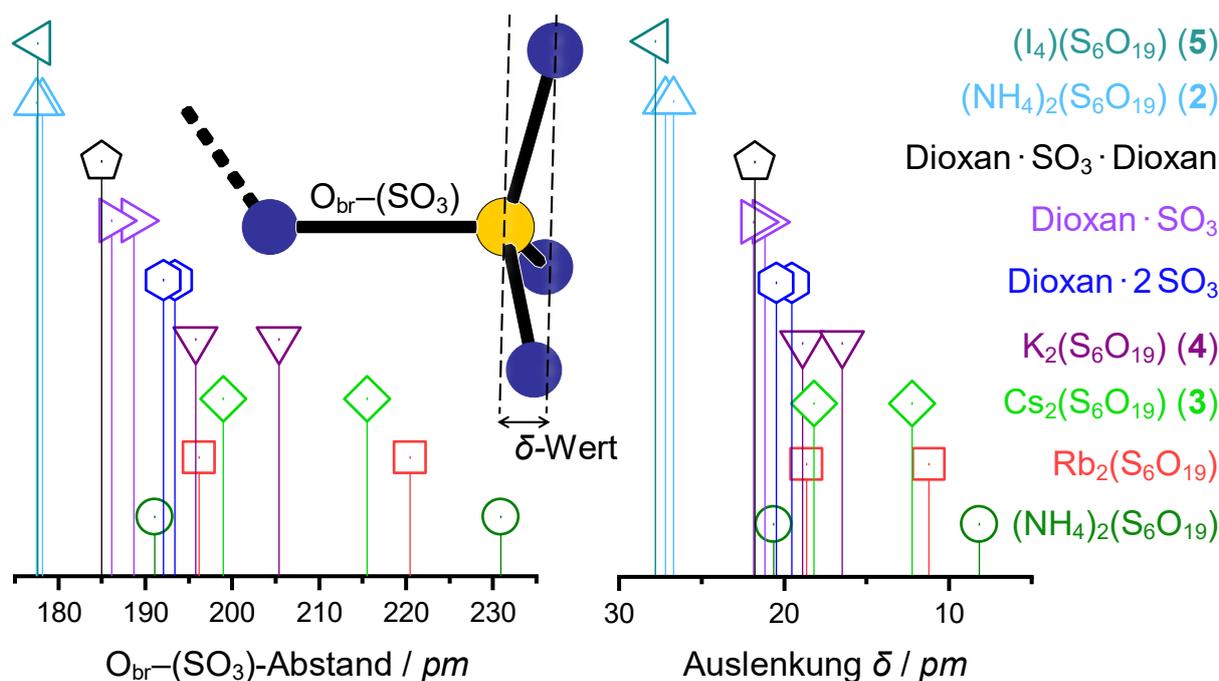


Abb. 32: Vergleich der Abstände $O_{br}-(SO_3)$ und der Auslenkung δ in pm . Die Werte für Literaturverbindungen wurden aus den Datensätzen der ICSD- bzw. CSD-Datenbanken entnommen.^[50, 69]

Eine Begründung dafür liegt mutmaßlich in den abweichenden Synthesebedingungen. Wie bereits beschrieben, wurden die nach der Ofensynthese erhaltenen Lösungen durch schockartiges Gefrieren zum Erstarren gebracht. Die bei den tiefen Temperaturen entstandenen Kristallisationskeime, möglicherweise metastabiler Phasen, ermöglichen anschließend die Kristallbildung charakterisierter Einkristalle. Dieser sich von den anderen unterscheidende Syntheseweg führt in Kombination mit den zusätzlich stabilisierenden Wasserstoffbrückenbindungen zu der hier vorgestellten Modifikation **2**.

Die Bildung des Tetraiod-Dikations aus zwei $(I_2)^+$ -Ionen wird in der Literatur aus Lösungen von Iod in Fluorsulfonsäure bei Temperaturen kleiner -78 °C beschrieben.^[132] Diese und weitere spektroskopische Untersuchungen, u. a. auch in rauchender Schwefelsäure (65 % SO_3), verdeutlichen den labilen Charakter des ungewöhnlichen Kations unter Normalbedingungen.^[133-136] Die drei bislang literaturbekannten Kristallstrukturen mit Tetraiod-Dikationen beinhalten ausschließlich schlecht koordinierende Polyfluoridoantimonate oder -arsenate.^[137, 138] Demnach wurde das Tetraiod-Dikation hiermit erstmals in der Umgebung von Sauerstoffatomen beschrieben. Daher findet eine ausführliche Diskussion des Polyiodkations im späteren Kapitel 4.8.3 (ab Seite 89) im Vergleich mit zwei weiteren strukturell charakterisierten Verbindungen, die selbiges Kation enthalten, statt.

4.3 (S₆O₁₉)²⁻ versus (S₅O₁₆)²⁻·SO₃: Die Synthese von Rb₂(S₅O₁₆)·SO₃

4.3.1 Darstellung

Die Darstellung von Rb₂(S₅O₁₆)·SO₃ (**6**) erfolgte aus 0,500 g (1,87 mmol) Rb₂SO₄ in 0,40 mL (10,0 mmol) SO₃. Nach dem Aufheizen über 24 h, Halten von 100 °C über weitere 24 h und anschließendem Abkühlen mit 0,78 °C · h⁻¹ im Rohrofen wurde eine klare farblose Flüssigkeit erhalten. Nach mehreren Tagen wurde keine Kristallisation gewünschter Einkristalle beobachtet. Ähnlich wie in der Synthese von (NH₄)₂(S₆O₁₉) (**2**) wurde daher der Reaktionsansatz in der verschlossenen Ampulle mit flüssigem Stickstoff schlagartig abgekühlt, um eine feste Phase zu erhalten. Diese löste sich bei Raumtemperatur nur geringfügig. Daher wurde der Ansatz in 10 °C Schritten bis 90 °C erneut erwärmt, ohne dass die sich gebildete feste Phase vollständig verschwand. Das erneute und kontrollierte Abkühlen auf Raumtemperatur führte zur Bildung des farblosen kristallinen Produktes. Die Verbindung zeigte bei Kontakt mit Luftfeuchtigkeit rasche Zersetzung sowie die Bildung eines farblosen Aerosols.

4.3.2 Kristallstruktur

Rb₂(S₅O₁₆)·SO₃ kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe *P2₁/n* mit denen unter anderem in **Tab. 5** angegebenen Gütekriterien.

Tab. 5: Ausgewählte kristallographische Daten von Rb₂(S₅O₁₆)·SO₃.

Rb ₂ (S ₅ O ₁₆)·SO ₃ (6)		Monoklin – <i>P2₁/n</i> (Nr. 13)
<i>a</i> =	1196,8(2) pm	<i>Z</i> = 2
<i>b</i> =	533,5(1) pm	<i>R</i> ₁ (<i>I</i> ₀ > 2σ(<i>I</i> ₀)) = 0,0292
<i>c</i> =	1299,4(3) pm	<i>wR</i> ₂ (<i>I</i> ₀ > 2σ(<i>I</i> ₀)) = 0,0577
<i>Volumen</i> =	0,8283(3) nm ³	CCDC-Nr. 1960276

Die asymmetrische Einheit der Struktur besteht aus vier kristallographisch unterscheidbaren Schwefelatomen von denen S1 und S4 auf den speziellen Wyckoff-Lagen *2f* und *2c* liegen. Alle weiteren Atome liegen auf der allgemeinen Lage *4g*. Das Strukturmodell entspricht Pentasulfat-Anionen, (S₅O₁₆)²⁻, deren S1-Atome auf den zweizähligen Drehachsen der Raumgruppe liegen. Zwischen zwei Pentasulfat-Anionen liegt, mit einer Entfernung von 254,4(2) pm (O31···S4···O31), ein Schwefeltrioxid-Molekül. Dessen Sauerstoffatomlagen O41A/O41B bis O43A/O43B sind mit einer statistischen Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 25% besetzt (**Abb. 33**). Die Bindungslängen zwischen Schwefel- und terminalen Sauerstoffatomen (O_t)

betragen im Pentasulfat-Anion 140,6(2) bis 142,7(2) pm. Die Alternanz von *vicinalen* und *terminalen* Bindungslängen schwefelverbrückender Sauerstoffatome ist auch in dieser Polysulfatstruktur zu finden. Ausgehend von der Mitte des Anions betragen diese für S1–O121–S2 158,1(2)/165,5(2) pm und für S2–O231–S3 152,3(2)/179,0(2) pm (*vicinal*/*terminal*). Die um das Schwefelatom des SO₃-Moleküls gefundene Elektronendichte zeigt schwach ausgeprägte lokale Maxima und ist dementsprechend schlauchartig um die Lage des Schwefelatoms verteilt (**Abb. 34**, Seite 48). Diese Beobachtung spricht für ein, um die Achse O31···S4···O31 frei rotierendes und nur schwach mit seiner Umgebung wechselwirkendes, SO₃-Molekül. Die spezielle Lage seines Schwefelatoms S4 auf den Inversionszentren der Raumgruppe führt zur bereits angegebenen Konstitutionsformel Rb₂(S₅O₁₆)·SO₃.

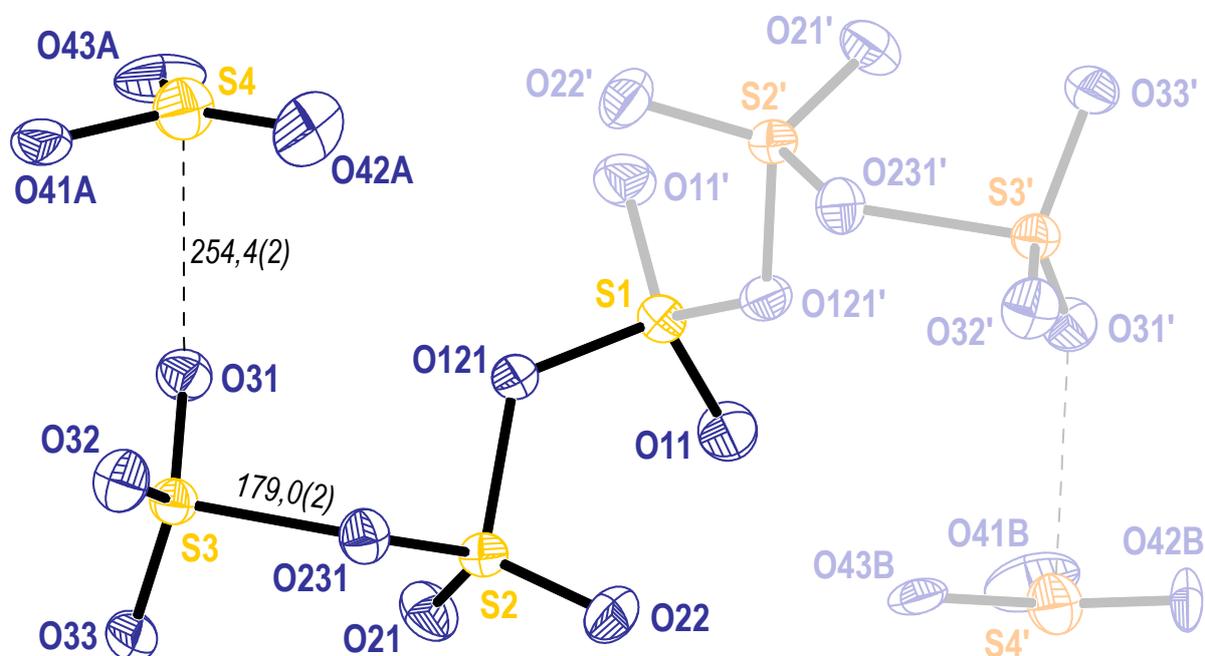


Abb. 33: Struktur des Pentasulfat-Anions und zwei benachbarter SO₃-Moleküle. Die Aufenthaltswahrscheinlichkeit der thermischen Ellipsoide beträgt 50%. Für die SO₃-Moleküle wurden zwei von vier statistischen Besetzungslagen gewählt. Gezeigte Abstände in pm.

Hervorzuheben ist ein deutlicher Unterschied der Bindungslängen S–O_t im freien SO₃-Molekül. Diese variieren im Bereich von 24 pm zwischen 130(1) und 154(2) pm. Aufgrund der zuvor erwähnten schwer bestimmbar Position der Sauerstoffatome und der damit einhergehenden Beschreibung der statistisch besetzten Lagen sind diese Beobachtungen mit äußerster Vorsicht zu interpretieren. Der Winkel zum nächstgelegenen terminalen Sauerstoffatom der Pentasulfat-Anionen O31 über das Schwefelatom des SO₃-Moleküls S4 zu seinen umgebenden Sauerstoffatomen O4X liegt durchschnittlich bei 90°.

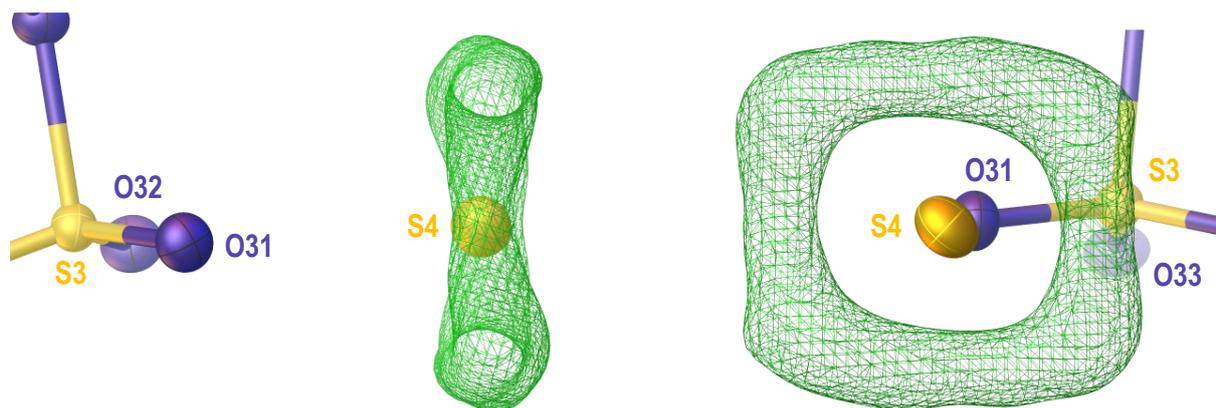


Abb. 34: Die in Form eines grünen Gitternetzes (0,1 Res/Å) gezeichnete Elektronendichte um das S4-Atom. Sie lässt sich den Sauerstoffatomen einer um das Schwefelatom S4 rotierenden SO₃-Einheit zuordnen.

Der gefundene rechte Winkel resultiert vor allem aus der speziellen Lage des Schwefelatoms S4 sowie der damit einhergehenden Symmetrie der Raumgruppe. Dadurch liegt die trigonal planare Fläche des SO₃-Moleküls orthogonal zur O31...O31-Achse benachbarter Pentasulfat-Anionen.

Das Rubidiumkation wird in einem Abstand von 291,8(2) bis 330(2) pm von zehn Sauerstoffatomen koordiniert. Über das Sauerstoffatom O33 liegen diese [RbO₁₀]-Polyeder zu unendlich langen Ketten eckenverknüpft in der Struktur vor (**Abb. 35**).

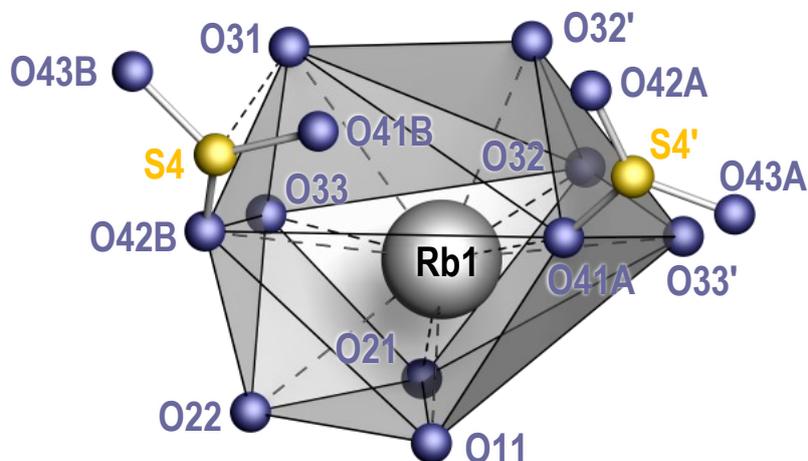


Abb. 35: [RbO₁₀]-Polyeder mit ausgewählter Lage der Sauerstoffatome freier SO₃-Moleküle.

Die Fernordnung der Struktur zeigt eine Ausrichtung von Pentasulfat-Anionen entlang der kristallographischen *a*-Achse. Entlang der *c*-Achse liegen die Anionen abwechselnd gegeneinander verschoben und entlang der *b*-Achse nebeneinander vor. Wie bereits beschrieben, liegen die SO₃-Moleküle zwischen den Enden der (S₅O₁₆)²⁻-Anionen und verknüpfen damit die Pentasulfat-Anionen zu einer unendlichen Kette (**Abb. 36**).

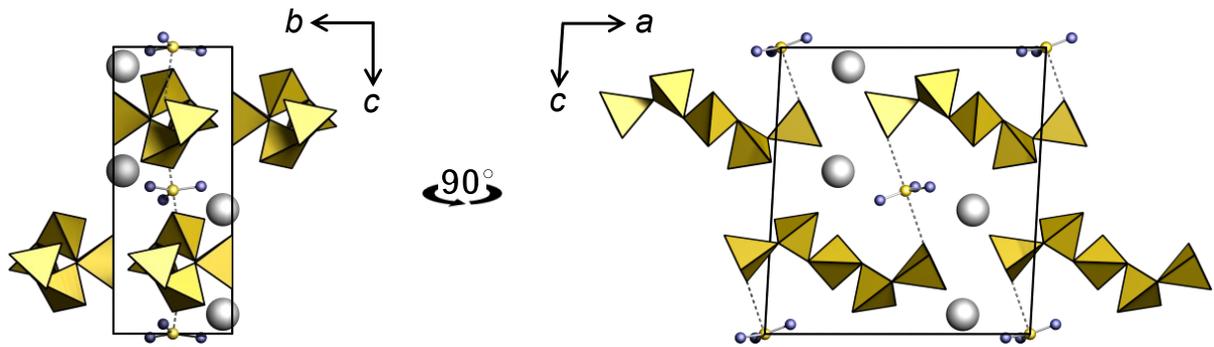


Abb. 36: Struktur von $\text{Rb}_2(\text{S}_5\text{O}_{16}) \cdot \text{SO}_3$ entlang der kristallographischen a - und b -Richtung. Die Rubidiumatome sind in Grau, die Sauerstoffatome der freien SO_3 -Moleküle in Blau und die Schwefelatome sowie die Sulfat-tetraeder der Pentasulfat-Anionen in Gelb gezeichnet.

4.3.3 Diskussion

Bei der erfolgreich strukturell charakterisierten Verbindung Rb₂(S₅O₁₆)·SO₃ handelt es sich um eines der in dieser Arbeit erstmals vorgestellten Beispiele mit „freiem“ SO₃-Molekül. Frei bedeutet in diesem Zusammenhang, dass die Wechselwirkungen zum benachbarten Pentasulfat-Anion unter den gegebenen Parametern der Einkristallstrukturbestimmung bei 150(2) K nicht im Sinne eines Lewis-Säure-Base-Addukts definierbar sind. Damit unterscheidet es sich zu den im vorherigen Kapitel vorgestellten Hexasulfaten. Bei diesen ist eine deutliche, wenn auch schwache, Wechselwirkung gemäß Lewis-Säure-Base-Konzept über die Auslenkung δ der SO₃-Einheiten erkennbar. Die delokalisierte Elektronendichte der Sauerstoffatome des SO₃-Moleküls vermittelt zusätzlich den Eindruck, dass die umgebenden Strukturelemente einen unwesentlichen Einfluss auf die Lage der Sauerstoffatome des SO₃-Moleküls ausüben.

Die Kristallstruktur des Konstitutionsisomer Rb₂(S₆O₁₉) wurde abweichend zur Titelverbindung bei 100,0(2) K bestimmt.^[50] In diesem Strukturmodell liegt der kürzeste intermolekulare Abstand zwischen dem Schwefelatom der (S6O₃)-Einheit zum Sauerstoffatom O42 eines benachbarten Polysulfat-Anions bei 290,52(7) pm (**Abb. 37**, Seite 50). Der Winkel \angle O42–S6–O561 zweier benachbarter Hexasulfat-Anionen beträgt nahezu lineare 173,83(2)°. In dieser Verbindung steht die trigonal planare Ebene der (S6O₃)-Einheit ebenfalls nahezu orthogonal zur O42···O561-Achse. Die Entfernung O42···O561 beträgt 510,29(9) pm und ähnelt damit dem entsprechend vergleichbaren intermolekularen Abstand zwischen O31···O31' benachbarter Pentasulfat-Anionen in Rb₂(S₅O₁₆)·SO₃ (**6**) mit 508,9(3) pm.

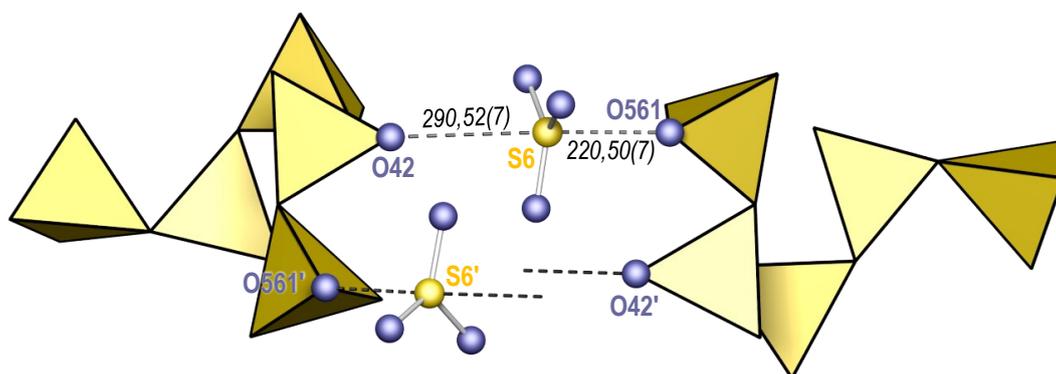


Abb. 37: Nahordnung der endständigen (S6O₃)-Einheit zu benachbarten Hexasulfat-Anionen in der Struktur von Rb₂(S₆O₁₉).^[50] Abstände in pm.

Allerdings misslingt es durch alleiniges Verschieben der endständigen (S6O₃)-Einheit die beiden Strukturen direkt ineinander zu überführen (**Abb. 38**). Da das hier nächstgelegene Sauerstoffatom O42 eines benachbarten Hexasulfat-Anions – im Gegensatz zur Kristallstruktur von Verbindung **6** – kein endständiges terminales Sauerstoffatom (O31) eines Anions ist,

entstünde zunächst ein Übergangszustand (S₄O₁₂(SO₃)₂)²⁻. Erneutes Verschieben der (S₅O₃)-Einheit des Übergangszustandes, führt dann formal zu der Struktur des gefundenen (S₅O₁₆)²⁻ · SO₃ Elements.

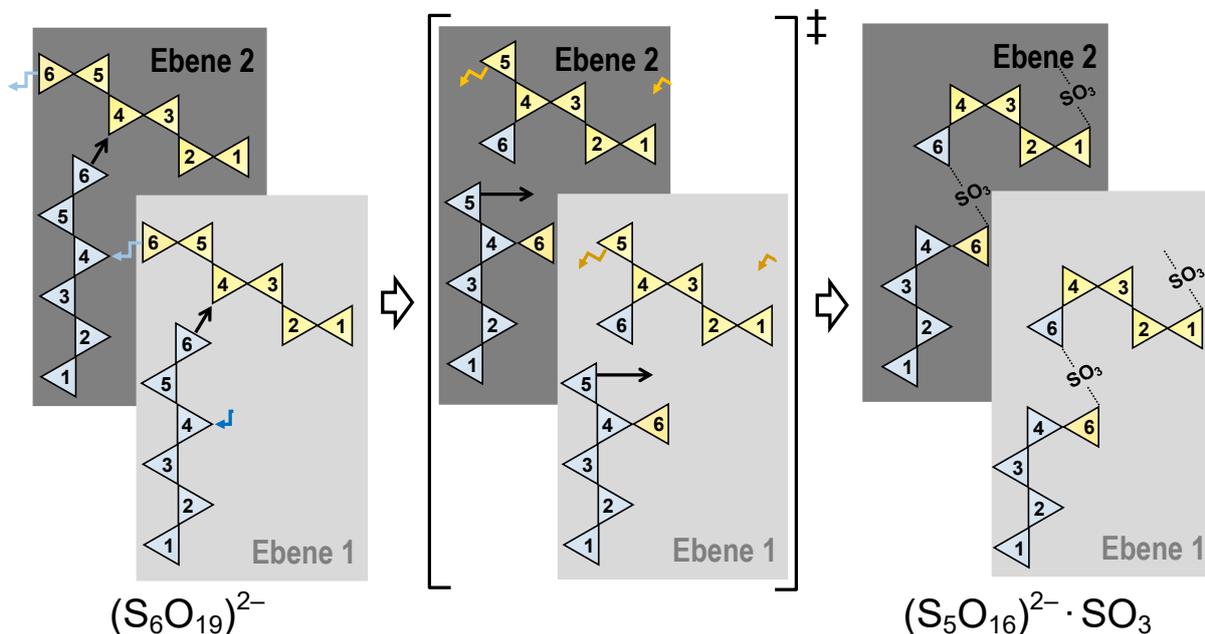


Abb. 38: Postulierter Phasenübergang von (S₆O₁₉)²⁻ [50] zu (S₅O₁₆)²⁻ · SO₃ (6) mit potenziellem Übergangszustand. Pfeile in **Schwarz** bedeuten eine Bewegung der jeweiligen SO₃-Einheit innerhalb einer Ebene, in **Blau** zur darunter- und in **Orange** zur darüberliegenden Ebene.

Unklar bleiben die hierfür vernachlässigten Lagen und Einflüsse der Rubidiumkationen. Demzufolge ist es kaum vorstellbar, dass von 100 zu 150 K ein Phasenübergang von Rb₂(S₆O₁₉) zu Rb₂(S₅O₁₆) · SO₃ stattfindet.

Durchaus denkbar ist der formale Austausch von SO₃-Gruppen innerhalb der Polysulfathaltigen Reaktionslösung und während der Kristallisation. Demnach führen maßgeblich die gewählten Synthese- und Kristallisationsbedingungen zu den unterschiedlichen Verbindungen. Beide Konstitutionsisomere wurden ausgehend von Rb₂SO₄ in Schwefeltrioxid dargestellt. Während die Kristalle von Rb₂(S₆O₁₉) schon bei Raumtemperatur aus der Lösung ausfielen, wurde die klare Reaktionslösung des Ansatzes von Rb₂(S₅O₁₆) · SO₃ nach Durchlaufen des Temperaturprogrammes augenblicklich mit flüssigem Stickstoff abgekühlt. Die dadurch entstandenen Kristallisationskeime von Rb₂(S₅O₁₆) · SO₃ mögen eine Art metastabile Übergangsphase zwischen der (S₅O₁₉)²⁻- und (S₆O₁₉)²⁻-Verbindung darstellen. Diese konnten durch die gewählten Kristallisationsparameter isoliert und charakterisiert werden. Vergleichbare Kristallstrukturen mit planaren SO₃-Molekülen, die gleichermaßen schwach koordinieren, sind in den Strukturdatenbanken der ICSD und CSD nach Wissensstand des Autors bislang inexistent.

4.4 XeF₂ als Schlüssel zu weiteren komplexen Disulfaten der Platinmetalle:

[M(S₂O₇)₃]²⁻ (M = Pt, Ir und Os)

4.4.1 Darstellung

Alle in diesem Kapitel vorgestellten Tris(disulfato)metallate (**7–12**) wurden ausgehend von den entsprechenden Hexachloridoplatinmetallaten, [MCl₆]²⁻ (M = Pt, Ir und Os), in Schwefeltrioxid dargestellt. Dabei wurde auf Grundlage der Synthese von K₂[Pd(S₂O₇)₃]^[61] der Einfluss von XeF₂ bei der Bildung charakterisierbarer Einkristalle untersucht. Die jeweiligen Reaktionsansätze ausgewählter und verfügbarer Platinmetallverbindungen wurden mit unterschiedlichen Stoffmengenverhältnissen von Schwefeltrioxid und Xenondifluorid umgesetzt. Mit Ausnahme der Synthesen von K₂[Os(S₂O₇)₃] (**9**) und Na₂[Pt(S₂O₇)₃] (**12**) konnten allein auf diese Weise erfolgreich und unter den ebenfalls optimierten Synthesebedingungen (**Tab. 6**) charakterisierbare kristalline Phasen erhalten werden.

Tab. 6: Reaktionsparameter und eingesetzte Edukte der Synthesen vorgestellter Tris(disulfato)metallate.

A ₂ [M(S ₂ O ₇) ₃]	Reaktionsparameter ^[a]	Edukt (m / mg)	V / ml	m / mg
	$\xrightarrow{\hspace{2cm}}$	A ₂ [MCl ₆]	+ SO ₃	+ XeF ₂
K ₂ [Ir(S ₂ O ₇) ₃] (7)	24, 48 (60), 100	K ₂ [IrCl ₆] (50)	1,00	50
(NH ₄) ₂ [Ir(S ₂ O ₇) ₃] (8)	24, 48 (80), 120	(NH ₄) ₂ [IrCl ₆] (50)	0,76	55
K ₂ [Os(S ₂ O ₇) ₃] (9)	24, 48 (80), 100	K ₂ [OsCl ₆] (28)	0,50	-
(NH ₄) ₂ [Os(S ₂ O ₇) ₃] (10)	24, 48 (80), 100	(NH ₄) ₂ [OsCl ₆] (81)	2,00	62
Na ₂ [Os(S ₂ O ₇) ₃] (11)	24, 48 (120), 120	Na ₂ [OsCl ₆] (50)	0,44	63
Na ₂ [Pt(S ₂ O ₇) ₃] (12)	24, 48 (100), 92	Na ₂ [PtCl ₆] · 6 H ₂ O (50)	2,00	-

^[a] Heiz-, Halte- (Höchsttemperatur / °C), Abkühlphase in Stunden.

Der Einsatz von größeren Mengen XeF₂ führt nach anfangs erfolglosen und danach mehrfach wiederholten Kristallisationsversuchen im Rohofen zu farblosen bis schwach gelblichen Kristallen literaturbekannter Tris(disulfato)silicate^[58, 76, 78]. Als dafür notwendige Silicatquelle kommt das verwendete Borosilicatglas 3.3 der Ampullenwand infrage. Allgemein bleibt offen, welchen genauen Einfluss das verwendete XeF₂ bei der hier vorgestellten Synthese hat. Diesbezügliche Überlegungen werden im hierzu abschließenden Kapitel 4.4.3 (Seite 57) diskutiert.

4.4.2 Kristallstrukturen

Insgesamt konnten die Kristallstrukturen der folgenden sechs Tris(disulfato)platinmetallate (7–12) erfolgreich charakterisiert werden. Ausgewählte Strukturparameter sowie Gütekriterien sind in **Tab. 7** zusammengefasst und werden ausführlich im kristallographischen Anhang der Arbeit aufgelistet. Die gefundenen Strukturen der Tris(disulfato)iridate **7** und **8** sind zueinander isotyp, genauso wie die des Kalium- und Ammoniumsalzes der entsprechenden Osmiumverbindungen **9** und **10**. Alle Atomlagen in den Kristallstrukturen von **7** und **8** liegen auf den allgemeinen Wyckoff-Positionen $2i$. In den Kristallstrukturen von Verbindung **9** und **10** liegt das kristallographisch unterscheidbare Osmiumatom auf spezieller $2c$ -Lage. Die Kationen liegen ebenfalls speziell ($2d$). Alle anderen Sauerstoff- und Schwefelatomlagen in **9** und **10** befinden sich auf den allgemeinen Wyckoff-Positionen $6g$. In **11** liegen die Osmiumatome $Os1$ und $Os2$ auf den speziellen Lagen $2d$ sowie $Os3$ auf $2c$ -Position. Alle anderen Atompositionen liegen in dieser Verbindung auf der allgemeinen $6g$ -Lage. Für **12** werden ausschließlich allgemeine Lagen ($4a$) vorgefunden.

Tab. 7: Ausgewählte Strukturparameter und Gütekriterien der strukturell charakterisierten Tris(disulfato)-platinmetallate 7–12.

	$K_2[Ir(S_2O_7)_3]$ (7)	$(NH_4)_2[Ir(S_2O_7)_3]$ (8)	$K_2[Os(S_2O_7)_3]$ (9)	$(NH_4)_2[Os(S_2O_7)_3]$ (10)	$Na_2[Os(S_2O_7)_3]$ (11)	$Na_2[Pt(S_2O_7)_3]$ (12)
	$P\bar{1}$	$P\bar{1}$	$P\bar{3}$	$P\bar{3}$	$P\bar{3}$	$P2_12_12_1$
a / pm	1125,70(5)	1142,5(1)	966,98(7)	976,02(7)	1640,6(2)	965,0(1)
b / pm	1132,31(5)	1144,4(1)	966,98(7)	976,02(7)	1640,6(2)	1262,9(1)
c / pm	1636,86(7)	1653,5(2)	1065,88(9)	1108,46(8)	1018,1(2)	1462,3(2)
$\alpha / ^\circ$	79,102(2)	79,634(8)	90	90	90	90
$\beta / ^\circ$	70,216(2)	70,497(7)	90	90	90	90
$\gamma / ^\circ$	61,411(2)	61,700(7)	120	120	120	90
V / nm^3	1,7230(1)	1,7937(3)	0,8631(1)	0,9145(2)	2,3730(6)	1,7821(4)
Z	4	4	2	2	6	4
$R_1 (I_o > 2\sigma(I_o))$	0,0426	0,0927	0,0277	0,0537	0,0600	0,0317
$wR_2 (I_o > 2\sigma(I_o))$	0,0796	0,2738	0,0657	0,1421	0,0992	0,0831
T / K	99,9(1)	150(2)	100,0(1)	100,0(1)	100,0(1)	150(2)
CCDC-Nr.	1790588	1956555	1790584	1790583	1956585	1956584

Die Struktur motive der gefundenen komplexen (Disulfato)metallatanionen unterscheiden sich bezüglich ihrer Koordinations- und Bindungssituation wenig voneinander. Daher können am Beispiel der in der niedersymmetrischen triklinen Raumgruppe $P\bar{1}$ kristallisierenden Verbindung **7** die Kristallstrukturen der vorliegenden Verbindungsklasse beschrieben werden.

Dort liegen, im Gegensatz zu den Verbindungen die im trigonalen Kristallsystem in den Raumgruppe $P\bar{3}$ oder im orthorhombischen Kristallsystem in der Raumgruppe $P2_12_12_1$ kristallisieren, zwei kristallographisch unterscheidbare komplexe Anionen vor (**Abb. 39**). Diese bestehen jeweils aus drei bidentat koordinierenden Disulfatliganden, womit eine oktaedrische Koordination von Sauerstoffatomen an das tetravalente Ir(IV)-Zentrum vorliegt. Diese jeweilige oktaedrische Koordination [MO₆] liegt in allen hier vorgestellten komplexen Anionen annähernd perfekt und höchstens leicht verzerrt vor ($CShM_{OC-6} = 0,114/0,092$ in **7**; $0,106/0,112$ in **8**; $0,084$ in **9**; $0,153$ in **10**; $0,178/0,031/0,023$ in **11**; $0,291$ in **12**). Die, aus dem Bereich der metallorganischen Komplexchemie entstammende, Δ - und Λ -Differenzierung zur Angabe der absoluten Konfiguration der beobachteten oktaedrisch koordinierten Komplexe [M(L-L)₃], kann auf die hier vorliegenden komplexen Anionen [M(S₂O₇)₃]²⁻ angewandt werden. Nach Definition^[139] entspricht dies einem Δ für eine rechtsgängige und Λ für eine linksgängige helikale Anordnung.

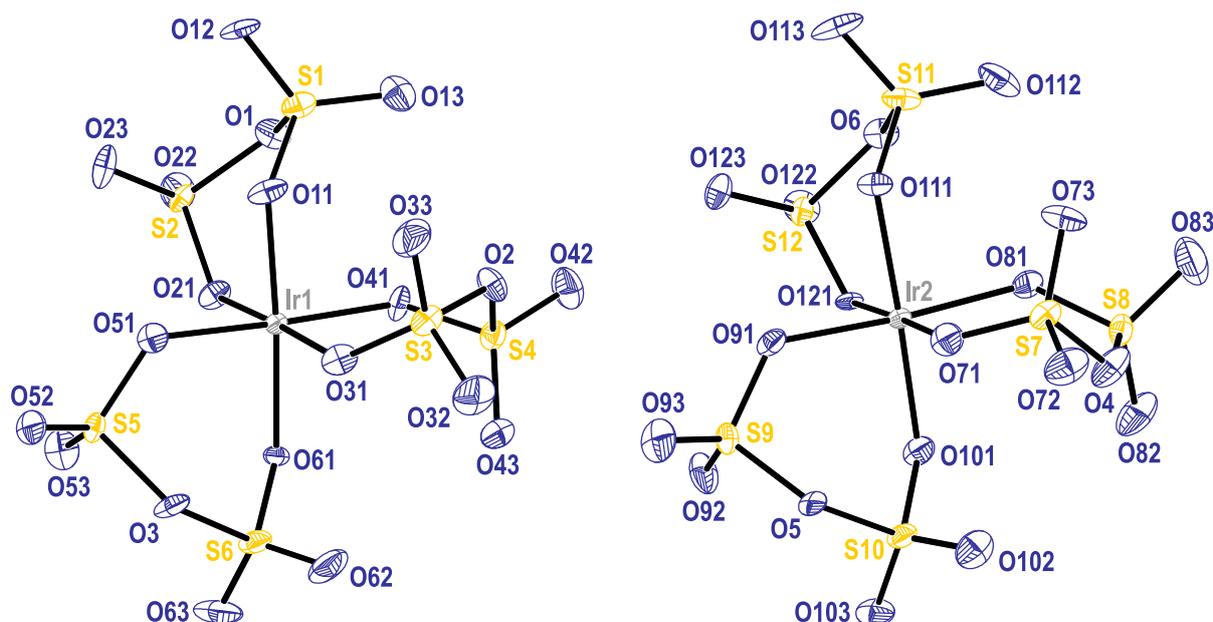


Abb. 39: Ellipsoiden-Darstellung beider kristallographisch unterscheidbaren komplexen Anionen in K₂[Ir(S₂O₇)₃]. Die thermischen Ellipsoide sind mit einer Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 70 % gezeichnet.

Zunächst scheint es so, als würden sich die beiden kristallographisch unterscheidbaren komplexen Anionen in der Ausrichtung der schwefelverbrückenden Sauerstoffatome O2 und O4 – und damit in ihrer absoluten Konfiguration – unterscheiden (**Abb. 39**, Seite 54). Allerdings können die hier gezeigten Λ -Isomere nach Rotation zur Deckung gebracht werden (RMSD = 59 pm, O1 auf O4, O2 auf O5, O3 auf O6). Bedingt durch die vorliegenden Inversionssymmetrien in allen bislang für diesen Strukturtyp gefundenen Raumgruppen liegen

Δ - als auch Δ -Isomere innerhalb der Kristallstrukturen vor. Die beobachteten durchschnittlichen Bindungslängen (**Abb. 40**) der Platinmetallzentren M ($M = \text{Pt, Ir, Os}$) zu ihren koordinierenden Sauerstoffatomen (O_{ko}) liegen im Bereich von 196 bis 199 pm ($\bar{\varnothing} d_{M-O_{ko}}$). Die genannten Sauerstoffatome sind mit durchschnittlichen Bindungslängen von 150 bis 151 pm ($\bar{\varnothing} d_{S-O_{ko}}$) an die Schwefelatome der Disulfatgruppen gebunden. Im Vergleich zu den anderen in Erscheinung tretenden Schwefel-Sauerstoffbindungen sind die Abstände schwefelverbrückender Sauerstoffatome (O_{br}) zwischen 161 und 163 pm am längsten ($\bar{\varnothing} d_{S-O_{br}}$). Erwartungsgemäß am kürzesten sind die Bindungslängen der Schwefelatome zu den endständigen Sauerstoffatomen (O_t) mit 138 bis 142 pm ($\bar{\varnothing} d_{S-O_t}$).

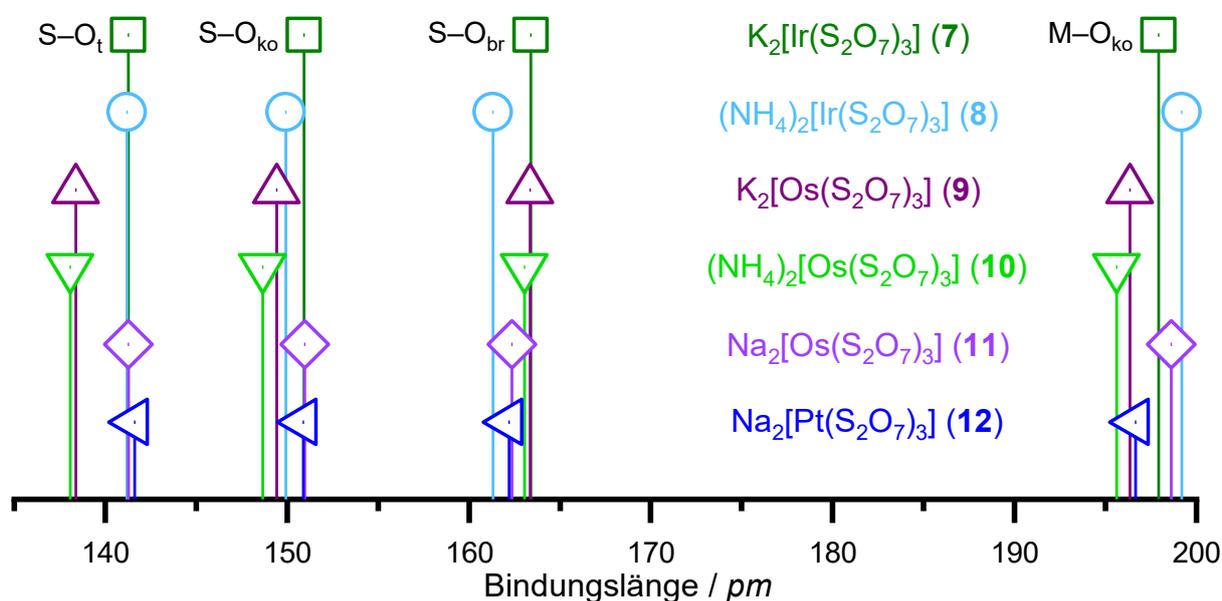


Abb. 40: Vergleich der beobachteten durchschnittlichen Bindungslängen in den Kristallstrukturen vorgestellter Tris(disulfato)platinmetallate (7–12).

Die zweifach negative Ladung der komplexen Anionen wird durch die Gegenkationen Na^+ , K^+ , und $(\text{NH}_4)^+$ ausgeglichen. Je nach Raumgruppe liegt in den jeweiligen Verbindungen eine unterschiedliche Anzahl von kristallographisch unterscheidbaren Kationen vor. Für Raumgruppen isotyper Kristallstrukturen finden sich gleiche Koordinationszahlen für Kalium- und Ammoniumkationen. Im Falle der beiden natriumhaltigen Verbindungen ergeben sich nur leichte Abweichungen, wobei dies aufgrund der gefundenen unterschiedlichen Raumgruppen nicht weiter bemerkenswert ist (**Tab. 8**, Seite 56). Die Fernordnung der kristallographisch charakterisierten Verbindungen unterscheidet sich trotz ihrer unterschiedlichen Raumgruppen nur unwesentlich voneinander. In allen Verbindungen kommt es zu einer Stapelung der komplexen Anionen entlang einer kristallographischen Raumrichtung.

Tab. 8: Koordination der Gegenkationen A an Sauerstoffatome in A₂[M(S₂O₇)₃].

A ₂ [M(S ₂ O ₇) ₃]	Koordinationszahlen A	Ø d _{A-O_t} / pm	Bereich d _{A-O_t} / pm
K ₂ [Ir(S ₂ O ₇) ₃]	8, 9, 10, 10	294	267,8(5)–352,6(6)
(NH ₄) ₂ [Ir(S ₂ O ₇) ₃]	8, 9, 10, 10	305	281(3)–350(3)
K ₂ [Os(S ₂ O ₇) ₃]	9, 12	299	265,4(7)–363(1)
(NH ₄) ₂ [Os(S ₂ O ₇) ₃]	9, 12	310	278(2)–357(3)
Na ₂ [Os(S ₂ O ₇) ₃]	6, 7	251	232,5(8)–289,2(9)
Na ₂ [Pt(S ₂ O ₇) ₃]	6, 6	239	226,8(9)–273,3(9)

Die Abbildung der Kristallstruktur von K₂[Ir(S₂O₇)₃] zeigt diese Stapelung exemplarisch und ist in allen bislang strukturell charakterisierten Tris(disulfato)platinmetallaten gefunden worden (**Abb. 41**). Einhergehend mit dem Symmetrieabstieg der vorliegenden Raumgruppen liegen die Unterschiede zwischen den Strukturen im Detail der Stapelung und, wie bereits angedeutet, der Lage der schwefelverbrückenden Sauerstoffatome.

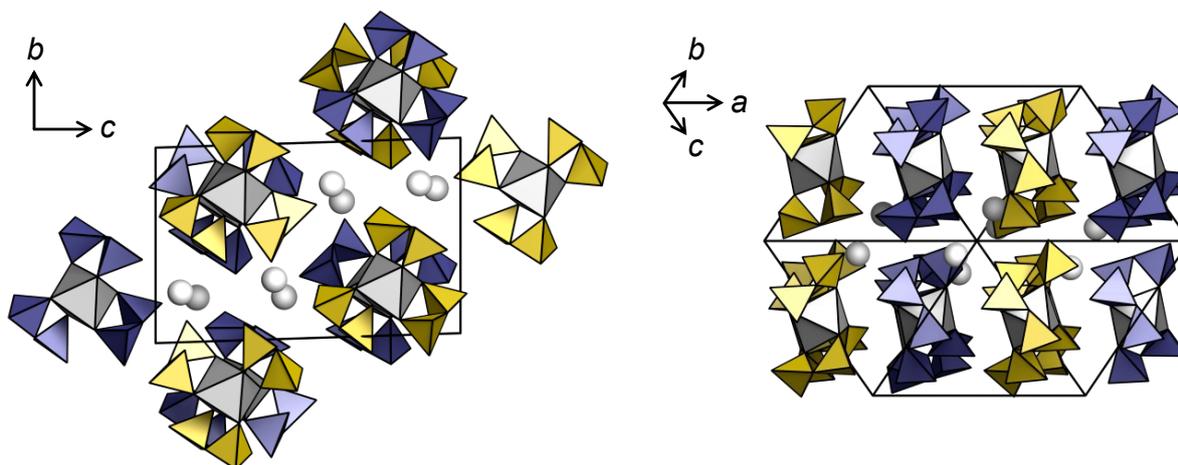


Abb. 41: Kristallstruktur der Tris(disulfato)platinmetallate (7–12) am Beispiel von 7 entlang der kristallographischen *a*-Achse und entlang der Diagonalen der Elementarzelle. Zur besseren Übersicht sind die Sulfatpolyeder sich überlagernder komplexer Anionen gelb- und blaufarbig. Die Atomlagen der Kaliumkationen sind in Form farbloser Kugeln gezeichnet.

In der höhersymmetrischen trigonalen Raumgruppe $P\bar{3}$ liegen alle Platinmetallatome *M* auf einer imaginären Stapelungsachse komplexer Anionen. In den niedersymmetrischen Raumgruppen $P\bar{1}$ und $P2_12_12_1$ sind diese Zentren von ihrer Stapelungsachse geringfügig verschoben. Des Weiteren liegen die Disulfatliganden eines komplexen Anions in den Lücken vorbeziehungsweise dahinterliegender Stapelungspartner. Die ladungsausgleichenden Kationen liegen in den Lücken dreier Stapelungen und werden von den Sauerstoffatomen sechs unterschiedlicher komplexer Kationen koordiniert.

4.4.3 Diskussion

Die jüngsten Untersuchungen zur Synthese und der Kristallstruktur von Tris(disulfato)-metallaten führen zur erfolgreichen Übertragung dieses inzwischen etablierten Strukturmotivs auf einen Großteil der Platinmetallgruppe. Diesem Erfolg geht der Wechsel des Reaktions- und Solvensmediums in den jeweiligen Synthesen von zunächst konzentrierter Schwefelsäure zu rauchender (65 % SO_3) und schließlich reinem SO_3 voraus. Die zur erfolgreichen strukturellen Charakterisierung benötigten hochkristallinen Phasen konnten zuletzt für die Platinmetalle ($M = \text{Pd, Ir und Os}$) meist durch Zugabe von XeF_2 als zusätzliches Oxidationsmittel erhalten werden. Bemerkenswert bleibt dabei, dass im Falle der angestrebten Pd(IV)-Verbindung ohne den Zusatz des Edelgasdifluorids eine Reduktion des Metalls zu Pd(II) beobachtet und als isolierte Spezies ein Bis(tetrasulfato)palladat charakterisiert werden konnte.^[49] Demnach vermögen die verwendeten Ausgangsverbindungen $\text{A}_2[\text{PdCl}_6]$ ($\text{A} = (\text{NH}_4), \text{Rb, Na}$) mit Palladium in der Oxidationsstufe +IV das in Lösung vorliegende Chlorid teilweise zu Chlor zu oxidieren. Als konkurrierendes Oxidationsmittel kann das zugefügte XeF_2 (> 3 Äq.) ebenfalls Chlorid zu Chlor durch Reduktion des Xenon(II)-fluorids zu Xenon(0) oxidieren. Damit vermindert es den Verlust der tetravalenten Oxidationsstufe des Palladiums (**Abb. 42**).



Abb. 42: Postulierte Reaktionsgleichung der Umsetzung von Hexachloridometallaten mit XeF_2 in SO_3 .

Als indirekter Nachweis vorliegender Fluoridspezies sind die, aus zahlreichen Reaktionsansätzen ebenfalls isolierten, farblosen bis schwach gelben Einkristalle unterschiedlicher Tris(disulfato)silicate $[\text{Si}(\text{S}_2\text{O}_7)_3]^{2-}$ zu erwähnen. Die Bildung dieses hier unerwünschten Nebenproduktes trat vermehrt nach Einsatz nicht vollends getrockneter oder Hydratwasser enthaltender Edukte auf. In Kombination zu den im Reaktionsmedium auftretenden Fluoridanionen können sich so geringe Mengen Fluorwasserstoffsäure bilden. Diese löst das SiO_2 der Ampullenwand unter Bildung von SiF_4 beziehungsweise $\text{H}_2[\text{SiF}_6]$ und stellt es für weitere Reaktionen im Reaktionsmedium zur Verfügung.^[33] Die Folgereaktion zu nachgewiesener Spezies von $[\text{Si}(\text{S}_2\text{O}_7)_3]^{2-}$ stellt erneut Fluoridanionen im Reaktionsmedium zur Verfügung. Bei mehrtägiger Reaktionsführung vermag dieser Reaktionszyklus auch bei geringer Anwesenheit von Wassermolekülen ausreichend Silicium zu lösen. Die erfolgreiche Darstellung der Tris(disulfato)platinmetallate trotz genannter Hydrolyseempfindlichkeit der Reaktion und Produkte ist somit auch der Weiterentwicklung vorgestellter Synthesemethode zur Darstellung und Verwendung von SO_3 unter Schutzgas zu verdanken.

Ein direkter Vergleich mit den Kristallstrukturen literaturbekannter Tris(disulfato)metallate zeigt, dass die Strukturen der hier vorgestellten Tris(disulfato)iridate **7** und **8** isotyp zu $K_2[Pt(S_2O_7)_3]$ kristallisieren.^[140] Ebenso isotyp sind die Kristallstrukturen der Ammonium- und Kaliumsalze **9** und **10** zu Beispielen aus der Reihe der Ammonium-, Kalium- und Rubidium Tris(disulfato)silicate, -germanate, -stanate und -titanate.^[76, 78, 79] Die Kristallstruktur von $Na_2[Os(S_2O_7)_3]$ dagegen ist isotyp zu den Silber-, Cäsium- und Natriumsalzen entsprechend bekannter Kristallstrukturen mit $M = Ge, Si, Sn$ und Ti .^[58, 76, 78, 79] Als letztes weist auch das $Na_2[Pt(S_2O_7)_3]$ eine Isotypie zu $Na_2[M(S_2O_7)_3]$ ($M = Ge, Si$) auf. Der Vergleich soll vor allem verdeutlichen, dass für die Strukturklasse eine Vielzahl von bereits bekannten Raumgruppen und Zellparametern vorliegt. Dabei lässt sich aufgrund von Ionenradien komplexgebundener Metalle oder auch der Gegenkationen keine eindeutige Vorhersage zur erwarteten Elementarzelle bislang unbekannter Verbindungen treffen. Ausgehend von quantenchemischen Berechnungen auf DFT- (PBE0) als auch RI-MP2-Niveau sind mit den Basissätzen cc-pVTZ für S und O sowie cc-pVTZ-PP für das Metallatom positive Prognosen zur Stabilität weiterer komplexgebundener Elemente (Pb, Ru und Rh) gefunden worden.^[141] Dahingehend unternommene Versuche, beispielsweise zur Darstellung von $[Pb(S_2O_7)_3]^{2-}$, blieben bislang erfolglos, da sich hier ebenfalls unter Reduktion der eingesetzten Pb(IV)-Vorläuferverbindung $Pb(II)(S_3O_{10})$ bildet.^[92]

Im Zusammenhang mit der inzwischen großen Anzahl an Beispielen dieser Strukturklasse wird deutlich, dass die Kristallisation des komplexen Anions $[M(S_2O_7)_3]^{2-}$ nicht nur mit Kationen unterschiedlicher Ionenradien, sondern auch mit mono- und bivalenten Neutralisationspartnern gelingt (Li, Na, K, Rb, Cs, Ag, (NH_4) , Ba, Pb, Sr).^[76-79, 140] Es ist daher gut möglich, dass die Einführung eines chiralen Kations zur erfolgreichen Synthese von Kristallen enantiomerenreiner Verbindungen entsprechender Δ - oder Λ -Komplexe führt.

4.5 Rb₂[Pt(S₂O₇)₃] · 2 SO₃: SO₃-Moleküle gefangen im Kristallgitter

4.5.1 Darstellung

Die Darstellung von Rb₂[Pt(S₂O₇)₃] · 2 SO₃ (**13**) erfolgte aus 50 mg (0,03 mmol) H₂[Pt(OH)₆] und 48 mg (0,28 mmol) Rb₂SO₄ in flüssigem SO₃. Nach einer Aufheizphase von 24 h, einer Haltephase von 48 h bei 120 °C und anschließender Abkühlphase mit 0,95 °C · h⁻¹ wurde das Produkt in Form einer zitronengelben kristallinen Phase erhalten. Diese Kristalle weisen eine hohe Hydrolyse- und Luftempfindlichkeit auf.

4.5.2 Kristallstruktur

Rb₂[Pt(S₂O₇)₃] · 2 SO₃ kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe *I2/a* mit vier Formeleinheiten je Elementarzelle. Ausgewählte Strukturparameter sowie Gütekriterien sind in **Tab. 9** zusammengefasst und werden ausführlich im kristallographischen Anhang der Arbeit aufgelistet (Kapitel 7.13.1, Seite 126).

Tab. 9: Ausgewählte kristallographische Daten von Rb₂[Pt(S₂O₇)₃] · 2 SO₃.

Rb ₂ [Pt(S ₂ O ₇) ₃] · 2 SO ₃ (13)		Monoklin – <i>I2/a</i> (Nr. 15)
<i>a</i> =	1142,92(6) pm	<i>Z</i> = 4
<i>b</i> =	920,45(4) pm	<i>R</i> ₁ (<i>I</i> _o > 2σ(<i>I</i> _o)) = 0,0225
<i>c</i> =	2232,5(1) pm	<i>wR</i> ₂ (<i>I</i> _o > 2σ(<i>I</i> _o)) = 0,0542
<i>Volumen</i> =	2,3007(2) nm ³	CCDC-Nr. 1960315
	<i>β</i> = 101,580(2) °	

Das experimentell bestimmte Strukturmodell der Verbindung beinhaltet ein komplexes [Pt(S₂O₇)₃]²⁻-Anion, dessen Platinatomlage die spezielle Wyckoff-Position *4e* belegt und einer Symmetrieoperation einer zweizähligen Drehachse entspricht. Die drei bidentat und damit oktaedrisch an das Platinmetallzentrum koordinierenden Disulfatliganden (Ø d_{Pt-O_{ko}} = 198(2) pm) beinhalten unter anderem drei kristallographisch unterscheidbare Schwefelatome S1, S2 und S3. Einer dieser Liganden (S3 und S3') zeigt eine statistische Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 50% über alle beinhaltenden Sauerstoffatomlagen. Dem zugrunde liegen zwei mögliche Orientierungen der verknüpften Sulfattetraeder. Je nach Lage des schwefelverbrückenden Sauerstoffatoms O331 positionieren sich diese mit ihren koordinierenden als auch den endständigen Sauerstoffatomlagen entsprechend bevorzugter Tetraederwinkel (**Abb. 43**, Seite 60). Die durchschnittlichen Bindungslängen zwischen Schwefel- und Sauerstoffatomen der Disulfatliganden betragen 163 pm (Ø d_{S-O_{br}}), 151 pm (Ø d_{S-O_{ko}}) und

142 pm (\emptyset d_{S-O}). In einer Entfernung von 247,2(3) pm (d_{O13-S7'}) beziehungsweise 268,8(2) pm (d_{O23-S7'}) zum jeweiligen Disulfatliganden befindet sich ein kristallographisch unterscheidbares (SO₃)-Schwefelatom S7. Dieses ist mit einer statistischen Wahrscheinlichkeit von 20% (O71B, O72B und O73B) und 80% (O71A, O72A und O73A) von jeweils drei kristallographisch unterscheidbaren Sauerstoffatomen umgeben. Die durchschnittliche S–O-Bindungslänge im SO₃-Molekül beträgt 141 pm.

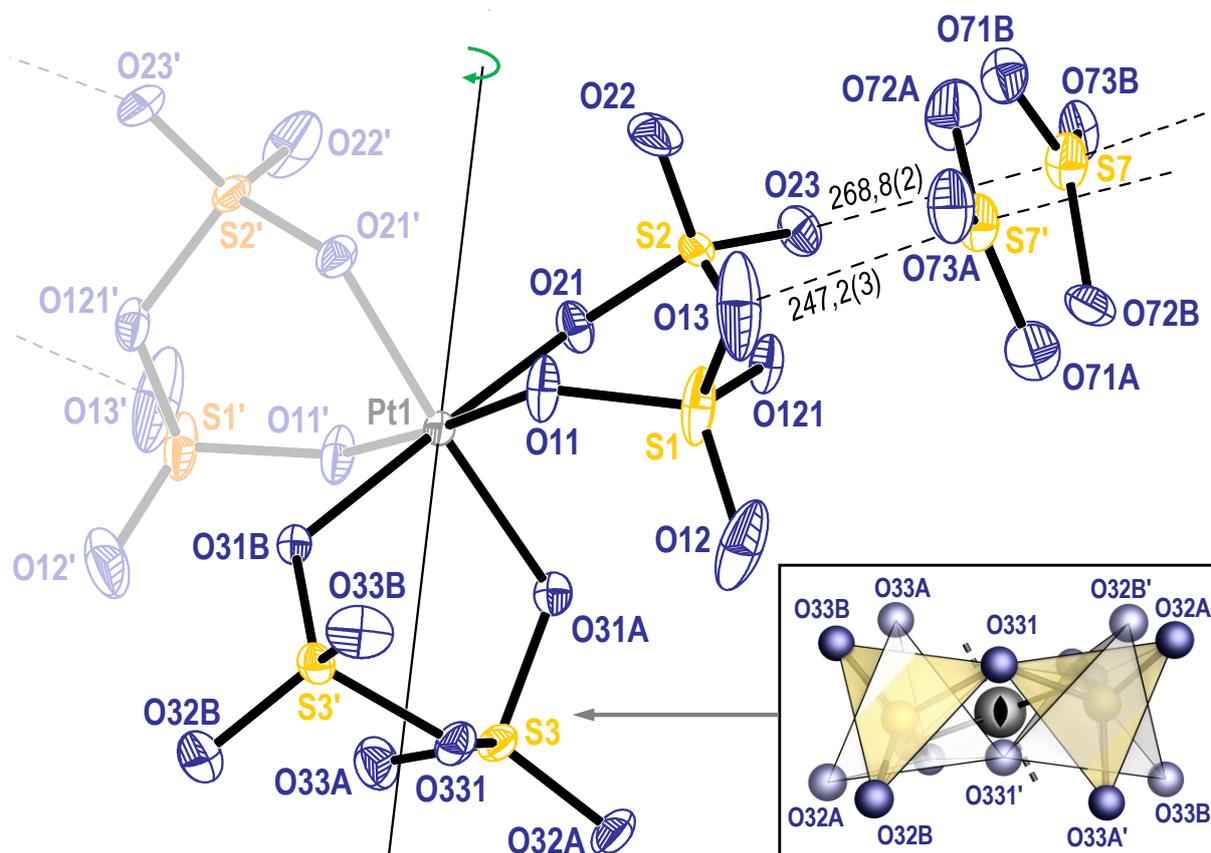


Abb. 43: Strukturmodell des komplexen $[\text{Pt}(\text{S}_2\text{O}_7)_3]^{2-}$ -Anions und angrenzenden SO_3 -Molekülen. Die Aufenthaltswahrscheinlichkeit der gezeigten thermischen Ellipsoide liegt bei 70%. Inter-molekulare Abstände der kristallographisch unterscheidbaren SO_3 -Gruppe sind in pm angegeben. Ebenfalls eingezeichnet ist die zweizählige Drehachse und die damit einhergehende Fehlordnung des Disulfatliganden (S3).

Die trigonale Ebene des SO_3 -Moleküls liegt beinahe orthogonal zur Achse O12...O23 ($d_{\text{O13}\dots\text{O23}} = 516$ pm) zweier benachbarter komplexer Anionen (**Abb. 44**, Seite 61). Dabei ist eine schwache Auslenkung des Schwefelatoms S7 aus der Ebene der umgebenden SO_3 -Sauerstoffatome in Richtung des weniger entfernten Sauerstoffatoms O23 zu beobachten. Entsprechend der gefundenen δ -Werte ($\delta_{\text{S7O3A}} = 2$ pm und $\delta_{\text{S7O3B}} = 12$ pm) fällt die Auslenkung für das SO_3 -Molekül mit statistisch höherbesetzten Sauerstoffatomlagen geringer, gewissermaßen plan, aus. Diese Beobachtung deckt sich mit den geringen Wechselwirkungen zu umliegenden Strukturelementen.

Der Ladungsausgleich des komplexen Anions erfolgt über ein kristallographisch unterscheidbares Rubidiumkation. Dieses ist über zwei Positionen (allgemeine Wyckoff-Positionen $8f$) mit einer statistischen Aufenthaltswahrscheinlichkeit von jeweils 50% fehlgeordnet. In einem Abstand von 247,2(3) bis 363,5(5) pm sind diese Lagen von zehn beziehungsweise elf Sauerstoffatomen koordiniert. Dazu gehören unter anderem nicht voll besetzte Sauerstoffatomlagen der fehlgeordneten Disulfatgruppe sowie die Sauerstoffatome O₇A der statistisch höherbesetzten SO₃-Atomlagen.

Die Fernordnung der Kristallstruktur weist – wie in bislang allen gefundenen Kristallstrukturen für Tris(disulfato)metallate – eine Stapelung der komplexen Anionen entlang einer kristallographischen Raumachse, in dieser Struktur der a -Achse, auf. Dabei orientieren sich die Disulfatliganden aufeinanderfolgender komplexer Anionen in die Lücken der davor und dahinterliegenden Nachbarn einer Stapelung. Die SO₃-Moleküle liegen schichtartig entlang der ab -Ebene und wiederholen sich innerhalb der Elementarzelle auf $1/4$ und $3/4$ der c -Achse. Der Ladungsausgleich der Rubidiumkationen findet zu vier unterschiedlichen komplexen Anionen aus zwei nebeneinanderliegenden Stapelungen statt. Zudem werden die Sauerstoffatome dreier Schwefeltrioxidmoleküle koordiniert.

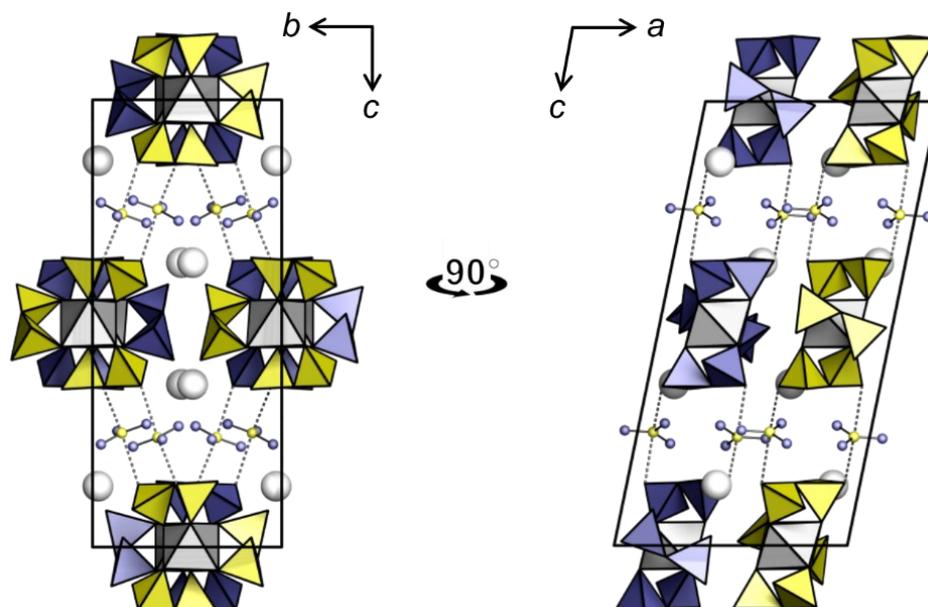


Abb. 44: Fernordnung in der Kristallstruktur von Rb₂[Pt(S₂O₇)₃] · 2 SO₃ entlang der kristallographischen a - und b -Achse. Zur besseren Übersicht sind die Sulfattetraeder der komplexen Anionen Blau und Gelb gezeichnet. Die vorliegende Fehlordnung wird in dieser Abbildung mit einer von zwei statischen Aufenthaltswahrscheinlichkeiten beschrieben.

Alternativ zu der hier vorgestellten Strukturlösung lassen sich die experimentell bestimmten Daten in der ebenfalls monoklinen, jedoch niedersymmetrischeren Raumgruppe Cc (Nr. 9)

lösen. Unter Verwendung des inversen Zwillingsgesetzes $[-1, 0, 0, 0, 1, 0, 0, 0, -1]$ (BASF 0,50(1)) und dem berechneten Flack-Parameter von 0,001(3) kann so die in der Raumgruppe $I2/a$ vorliegende Fehlordnung der Sauerstoffatomlagen aufgelöst werden. Bei dieser Strukturlösung und dem damit einhergehenden Symmetrieabstieg kommt es aufgrund mangelnden Umfangs des experimentellen Datensatzes zu Schwierigkeiten bei der Beschreibung der Auslenkungsparameter für Sauerstoffatome und zu hohen Restelektronendichten an bereits verfeinerten Atomlagen. Somit wurde das oben beschriebene Strukturmodell in der höhersymmetrischen Raumgruppe $I2/a$ (Nr. 14) gewählt, um verlässliche Aussagen über die sich ansonsten in seiner Fernordnung kaum unterscheidenden Kristallstruktur der Titelverbindung machen zu können.

4.5.3 Diskussion

In bemerkenswerter Weise führt die Synthese unter Einsatz eines Rubidiumsalzes nicht zum erwarteten Rb₂[Pt(S₂O₇)₃]. Jedoch gelingt es erstmals, das Strukturmotiv der Tris(disulfato)metallate mit SO₃-Molekülen innerhalb der Kristallstruktur zu erweitern. Die innerhalb des komplexen Anions auftretenden Bindungslängen stimmen mit denen bereits bekannter [Pt(S₂O₇)₃]²⁻-Verbindungen überwiegend gut überein (**Abb. 45**).^[48, 60, 140]

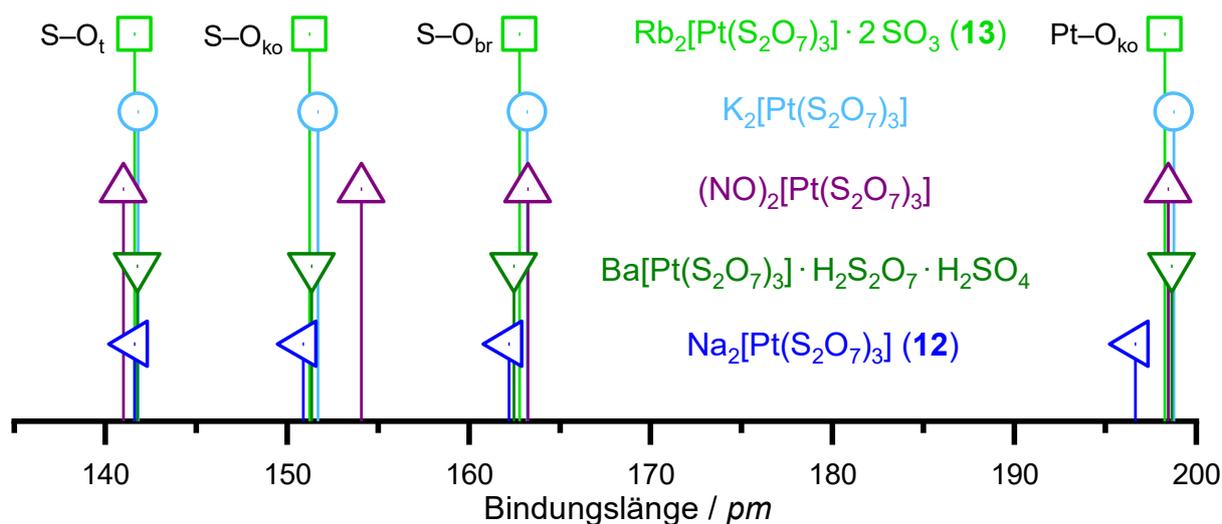


Abb. 45: Vergleich durchschnittlicher Bindungslängen vorgestellter und bekannter komplexer [Pt(S₂O₇)₃]²⁻-Anionen.^[48, 60, 140]

Ein auffälliger Ausreißer findet sich in der Kristallstruktur von (NO)₂[Pt(S₂O₇)₃] bei der durchschnittlichen Bindungslänge zwischen Schwefel- und koordinierenden Sauerstoffatomen. Allerdings beinhaltet die entsprechende Strukturlösung des komplexen Anions eine sich über die Gesamtheit seiner Disulfatliganden erstreckende Fehlordnung, womit es hier zu keiner tieferen Interpretation des beschriebenen Wertes kommen sollte (**Abb. 45**, Seite 63).^[48] Ebenfalls bemerkbar macht sich die durchschnittliche Bindungslänge koordinierter Sauerstoffatome zum Platinmetallzentrum der im vorherigen Kapitel vorgestellten Kristallstruktur von Na₂[Pt(S₂O₇)₃], die vom allgemeinen Durchschnitt um 2 pm abweicht. Dies wirft die Frage auf, welchen Einfluss die ladungsausgleichenden Kationen auf die Struktur und Stabilität des kristallisierten komplexen Anions ausüben. Da sich sowohl die Synthesebedingungen als auch die verwendeten Ausgangsstoffe für einen Teil der hier im Vergleich stehenden Verbindungen unterscheiden, soll die Frage zu diesem Zeitpunkt unbeantwortet bleiben.

Weitere Kristallstrukturen von Tris(disulfato)metallaten, die ebenfalls Rubidium als Gegenkation zum komplexen Anion beinhalten, zeigten bislang keine Hinweise auf freie SO₃-Moleküle innerhalb ihrer Kristallstrukturen. Jedoch wurden auch hier die Verbindungen

unterschiedlich und vor allem nicht aus reinem Schwefeltrioxid als Reagens und Solvens, sondern aus rauchender Schwefelsäure erhalten. Dadurch fällt auch hier ein direkter Vergleich schwer.^[78, 79]

Die in Kapitel 4.3 vorgestellte Kristallstruktur von Rb₂(S₅O₁₆) · SO₃ und die Synthese der Verbindung sind allerdings ein guter Anhaltspunkt, da dort in gleicher Weise SO₃ als Solvensmolekül zwischen den gefundenen Anionen vorliegt. Interessanterweise ähneln sich die Abstände terminaler Sauerstoffatome, zwischen deren Achse das SO₃-Molekül beobachtet wird ($d_{O_t \cdots O_t} = 516$ pm in Rb₂[Pt(S₂O₇)₃] · 2 SO₃ gegenüber 509 pm in Rb₂(S₅O₁₆) · SO₃). Diese Beobachtung mag auf allgemeine Packungseffekte zurückzuführen sein, wodurch ein direkter Vergleich zwischen Pentasulfat und Tris(disulfato)metallat schwerfällt. Trotzdem implizieren die beschriebenen Verbindungen (**6** und **13**), dass der Ionenradius des Gegenkations Rubidium die Kristallisation und damit die Stabilisierung von Verbindungen mit entsprechend schwach gebundenen SO₃-Einheiten begünstigt.

4.6 Erweiterung des Strukturmotivs komplexer Disulfat-Anionen: K[ReO₂(S₂O₇)₂]·SO₃

4.6.1 Darstellung

Die Darstellung von K[ReO₂(S₂O₇)₂]·SO₃ (**14**) erfolgte mit 50 mg (0,17 mmol) K[ReO₄] aus 0,52 ml (12,47 mmol) SO₃. Nach einer Aufheizphase von 24 h, einer Haltephase von 48 h bei 100 °C und anschließender Abkühlphase mit 0,75 °C · h⁻¹ wurde das Produkt am abgeschmolzenen Ende der Glasampulle in Form blassgelber Kristalle erhalten. Diese Kristalle weisen eine hohe Hydrolyse- und Luftempfindlichkeit auf.

4.6.2 Kristallstruktur

K[ReO₂(S₂O₇)₂]·SO₃ (**14**) kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe *P*2₁/*n* mit vier Formeleinheiten je Elementarzelle. Ausgewählte Strukturparameter und Gütekriterien sind in **Tab. 10** zusammengefasst und werden ausführlich im kristallographischen Anhang dieser Arbeit aufgelistet (7.14.1, Seite 127). Alle gefundenen Atomlagen befinden sich auf der allgemeinen Wyckoff-Position *4e*.

Tab. 10: Ausgewählte kristallographische Daten von K[ReO₂(S₂O₇)₂]·SO₃.

K[ReO ₂ (S ₂ O ₇) ₂]·SO ₃ (14)		Monoklin – <i>P</i> 2 ₁ / <i>n</i> (Nr. 14)
<i>a</i> =	1011,72(3) pm	<i>Z</i> = 4
<i>b</i> =	1327,86(4) pm	<i>R</i> ₁ (<i>I</i> ₀ > 2σ(<i>I</i> ₀)) = 0,0180
<i>c</i> =	1293,83(4) pm	<i>wR</i> ₂ = 0,0381
<i>Volumen</i> =	1,61698(9) nm ³	CCDC-Nr. 1957376
	<i>β</i> = 111,521(1)°	

Die Kristallstruktur der Titelverbindung besteht aus je einem kristallographisch unterscheidbaren komplexen [ReO₂(S₂O₇)₂]⁻-Anion, einem Kaliumkation und Schwefeltrioxidmolekül. Die Disulfatliganden des Anions sind bidentat und in *cis*-Stellung an das Rheniumzentrum koordiniert (**Abb. 46**, Seite 66). Mit den zwei Oxidatomen inbegriffen ergibt sich für das Re(VII)-Zentrum eine verzerrt oktaedrische Sauerstoffumgebung (*CShM*_{OC-6} = 0,483). Des Weiteren unterscheiden sich die im komplexen Anion gefundenen Bindungslängen nicht nur aufgrund ihrer Bindungspartner, sondern es treten je nach ihrer relativen Lage gegenüber den Oxidsauerstoffatomen O1 und O2 (*d*_{Re1-O1|Re1-O2} = 167,6(2) und 167,9(2) pm) deutliche Längendifferenzen auf. So sind die Bindungen zwischen Rhenium und *meridional* zu O1 und O2 liegenden koordinierenden Sauerstoffatomen deutlich länger (*d*_{Re1-O21|Re1-O31} = 209,0(1)

und 212,8(1) pm) als zu jenen, die sich in *facialer* Position befinden ($d_{\text{Re1-O11}} |_{\text{Re1-O41}} = 194,1(1)$ und 195,1(1) pm). Diese Beobachtung setzt sich in den Disulfatliganden für die Schwefel-Sauerstoffbindungen fort, wodurch ein Längenunterschied von bis zu 7 pm beobachtet wird ($d_{\text{O21-S2}} |_{\text{O31-S3}} = 149,4(1)$ und 148,3(1) pm zu $d_{\text{O11-S1}} |_{\text{O41-S4}} = 155,1(1)$ pm). Darüber hinaus ist für die Bindungen verbrückender Sauerstoff- zu Schwefelatomen ebenfalls eine Differenz von 5 pm festzustellen ($d_{\text{O121-S1}} |_{\text{O341-S4}} = 159,6(1)$ und 160,2(1) pm zu $d_{\text{O121-S2}} |_{\text{O341-S4}} = 164,8(1)$ und 164,8(1) pm). Wesentlich einheitlicher sind die beobachteten Bindungslängen zwischen endständigen Sauerstoff- zu Schwefelatomen ($\bar{\varnothing} d_{\text{S-O}_t} = 142$ pm). Die Sauerstoffatome O22 und O33 besitzen mit Abständen von 260,6(2) und 271,6(2) pm zum nächstliegenden SO₃-Molekül die längsten S–O_t-Bindungen ($d_{\text{O22-S2}} |_{\text{O33-S3}} = 142,5(2)$ und 142,6(2) pm). Im Schwefeltrioxid treten im Durchschnitt S–O_t-Bindungslängen von 141 pm auf, die im Rahmen der Messgenauigkeit nicht weiter aufzulösen sind. Auf der Achse zweier Sauerstoffatome O22 und O33 benachbarter komplexer Anionen ($d_{\text{O22}\cdots\text{O33}} = 531,8(2)$ pm) richtet sich das trigonal planare SO₃-Molekül nahezu orthogonal auf (**Abb. 46**).

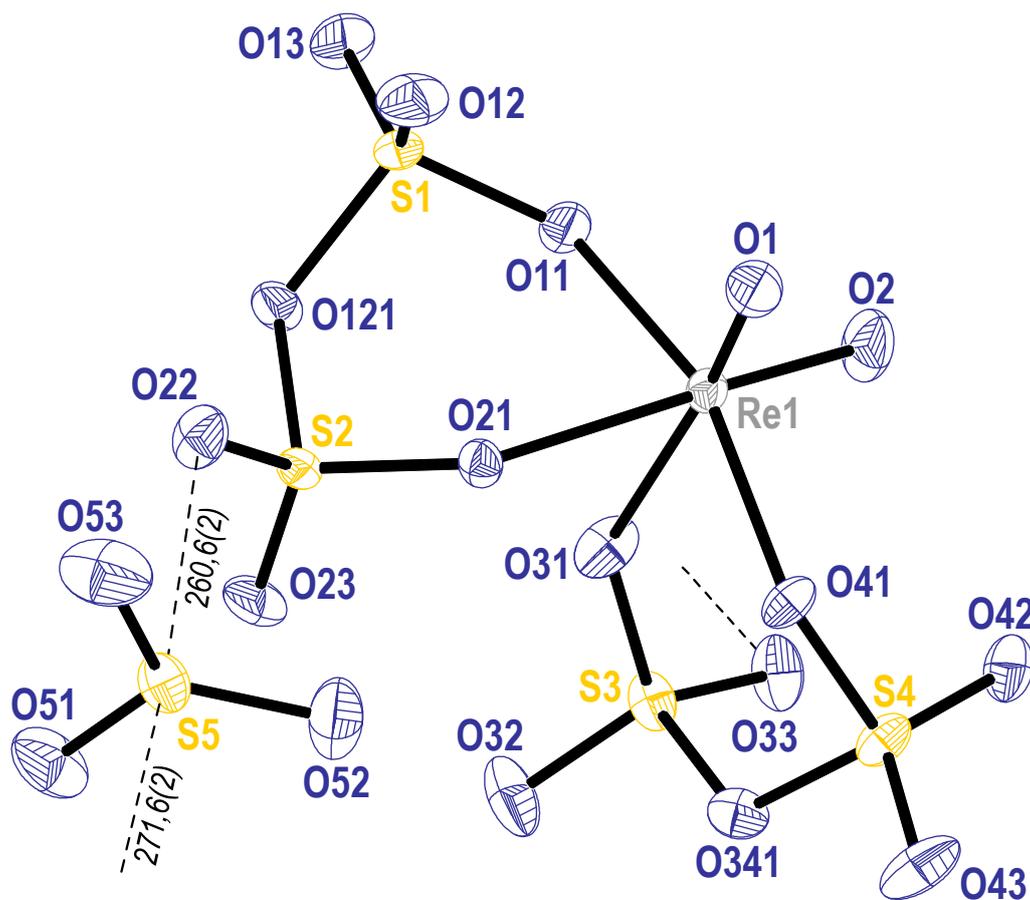


Abb. 46: Kristallographisch unterscheidbares komplexes Anion [ReO₂(S₂O₇)₂] und SO₃-Molekül. Die thermischen Ellipsoide sind mit 70%iger Aufenthaltswahrscheinlichkeit gezeichnet. Abstände in pm.

Die Abweichung vom idealen orthogonalen 90°-Winkel der SO₃-Ebene zur O22···O33-Achse beträgt 3,21(5)°. Zusätzlich ist das Schwefelzentrum S5 des SO₃-Moleküls von der O22···O33-Achse in Richtung des gebundenen Sauerstoffatoms O52 ausgelenkt (\angle O22–S5–O33 = 176°). Insgesamt wird das ladungsausgleichende Kaliumkation in Abständen von 266,5(2) bis 313,7(2) pm von acht Sauerstoffatomen koordiniert. Hierbei nimmt das zum SO₃-Molekül gehörende Sauerstoffatom O51 den größten Abstand von 313,7(2) pm ein (**Abb. 47**).

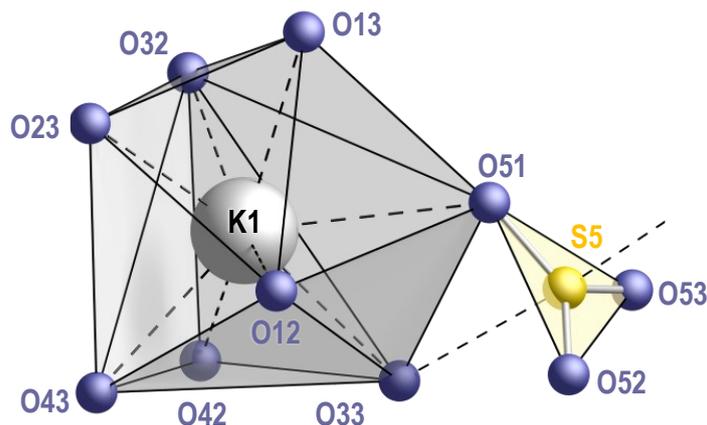


Abb. 47: Umgebung des kristallographisch unterscheidbaren Kaliumkations in der Kristallstruktur von K[ReO₂(S₂O₇)₂]·SO₃ (**14**).

Die Fernordnung zeigt isolierte [ReO₂(S₂O₇)₂][−]-Anionen, deren Disulfatliganden entlang der kristallographischen *b*-Richtung ausgerichtet sind (**Abb. 48**). Werden diese über die SO₃-Moleküle miteinander verknüpft, kommt es zu einer endlosen Verkettung entlang einer Raumdimension. Jedes Kaliumkation wird von den Sauerstoffatomen fünf unterschiedlicher komplexer Anionen und einem SO₃-Molekül koordiniert.

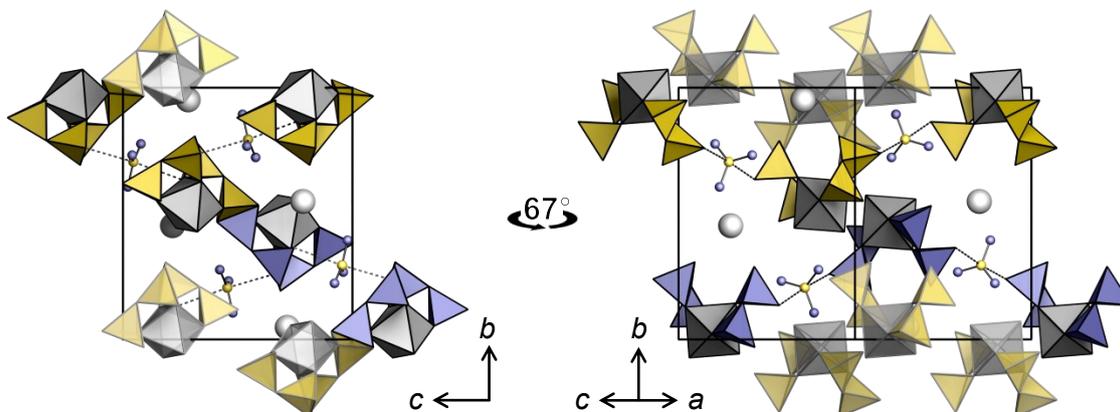


Abb. 48: Kristallstruktur von K[ReO₂(S₂O₇)₂]·SO₃ entlang der kristallographischen *a*-Achse und entlang der *b*-Flächendiagonalen. Die Sulfattetraeder der über SO₃-Moleküle verknüpften komplexen Anionen wurden gelb- und blaufarbig gezeichnet. Die an der jeweiligen eindimensionalen Verknüpfung nicht teilnehmenden komplexen Anionen sind zur besseren Übersicht zu 50 % transparent.

4.6.3 Diskussion

Die Synthese von K[ReO₂(S₂O₇)₂]·SO₃ und die damit einhergehende erfolgreiche strukturelle Charakterisierung sind Ergebnis konsequenter Forschung zur Reaktivität von Rheniumverbindungen mit sowohl konzentrierter als auch rauchender Schwefelsäure bis hin zu dem hier verwendeten reinen Schwefeltrioxid.^[57, 142, 143] Die hier erstmals beschriebene Kristallstruktur eines halogenfreien Bis(disulfato)metalloxids zeigt isolierte komplexe Anionen mit Rhenium in seiner bislang höchsten bekannten Oxidationsstufe +VII. Darüber hinaus liegt ein Solvens-SO₃-Molekül in der Kristallstruktur vor, dessen Wechselwirkungen zu den restlichen Strukturelementen sehr gering ausfallen. Deutlich abgeschieden von den komplexen Anionen findet sich keinerlei Auslenkung des Schwefelatoms aus der trigonalen Ebene seiner umgebenden Sauerstoffatome in Richtung Sauerstoffatome benachbarter komplexer Anionen. Trotz der hohen Abstände zwischen dem Schwefelatom S5 und den terminalen Sauerstoffatomen O22 und O33 komplexer Anionen zeigt sich hier ein schwacher Unterschied von 11 pm. Damit ist das SO₃-Molekül tendenziell näher am Sauerstoffatom O22 zu finden. Der im Vergleich zu allen anderen terminalen S–O_t-Bindungen am längsten gefundene Abstand von S2–O22 und S3–O33 bestätigt – trotz der verschwindend geringen Unterschiede – eine vorhandene aber geringe Wechselwirkung zwischen SO₃-Molekül und komplexem Anion. Der Einfluss des Kaliumatoms auf das SO₃-Molekül ist ebenso schwach, da hier nur das Sauerstoffatom O52 in der Koordinationssphäre des Kations zu finden ist. Bemerkenswert ist, dass hier trotz der besonders schwachen Wechselwirkungen keinerlei Fehlordnung beobachtet wird. Damit kann die Lage der Sauerstoffatome des SO₃-Moleküls eindeutig beschrieben werden. Demnach können Packungseffekte, welche möglicherweise mit einem Gewinn an Gitterenergie einhergehen, die Bildung der beschriebenen Verbindung begünstigen. Die Umsetzung weiterer Perrhenatsalze zu strukturell charakterisierbaren Einkristallen neuartiger Verbindungen blieb bislang erfolglos. So bleibt offen, welchen Einfluss das Kaliumkation auf die Stabilität der erhaltenen Verbindung ausübt.

Die umfassende Analyse dieser Verbindungsklasse gestaltet sich herausfordernd. Zum einen ist die Zersetzung durch Hydrolyse zu erwarten. Zum anderen wurden auch unter inerten Bedingungen außerhalb der SO₃-Atmosphäre der Ampulle Zersetzungserscheinungen unter Verlust der Kristallqualität beobachtet. Bemerkbar macht sich dies durch sichtbare Gasentwicklung unter Inertöl und dem Verlust der Polarisierungseigenschaften des kristallinen Materials.

Ein Vergleich der gefundenen Bindungslängen für die an das Rhenium koordinierten Bindungspartner der Titelverbindungen mit denen ähnlicher Re(VII)-Verbindungen wie ReO₂Cl(S₂O₇),^[57] Re₂O₄Cl₄(SO₄),^[142] Re₂O₅(SO₄)₂-I/II,^[144] ReO₃(CH₃SO₃),^[145] oder (Et₄N)[ReO₂(catecholato)₂]^[146] zeigen gute Übereinstimmungen (**Abb. 49**, Seite 70). Beispielsweise liegen die gefundenen Bindungslängen der *cis*-Oxidsauerstoffatome (**Tab. 11**: Re=O1 und Re=O2) im Bereich von 167,5(4) bis 172(3) pm. In allen Kristallstrukturen treten in *trans*-Position zu den Oxidsauerstoffatomen längere Bindungen zwischen Rhenium und koordinierten Sauerstoffatomen auf: 203,2(5) bis 221(3) pm für Re–O3 und Re–O4. Die in den literaturbekannten Kristallstrukturen gefundenen Abstände für *cis*-orientierte Sauerstoffatome Re-R und Re-R' (R/R' = Sauerstoff) sind dagegen deutlich kürzer: 181(3) bis 200,0(5) pm. Diese starken Bindungslängenunterschiede werden durch den strukturellen *trans*-Effekt verursacht und sind in der Literatur häufig für quadratisch planare Koordinationen von Metallzentren, aber ebenso für oktaedrische Polyeder beschrieben worden.^[147, 148]

Tab. 11: Vergleich der in Abb. 49 beschriebenen *cis*-Dioxorhenium enthaltenden Kristallstrukturen. Die Atombezeichnungen und resultierenden Bindungslängen wurden entsprechend ihrer in Abb. 49 ebenfalls veranschaulichten Geometrie gewählt und widersprechen mitunter denen der veröffentlichten Strukturösungen.

	Re=O1	Re=O2	Re–O3	Re–O4	Re–R	Re–R'
[ReO ₂ (S ₂ O ₇) ₂] ⁻	167,9(2)	167,6(2)	209,0(1)	212,8(1)	194,1(1)	195,1(1)
ReO ₂ Cl(S ₂ O ₇)	167,8(4)	168,6(4)	216,7(3)	218,6(3)	222,9(2)	200,0(5)
Re ₂ O ₄ Cl ₄ (SO ₄)	168,1(4)	167,5(4)	218,5(3)	218,9(4)	226,7(2)	227,0(2)
	168,4(4)	167,8(4)	215,2(3)	216,3(4)	227,9(2)	227,3(2)
Re ₂ O ₅ (SO ₄) ₂ -I	167(1)	169(1)	215,9(9)	218,8(9)	188,3(3)	195(1)
Re ₂ O ₅ (SO ₄) ₂ -II	167,7(4)	168,7(4)	215,8(3)	220,7(4)	186,55(9)	191,9(4)
	170(3)	170(2)	218(3)	218(2)	185,9(2)	186(3)
ReO ₃ (CH ₃ SO ₃)	170(2)	171(3)	219(3)	217(2)	193(3)	187(3)
	169(2)	172(3)	221(3)	218(2)	186(3)	181(3)
	171(2)	171(3)	218(3)	217(3)	185,6(2)	195(3)
[ReO ₂ (catecholato) ₂] ⁻	168,2(6)		203,2(5)		195,2(4)	

Neben dem strukturellen *trans*-Effekt dient als weiteres Modell zur Erklärung der beobachteten Verzerrung des [ReO₆]-Oktaeders die Jahn-Teller-Verzerrung zweiter Ordnung.^[149-151] Beide Modelle gehen von einem Übertrag der Elektronendichte aus den besetzten π-Orbitalen der Liganden hin zu den leeren d-Orbitalen des hier in d⁰-Konfiguration vorliegenden Re(VII)-Kations aus. Hiermit lassen sich die beobachteten Bindungslängenunterschiede zwar begründen, jedoch sollten innerhalb der hier beschriebenen Festkörperstrukturen weitere Effekte wie Gitterspannungen und Ionenabstoßung nicht vernachlässigt werden. So führt die

Kombination aller zuvor beschriebenen Effekte zu den gefundenen verzerrten Koordinationspolyedern.

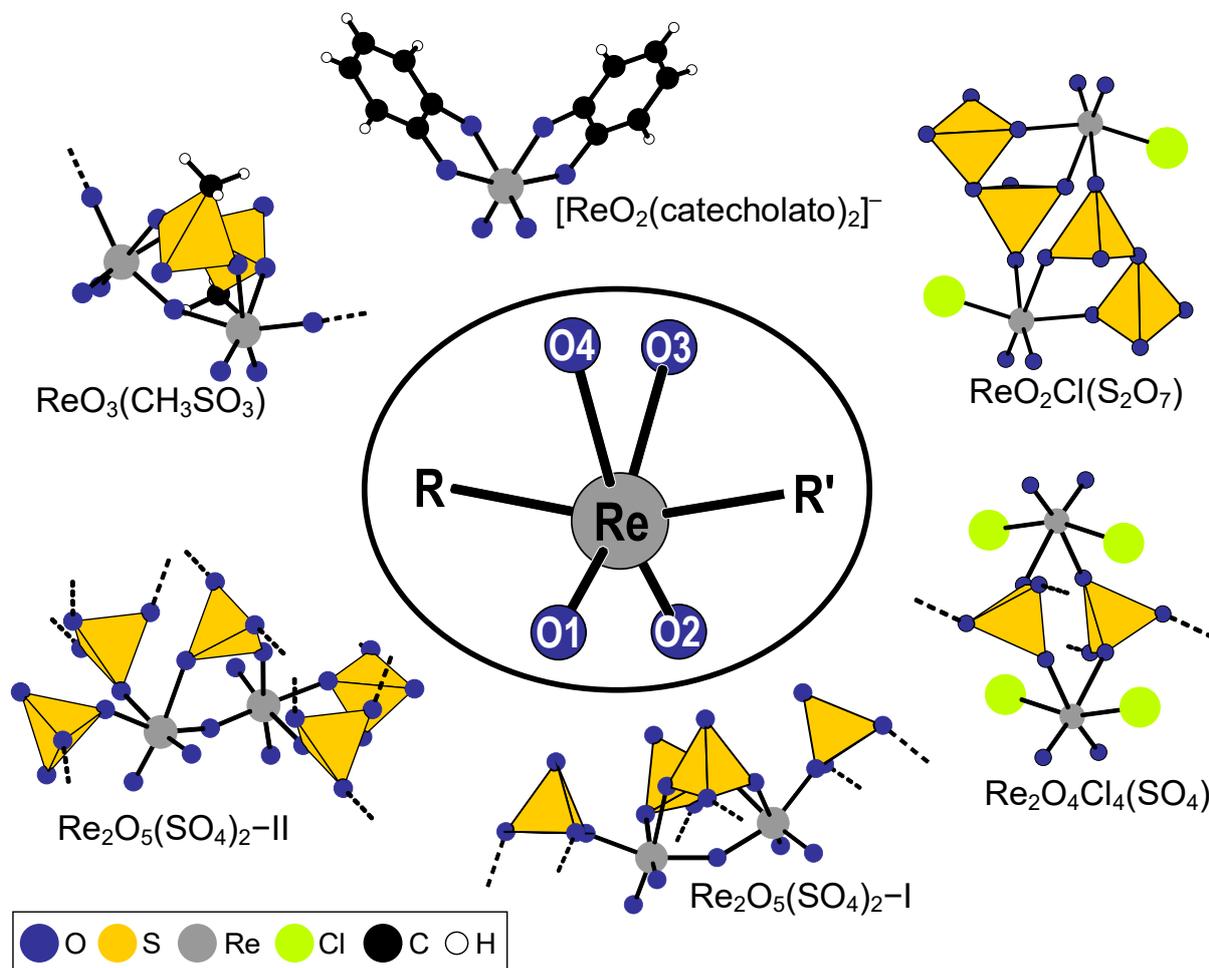


Abb. 49: Ausgewählte Kristallstrukturen literaturbekannter Verbindungen mit *cis*-Dioxorhenium-Struktur-Elementen.^[57, 142, 144-146] Die teilweise mehrdimensional verzweigten Strukturen sind hier mit gestrichelten Bindungen angedeutet und zu weiteren Rheniumatomen orientiert.

4.7 Trisulfat-Anionen als Komplexligenanden: K[Au(S₃O₁₀)₂] und Na₂[Pd(S₃O₁₀)₂]

4.7.1 Darstellung

Die Darstellung von K[Au(S₃O₁₀)₂] (**15**) erfolgte mit 55 mg (0,114 mmol) K[Au(NO₃)₄] aus 2,00 mL (48,0 mmol) SO₃. Die erfolgreiche Umsetzung der Edukte zu isolierbaren Einkristallen wurde durch das systematische Erwärmen und Abkühlen der Reaktionsmischung in einer geschlossenen Borosilicatglasampulle erreicht. Diese wurde in einem Rohrofen über 24 h auf 120 °C erwärmt, anschließend über 200 h bei gleicher Temperatur gehalten, um dann mit einer Abkühlrate von 0,33 °C · h⁻¹ auf Raumtemperatur das Produkt in Form goldfarbener Einkristalle zu erhalten (**Abb. 50**).

In gleichartiger Vorgehensweise wurde Na₂[Pd(S₃O₁₀)₂] (**16**) mit 55 mg (0,151 mmol) Na₂[PdCl₆] aus 0,44 mL (10,6 mmol) SO₃ dargestellt. Die erfolgreiche Kristallisation wurde, abweichend zum vorher genannten Temperaturprofil, durch eine Haltephase bei 120 °C für 24 h und anschließender Abkühlrate von 0,83 °C · h⁻¹ erreicht. Neben den braunen Kristallen von Na₂[Pd(S₃O₁₀)₂] konnten ebenfalls gelbe Kristalle der bereits strukturell analysierten Verbindung Na₂Pd(S₄O₁₃)₂ isoliert und dank der bekannten Zellparameter^[49] identifiziert werden (**Abb. 50**).

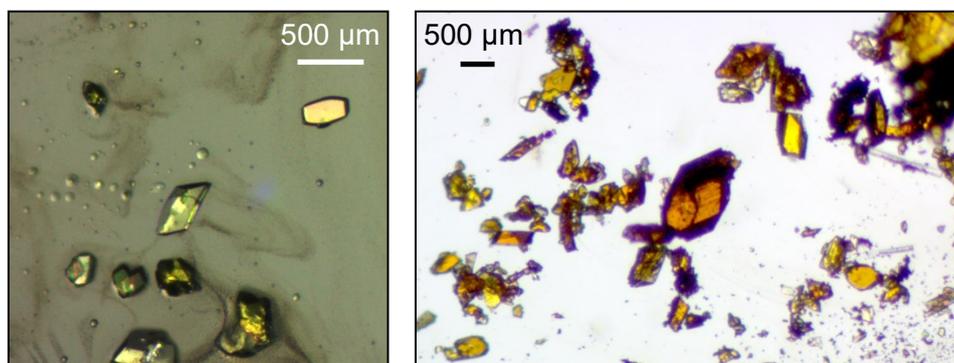


Abb. 50: Lichtmikroskopische Aufnahmen der isolierten goldfarbenen Kristalle von K[Au(S₃O₁₀)₂] (links) und braunen Kristalle von Na₂[Pd(S₃O₁₀)₂] sowie gelben Kristalle von Na₂Pd(S₄O₁₃)₂ (rechts).

4.7.2 Kristallstrukturen

Beide Verbindungen **15** und **16** kristallisieren in der triklinen Raumgruppe $P\bar{1}$ mit jeweils einer Formeleinheit je Elementarzelle (**Tab. 12**). Die Palladium- und Goldatome liegen innerhalb ihrer Kristallstruktur jeweils auf den speziellen Wyckoff-Positionen $1h$, die Kaliumkationen (in **15**) ebenfalls speziell auf $1a$ und alle weiteren Natrium- (in **16**), Schwefel- und Sauerstoffatome auf der allgemeinen Position $2i$ (in **15** und **16**).

Tab. 12: Ausgewählte kristallographische Daten von K[Au(S₃O₁₀)₂] (**15**) und Na₂[Pd(S₃O₁₀)₂] (**16**).

K[Au(S ₃ O ₁₀) ₂] (15)			Triklin – $P\bar{1}$ (Nr. 2)
$a =$	675,73(3) pm	$\alpha = 106,995(2)^\circ$	$Z = 1$
$b =$	797,38(4) pm	$\beta = 101,354(2)^\circ$	$R_1 (I_o > 2\sigma(I_o)) = 0,0185$
$c =$	810,01(3) pm	$\gamma = 98,905(2)^\circ$	$wR_2 (I_o > 2\sigma(I_o)) = 0,0332$
$Volumen = 0,39858(3) \text{ nm}^3$			CCDC-Nr. 1957650
Na ₂ [Pd(S ₃ O ₁₀) ₂] (16)			Triklin – $P\bar{1}$ (Nr. 2)
$a =$	687,50(5) pm	$\alpha = 67,728(3)^\circ$	$Z = 1$
$b =$	783,87(6) pm	$\beta = 81,206(3)^\circ$	$R_1 (I_o > 2\sigma(I_o)) = 0,0160$
$c =$	814,57(6) pm	$\gamma = 88,152(3)^\circ$	$wR_2 (I_o > 2\sigma(I_o)) = 0,0394$
$Volumen = 0,40130(5) \text{ nm}^3$			CCDC-Nr. 1957527

Trotz der unterschiedlichen Oxidationsstufen der Metallzentren (Pd²⁺ und Au³⁺) sind die beobachteten komplexen Anionen ungeachtet unterschiedlicher Ladung nahezu isostrukturell aufgebaut (**Abb. 51**, Seite 73). So gleichen sich die gefundenen komplexen Anionen in ihrer jeweiligen idealen quadratisch planaren Sauerstoffkoordination ($CShM_{SP-4} = 0,029$ für [AuO₄] und 0,014 für [PdO₄]) zweier bidentat angreifenden Trisulfat-Anionen und ähneln sich ebenfalls in ihrer vorliegenden Geometrie. Die formell unterschiedlichen Ladungen der Metallzentren ($M = \text{Pd}^{2+}$ und Au^{3+}) sowie deren kaum abweichende Ionenradien ($\text{Au}^{3+} = 99 \text{ pm}$ und $\text{Pd}^{2+} = 100 \text{ pm}$)^[89] spiegeln sich nur leicht in den gefundenen Bindungslängen zwischen koordinierenden Sauerstoff- und Palladium- beziehungsweise Goldatomen wider. Diese unterscheiden sich im Durchschnitt um lediglich 2 pm ($\varnothing d_{\text{Pd-O}} = 201 \text{ pm}$ und $\varnothing d_{\text{Au-O}} = 199 \text{ pm}$). Ausgehend von den schwefelverbrückenden Sauerstoffatomen (O_{br}) ist entlang des vorliegenden Achtringes ($M(\text{S}_3\text{O}_{10})$) eine deutliche Bindungslängenalternanz zu beobachten (**Abb. 51**). Hierbei treten jeweils abwechselnd kürzere und längere S–O_{br} Bindungen zwischen den jeweiligen Schwefelatomen in Erscheinung. Die Abstände terminaler Sauerstoffatome (O_t) zu den Schwefelatomen betragen im Durchschnitt 142 pm in der Kristallstruktur des Palladats und 141 pm in der des Aurats.

In einem Bereich von 262,8(2) bis 301,4(1) pm wird das Kaliumkation achtfach von Sauerstoffatomen zu einem [KO₈]-Polyeder koordiniert. Dieser liegt verzerrt ($CShM_{Cu-8} = 1,935$) und isoliert in der Kristallstruktur vor (**Abb. 52**, Seite 74).

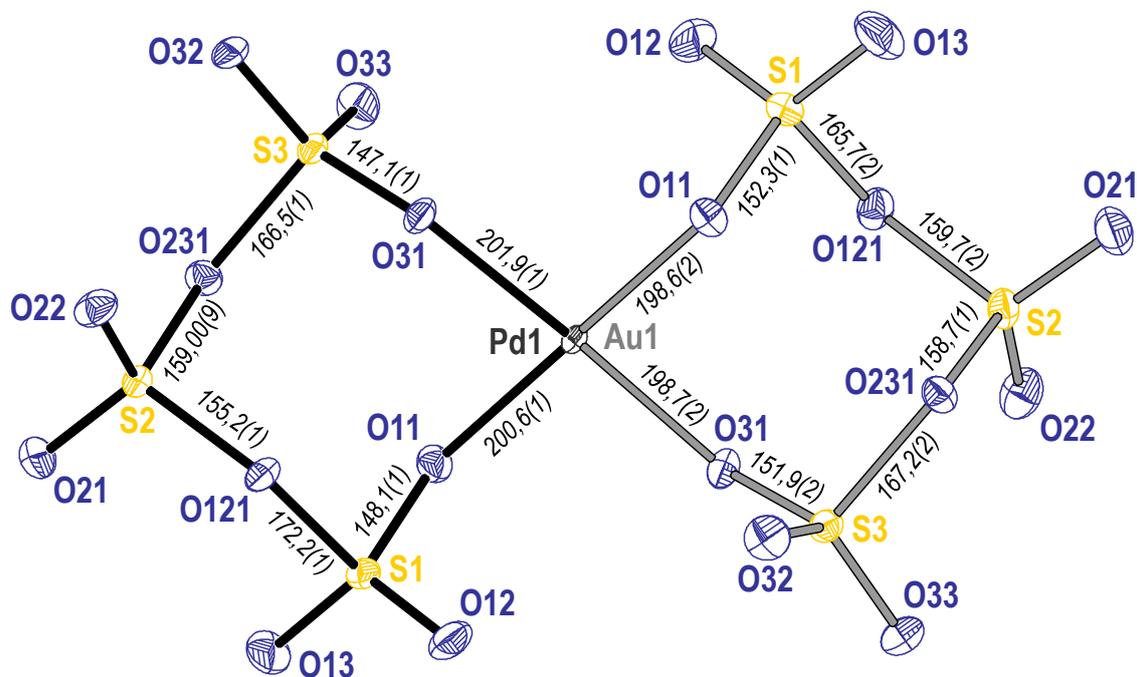


Abb. 51: Kristallstruktur der komplexen Bis(trisulfato)metallate **15/16** in der Ellipsoiden-Darstellung (Aufenthaltswahrscheinlichkeit der thermischen Ellipsoide beträgt 70%). Die kristallographisch nicht weiter voneinander unterscheidbaren Trisulfatliganden (S₃O₁₀)²⁻ sind hier aus der Kristallstruktur des Palladats mit schwarz gezeichneten Bindungen im linken Teil abgebildet und im rechten Teil aus der Kristallstruktur der Aurats entnommen. Als Metallzentrum wurde das Ellipsoid des Palladiumatoms mit dessen Auslenkungsparametern gewählt. Bindungslängen in pm.

Im Gegensatz dazu ist das Natriumkation in einem Bereich von 229,9(1) bis 242,6(1) pm von sechs Sauerstoffatomen koordiniert. Somit liegen geringfügig verzerrte [NaO₆]-Oktaeder vor ($CShM_{OC-6} = 0,776$), welche über die Sauerstoffatome O32 und O32' kantenverknüpfte Dimere bilden (**Abb. 52**, Seite 74).

Die Fernordnung beider Kristallstrukturen zeigt entlang der kristallographischen *a*-Achsen eine Stapelung der komplexen Anionen, welche gekippt und in gleicher Weise zueinander ausgerichtet vorliegen (**Abb. 53**, Seite 74). Der wesentliche Unterschied liegt in der allgemeinen Lage der Natriumkationen gegenüber den speziell liegenden Kaliumkationen (*1a*). Zuletzt genannte liegen in ihrer entsprechenden Verbindung auf den Ecken der Einheitszelle. Dagegen sind die Natriumkationen in der entsprechenden Struktur von den Ecken in Richtung Metallzentrum des komplexen Anions verschoben und liegen somit nicht mehr auf speziellen

Lagen. Hiermit erfüllen die Strukturmodelle den chemisch relevanten Ladungsausgleich unterschiedlich geladener komplexer Anionen.

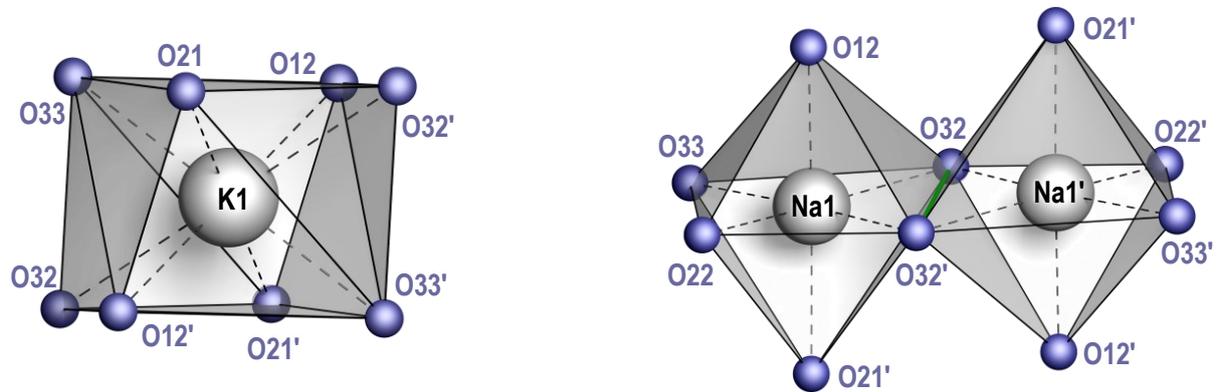


Abb. 52: Vorliegende [KO₈]- und [NaO₆]-Koordinationspolyeder aus den vorgestellten Kristallstrukturen von K[Au(S₃O₁₀)₂] und Na₂[Pd(S₃O₁₀)₂].

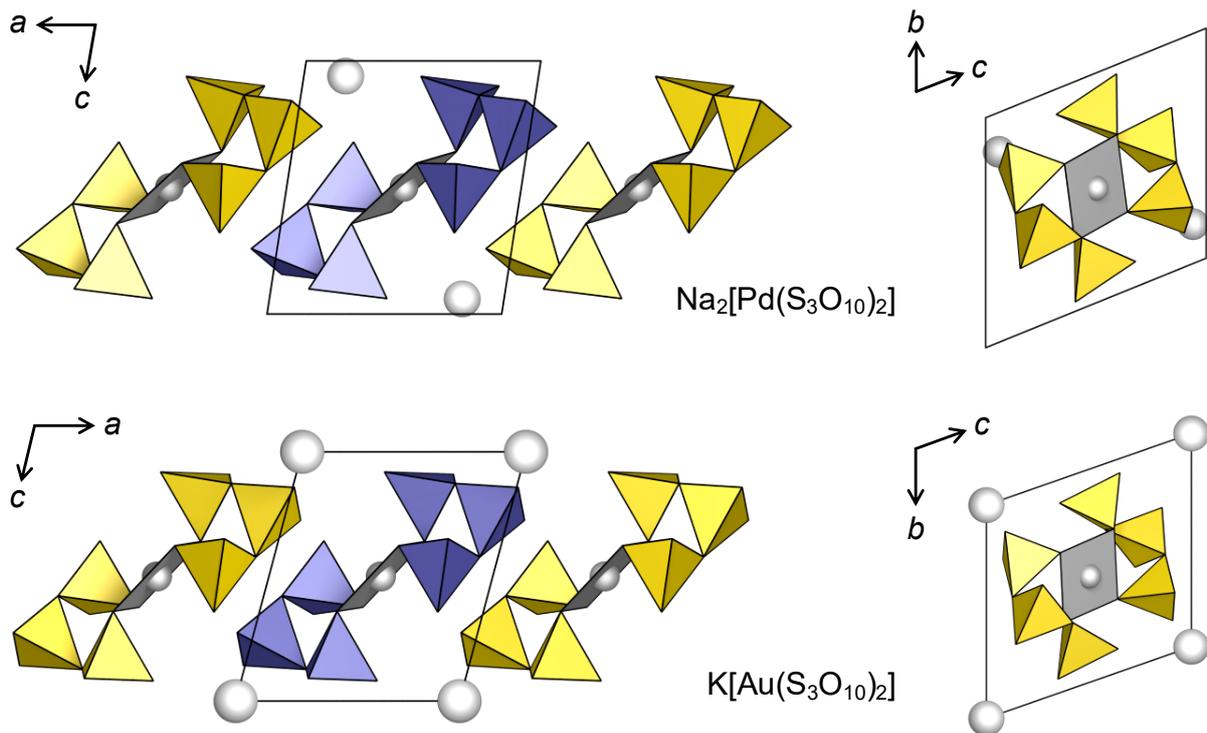


Abb. 53: Fernordnung der Kristallstrukturen von Na₂[Pd(S₃O₁₀)₂] und K[Au(S₃O₁₀)₂] entlang der kristallographischen *b*- und *a*-Achsen. Die Sulfatpolyeder ausgewählter komplexer Anionen sind zur besseren Übersicht in Blau und Gelb gezeichnet.

4.7.3 Diskussion

Die hier vorgestellten Ergebnisse der strukturellen Charakterisierung von Bis(trisulfato)-metallaten offenbaren erstmals ein Strukturmotiv, welches das stringente Bindeglied zwischen den Strukturen bekannter Bis(disulfato)- und Bis(tetrasulfato)komplexen ist.^[47, 72] Einige wenige, wenngleich eindeutige, Strukturbeispiele einfacher Trisulfatsalze mit sowohl mono- als auch bivalenten Kationen belegten die allgemeine Stabilität der Trisulfat-Anionen.^[44, 46, 90, 92-94, 152] Zudem bestätigt die Kristallstruktur des heteroleptischen Palladiumkomplexes Ba₂[Pd(HS₂O₇)₂(S₃O₁₀)₂] bereits, dass dem allgemeinen Auftreten von Trisulfat-Anionen als Komplexliganden aus chemischer Sicht nichts entgegensteht.^[93]

Das in dieser Arbeit beschriebene Strukturmotiv belegt die Existenz von beständigen trisulfathaltigen Komplexen. Zudem gelingt im allgemeinen Kontext der polysulfathaltigen komplexen Anionen erstmals die Stabilisierung unterschiedlich geladener Zentralatome. Im Detail zeigt sich, dass der Isolierung der genannten Spezies sehr enge Kristallisations- und Syntheseparameter zugrunde liegen. So konnten im Falle von Na₂[Pd(S₃O₁₀)₂] ebenfalls Einkristalle von Na₂Pd(S₄O₁₃)₂ aus dem gleichen Ansatz isoliert und mittels Röntgenbeugungsexperimenten identifiziert werden. Der leicht erkennbaren farblichen Veränderung der jeweiligen Verbindungen von zitronengelb (Na₂Pd(S₄O₁₃)₂) zu bernsteinfarben (Na₂[Pd(S₃O₁₀)₂]) ist es zu verdanken, dass hier mehrere Einkristalle röntgenographisch untersucht wurden. Phasenreine Proben des Palladiumtrisulfatsalzes **16** konnten trotz Modifizierung der Syntheseparameter nicht erhalten werden. Die erfolgreiche Analyse der zu den gewünschten Verbindungen führenden Syntheseparameter unterliegt allgemein dem hohen Aufwand systematischer Ansätze unter Verwendung kostspieliger edelmetallhaltiger Ausgangsverbindungen.

Als Hilfestellung dient eine quantenmechanische Betrachtung des vorliegenden Systems komplexer Bis(polysulfato)aurate [Au(S_nO_{3n+1})₂]⁻ ($n = 3-8$).^[153] Die berechneten Energien (Enthalpie, freie Enthalpie ΔG und Stabilisierungsenergie) geben auf den durchgeführten Rechenniveaus (DFT und MP2) eindeutige Trends wieder (**Abb. 54**, Seite 76). Entsprechend der Kettenlänge des Polysulfatliganden liegt im Bereich von Tri- bis Octasulfat enthaltenden Komplexen das Trisulfat am stabilsten vor. Interessanterweise ergeben sich für das Pentasulfat-Anion deutliche instabile Energiemaxima. Gerade dieses ist – wenngleich nicht komplex gebunden – im Kontext der literaturbekannten Polysulfate das erste und für lange Zeit einzige Polysulfat ($n > 2$), dessen Kristallstruktur röntgenographisch charakterisiert werden konnte.^[51, 95] Allerdings handelt es sich dabei, wie bereits in vorangegangenen Kapiteln

beschrieben, um einfache anorganische Salze. So konnte das Pentasulfat bislang nicht in Form eines komplexgebundenen Polysulfatliganden beobachtet werden. Als weitere Erkenntnis bleibt hervorzuheben, dass die berechneten Energien der Tetra- und Hexasulfatliganden markant übereinstimmen, sogar tendenziell zugunsten der Stabilität des längeren Hexasulfates liegen.

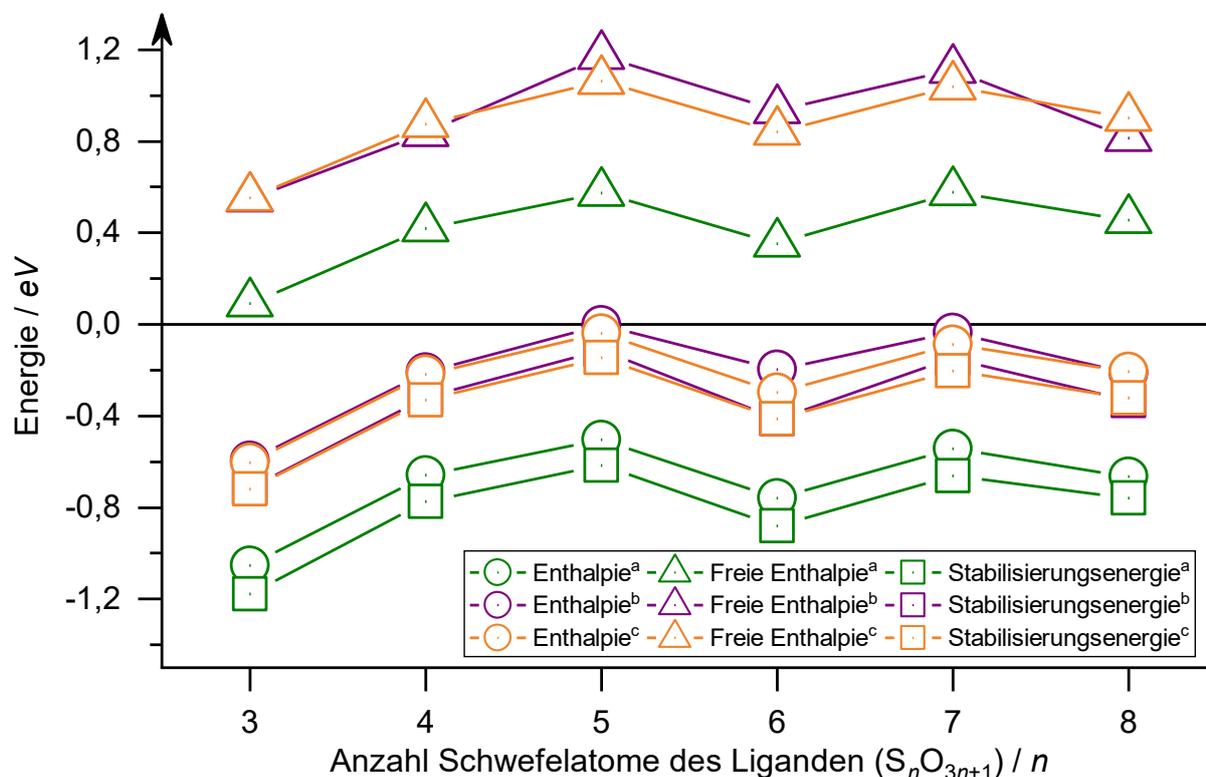


Abb. 54: Auftragung der aus quantenmechanischen Berechnungen von Bis(polysulfato)auraten $[\text{Au}(\text{S}_n\text{O}_{3n+1})_2]^-$ ($n = 3-8$) hervorgehenden Enthalpien, freien Enthalpien ΔG und Stabilisierungsenergien. a: DFT/PBE0 (Au: cc-pVTZ-PP; S und O: cc-pVTZ) b: DFT/B3LYP (Au: Hay-Wadt VDZ ($n+1$); S und O: 6-31G*) c: DFT/B3LYP (Au: cc-pVTZ-PP; S und O: cc-pVTZ). Verändert nach ^[153].

In diesem Zusammenhang bleibt bislang der experimentelle Beweis in Form erfolgreich strukturell charakterisierter Verbindungen mit langkettigen komplexgebundenen Polysulfatliganden ($n > 4$) den theoretischen Überlegungen schuldig. Ungeachtet dessen bieten die hier gefundenen Verbindungen und deren Kristallstrukturen eine optimistische Grundlage, unter den passenden Synthese- und Kristallisationsbedingungen entsprechend langkettige Polysulfate isolieren zu können. Bezug nehmend auf die für den Strukturtyp der Bis(trisulfato)metallate tolerierten Oxidationsstufen der vorliegenden Palladat(II)- und Aurat(III)-verbindungen besteht zusätzlich die Perspektive, das gefundene Strukturmotiv auf weitere Elemente unterschiedlichster Oxidationsstufen auszuweiten.

4.8 $(I_4)U_2(S_2O_7)_4(S_3O_{10}) \cdot 3,5 SO_3$ und $(I_4)U_2(S_2O_7)_3(S_3O_{10})_2 \cdot 3 SO_3$:

Komplexe Schichtstrukturen stabilisiert von Tetraiod-Dikationen

4.8.1 Darstellung

Die Darstellung der in diesem Kapitel beschriebenen polysulfathaltigen Uran(IV)-Verbindungen $(I_4)U_2(S_2O_7)_4(S_3O_{10}) \cdot 3,5 SO_3$ (**17**) und $(I_4)U_2(S_2O_7)_3(S_3O_{10})_2 \cdot 3 SO_3$ (**18**) erfolgte aus UI_3 in SO_3 . Ansätze, aus denen Einkristalle isoliert und erfolgreich mittels Röntgenbeugungsexperimenten charakterisiert und identifiziert werden konnten, sind in **Tab. 13** inklusive Ansatzgrößen und Kristallisationsparametern aufgeführt.

Tab. 13: Ansätze erfolgreich isolierter und mittels Einkristalldiffraktometrie untersuchter Einkristalle der Verbindungen **17** und **18**.

Nr.	UI_3 / mmol	SO_3 / mmol	$t_{\text{Heizphase}}$ / h	$t_{\text{Haltephase}}$ / h	Abkühlrate / $^{\circ}C \cdot h^{-1}$	T_{max} / $^{\circ}C$	Isoliertes Produkt
1 ^a	0,008	12,0	24	48	0,32	80	
			24	48	0,75	100	
			24	48	0,42	80	17
2 ^a	0,008	12,0	24	48	0,56	120	
			24	48	0,75	100	
			24	48	0,42	80	18
3 ^b	0,008	12,0	24	48	0,75	100	
			24	48	0,75	100	18
4 ^b	0,008	12,0	24	48	0,75	100	
			24	48	0,75	100	17
5 ^a	0,242	24,0	24	48	0,75	100	17

a: Ansätze in Borosilicatglasampullen; mehrfache Kristallisationsversuche im Rohrwiderstandsofen.

b: Ansätze in doppelt verjüngten Borosilicatglasampullen; zweiter Kristallisationsversuch nach erneutem Abschmelzen isolierter kristalliner Phasen.

Die Produkte **17** und **18** wurden in Form roter Kristalle erhalten (**Abb. 55**, Seite 78). Dazu sei hervorgehoben, dass diese im Mittel 10 μm großen tafeligen Kristalle mit den lokal zur Verfügung stehenden Einkristalldiffraktometern nicht erfolgreich charakterisiert werden konnten.

In diesem Zusammenhang stehen zahlreiche und wiederholte Kristallisationsversuche der Verbindungen. Neben den leicht zu verändernden Parametern der Ofenprogramme wurde ebenfalls der Syntheseweg modifiziert. Beispielsweise kamen doppelt verjüngte Borosilicatglasampullen zum Einsatz, welche nach einmaligem Durchlaufen der Kristallisationsroutine zum Separieren der gewünschten Produkte von überschüssigem SO_3 dienen sollten. Dazu

wurde die Ampulle einseitig mit flüssigem Stickstoff über mehrere Stunden gekühlt, um überschüssiges SO_3 im kalten Bereich zu resublimieren. Geschicktes Abschmelzen an der zweiten Verjüngung der Ampulle führte zur erfolgreichen Isolierung der rotfarbenen kristallinen Phase. Anschließende Rekristallisationsversuche blieben allerdings, aufgrund eintretender Zersetzung zu nicht weiter charakterisierbaren amorphen Phasen, erfolglos.

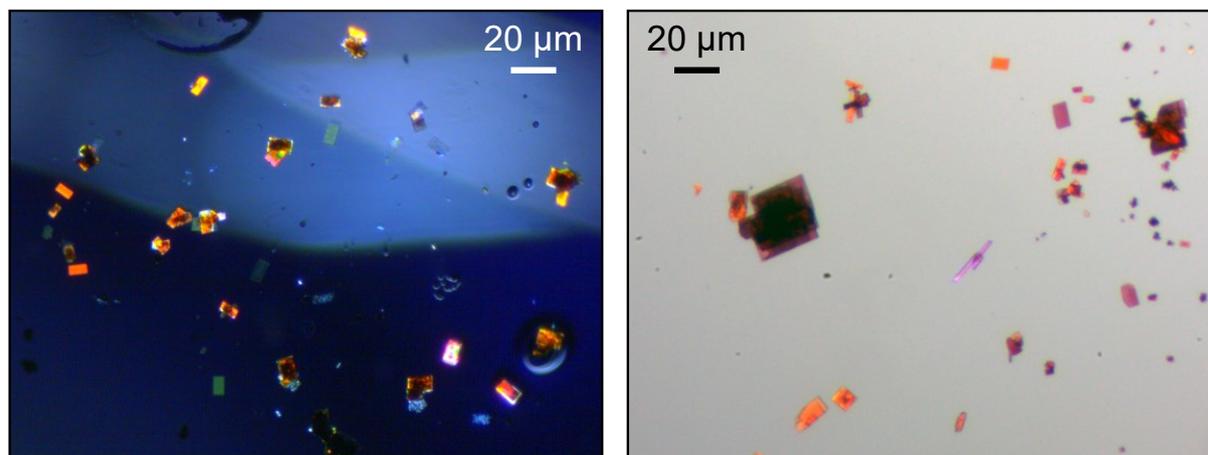


Abb. 55: Aus den Ansätzen 1 und 3 isolierte lichtmikroskopische Aufnahmen der kristallinen Phasen.

Des Weiteren wurden drei Ansätze in Schlenkrohren aus Borosilicatglas (Längen = 5–15 cm und $\varnothing = 1,0$ – $1,4$ cm) durchgeführt. Dazu wurden jeweils 5 mg (0,008 mmol) UI_3 vorgelegt und unter Stickstoffschutzgasatmosphäre mit 0,2 bis 0,5 mL flüssigem SO_3 versetzt. Nach raschem Lösen des eingesetzten Edukts über mehrere Minuten wurde eine tiefblaue bis türkise Lösung erhalten. Unter den im Vergleich zur Ofensynthese gewählten milden Kristallisationsparametern im Sandbad, bei Temperaturen bis zu maximal $80^\circ C$, blieb die Kristallisation charakterisierbarer Einkristalle aus. Allerdings wurden in allen Fällen feste tiefrote Phasen erhalten, die sich außerhalb der Schutzgas- und SO_3 -Atmosphäre innerhalb von Sekunden zu roten Lösungen zersetzten.

Trotz der selbst für moderne Einkristalldiffraktometer herausfordernden geringen Kristallgröße konnten die in diesem Kapitel beschriebenen Verbindungen strukturell charakterisiert und reproduziert werden.

4.8.2 Kristallstrukturen

Die aus Beugungsexperimenten an rotfarbenen Einkristallen erhaltenen Daten führen zu jeweils unterschiedlichen Kristallstrukturen zweier Verbindungen verwandter Summenformeln. Aufgrund der zuvor beschriebenen herausfordernden Größe der Kristalle wurden für den am Deutschen Elektronen-Synchrotron (DESY) aufgenommenen Datensatz von $(I_4)U_2(S_2O_7)_4(S_3O_{10}) \cdot 3,5 SO_3$ (17) eine, im Vergleich zu weiteren dort durchgeführten Messungen, hohe Belichtungszeit von zehn Sekunden gewählt. Die Analyse der erhaltenen Beugungsbilder und den daraus hervorgehenden Reflexintensitäten zeigt, dass die Qualität der erhaltenen Daten über den Messzeitraum von lediglich einer Stunde tendenziell abnimmt. Deutlich wird dies beispielsweise an der sinkenden Anzahl starker Reflexe (engl. *Strong Spots*) (Abb. 56) und an der durchschnittlichen Reflexintensität (engl. *Average Spot Intensity*) pro Beugungsbild (engl. *Frame*).

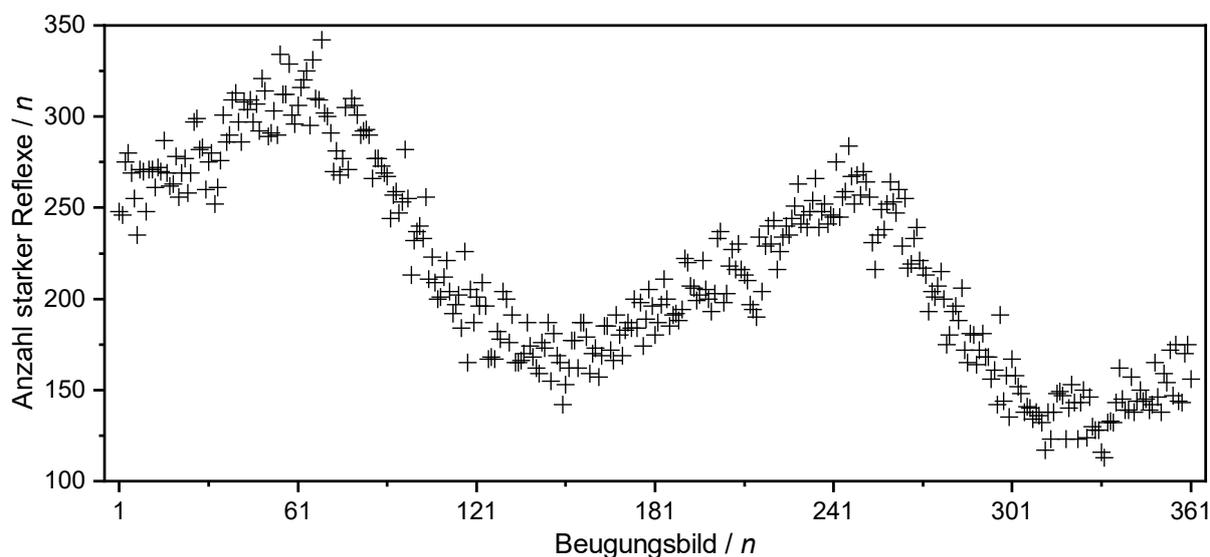


Abb. 56: Anzahl starker Reflexe (engl. *number of strong reflections*) je Beugungsbild des Datensatzes k206 (Verbindung 17). Jedes Beugungsbild entspricht einer Drehung des Kristalls um einen Grad φ .

Ursachen dafür liegen in der möglichen Zersetzung des Einkristalls aufgrund hoher Strahlungsintensität (2,21 keV) oder durch Hydrolyse der stark hygroskopischen Verbindung trotz der Kühlung des Kristalls auf 100 K im inerten Stickstoffstrom. Ebenfalls nicht ausgeschlossen werden kann, dass sich der Kristall während der Messung aus dem Fokus des Primärstrahls herausdrehte und es damit zum Verlust der Reflexintensität kam. Da dies für alle weiteren Messungen am jeweiligen Diffraktometeraufbau nicht beobachtet werden konnte, ist jedoch davon auszugehen, dass die Beobachtungen auf einen Zerfall des Kristalls zurückzuführen sind. So wurde versucht, für die entsprechende Strukturlösung ein Kompromiss zwischen der Anzahl

aufgenommener Beugungsmuster und der Vollständigkeit des Datensatzes gemäß den Empfehlungen der IUCr zu finden (**Tab. 14**).^[154, 155]

Einkristalle von $(I_4)U_2(S_2O_7)_3(S_3O_{10})_2 \cdot 3 SO_3$ (**18**) wurden am Institut für Anorganische und Analytische Chemie der Justus-Liebig-Universität Gießen röntgenographisch untersucht. Aufgrund der bereits erwähnten kleinen Kristallgröße musste eine lange Belichtungszeit von 60 Sekunden pro Beugungsbild gewählt werden, um verwertbare Reflexintensitäten zu detektieren.

Die Ergebnisse der durchgeführten Strukturanalysen sind die hier vorgestellten Strukturmodelle in der orthorhombischen Raumgruppe *Pbca* mit vier und der monoklinen Raumgruppe *P2₁/n* mit je zwei Formeleinheiten je Elementarzelle (**Tab. 14**).

Tab. 14: Ausgewählte kristallographische Daten der Verbindungen **17** und **18**.

$(I_4)U_2(S_2O_7)_4(S_3O_{10}) \cdot 3,5 SO_3$ (17)		Orthorhombisch – <i>Pbca</i> (Nr. 61)
$a =$	2059,8(4) pm	$Z = 4$
$b =$	1598,2(3) pm	$R_1 (I_o > 2\sigma(I_o)) = 0,0867$
$c =$	2636,4(5) pm	$wR_2 (I_o > 2\sigma(I_o)) = 0,2047$
$Volumen =$	8,679(3) nm ³	CCDC-Nr. 1959980
$(I_4)U_2(S_2O_7)_3(S_3O_{10})_2 \cdot 3 SO_3$ (18)		Monoklin – <i>P2₁/n</i> (Nr. 14)
$a =$	1112,07(4) pm	$Z = 2$
$b =$	1559,04(6) pm	$\beta = 96,039(2)^\circ$
$c =$	2547,3(1) pm	$R_1 (I_o > 2\sigma(I_o)) = 0,0423$
$Volumen =$	4,3918(3) nm ³	$wR_2 (I_o > 2\sigma(I_o)) = 0,0676$
		CCDC-Nr. 1959921

Beide Strukturmodelle beinhalten jeweils zwei kristallographisch unterscheidbare Uran(IV)-atomlagen in neunfacher Sauerstoffkoordination auf allgemeinen Wyckoff-Positionen $8c$ in **17** und $4e$ in **18** (**Abb. 57**, Seite 81). Die Koordinationspolyeder $[U1O_9]$ in **17** und $[U2O_9]$ in **18** entsprechen leicht verzerrten dreifach überkappten trigonalen Prismen ($CShM_{TCTPR-9} = 0,588$ und $0,551$). Im Gegensatz dazu entsprechen der in **17** gefundene $[U2O_9]$ - und in **18** gefundene $[U1O_9]$ -Polyeder ebenfalls leicht verzerrten einfach überkappten quadratischen Antiprismen ($CShM_{CSAPR-9} = 0,258$ und $0,501$). Die beobachteten U–O_{ko}-Abstände liegen in Bereichen von 234(2) bis 247(2) pm in **17** und 228,6(5) bis 245,9(5) pm in **18**.

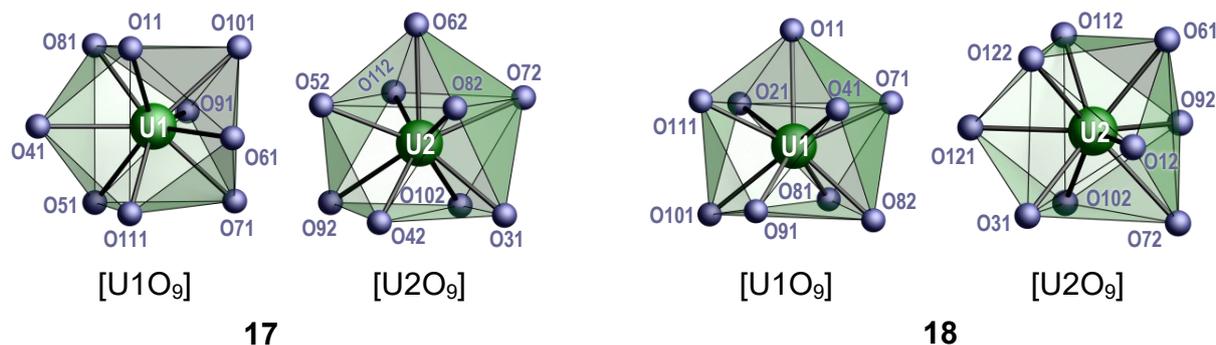


Abb. 57: $[UO_9]$ -Koordinationspolyeder in den Kristallstrukturen von **17** und **18**.

Alle koordinierenden Sauerstoffatome sind Teil unterschiedlicher Di- und Trisulfat-Anionen, deren Verhältnis in **17** vier zu eins und in **18** drei zu zwei beträgt. Die gefundenen Polysulfat-Anionen treten, entsprechend der angegebenen Konstitutionsformeln beider Verbindungen, kristallographisch nicht weiter unterscheidbar auf (allgemeine Wyckoff-Lagen in **17** $8c$ und in **18** $4e$). Alle vier Disulfat-Anionen in **17** sind zweifach bidentat an U1 und U2 koordiniert (**Abb. 58**). Das Trisulfat-Anion ist an seinen jeweiligen Enden (O11 und O33) bidentat an die Uranatome U1 und U2 gebunden und verknüpft auf diese Weise immer zwei Uranatomlagen miteinander.

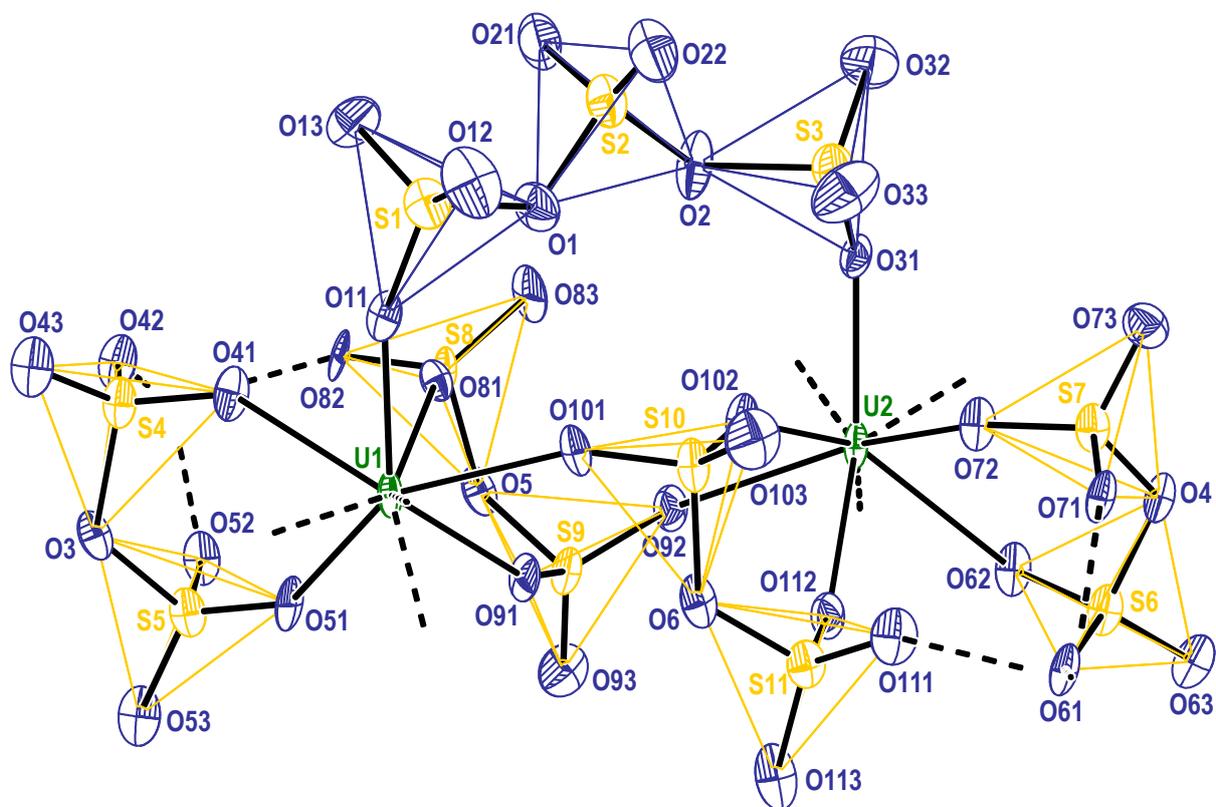


Abb. 58: Kristallographisch unterscheidbare $U_2(S_2O_7)_4(S_3O_{10})$ -Einheit in der Kristallstruktur von Verbindung **17**. Die Aufenthaltswahrscheinlichkeit der thermischen Ellipsoide beträgt 50%. Die Kanten der Sulfattetraeder sind für Disulfat-Anionen in Gelb und für das gefundene Trisulfat-Anion in Blau gezeichnet.

Die beobachteten Bindungslängen zwischen Schwefelatomen und terminalen Sauerstoffatomen (O_t) betragen 138(2) bis 144(2) pm. Koordinierende Sauerstoffatome (O_{ko}) zeigen zu den an sie gebundenen Schwefelatomen Bindungslängen von 143(2) bis 147(2) pm. Für drei der gefundenen Disulfat-Anionen mit den Schwefelatomen S3/S4, S5/S6 und S7/S8 liegen die Abstände zu den schwefelverbrückenden Sauerstoffatomen (O_{br}) im engen Bereich von 162(2) bis 165(2) pm. Für die Trisulfatgruppe S1/S2/S3 findet sich eine deutliche Alternanz der zuletzt genannten Bindungslängen. Erwartungsgemäß sind diese im gefundenen Trisulfat-Anion für die *terminalen* Bindungen (S1–O1 und S3–O2) mit 169(2) und 170(2) pm länger und für die *vicinalen* Bindungen (S2–O1 und S2–O2) mit 156(2) und 158(2) pm kürzer. Interessanterweise neigt auch das bislang in der Beschreibung vernachlässigte Disulfat-Anion mit den Schwefelatomen S10 und S11 zu einer solchen Alternanz. Sie beträgt für S11–O6 kurze 160(2) pm und für S10–O6 lange 165(2) pm.

Die Verknüpfung der Uranatome über die Polysulfat-Anionen in der Kristallstruktur von **18** ist von der Verknüpfung in **17** erkennbar unterschiedlich (**Abb. 59**, Seite 83). Übereinstimmungen finden sich bei einem Disulfat-Anion (S9/S10), welches ebenfalls zweifach bidentat an die Uranatome U1 und U2 koordiniert. Die anderen beiden Disulfat-Anionen (S7/S8 und S11/S12) sind ebenfalls bidentat an U1 beziehungsweise U2 gebunden, jedoch zweifach monodentat an unterschiedliche Uranatome U1 und U2. Somit koordinieren sie insgesamt ebenfalls vierfach, nur verknüpfen sie im Gegensatz zur Kristallstruktur von **17** mehr Schwermetallatome miteinander. Ähnlich wie für **17** verbrückt ein Trisulfat-Anion an seinen Enden O41 und O61 die Atome U1 und U2 miteinander. Das zweite in dieser Struktur vorliegende Trisulfat-Anion mit den Schwefelatomen S1, S2 und S3 greift einerseits an seinen Enden O12 und O31 zweifach an das Uranatom U2 an. Andererseits, ebenfalls bidentat, ist eine Koordinierung des endständigen Sauerstoffatoms O11 und des Sauerstoffatoms O21 der mittleren (SO_4)-Einheit (S2) an das Uranatom U1 festzuhalten. Die Bindungslängen endständiger Sauerstoffatome (O_t) liegen, im Vergleich zur Kristallstruktur von **17**, in einem engeren Bereich von 140,2(5) bis 142,6(5) pm. Koordinierende Sauerstoffatome (O_{ko}) weisen zu ihren gebundenen Schwefelatomen Bindungen mit Längen von 143,9(5) bis 146,6(5) pm auf. Im Trisulfat-Anion (S1/S2/S3) tritt erwartungsgemäß eine Alternanz zwischen *terminalen* und *vicinalen* Bindungen schwefelverbrückender Sauerstoffatome (O_{br}) auf. Sie entsprechen *terminalen* Bindungen mit 170,3(5) pm (S1–O1) und 172,3(5) pm (S3–O2) und leicht kürzeren *vicinalen* Bindungen von 155,5(5) pm (S2–O1) und 156,4(5) pm (S2–O2).

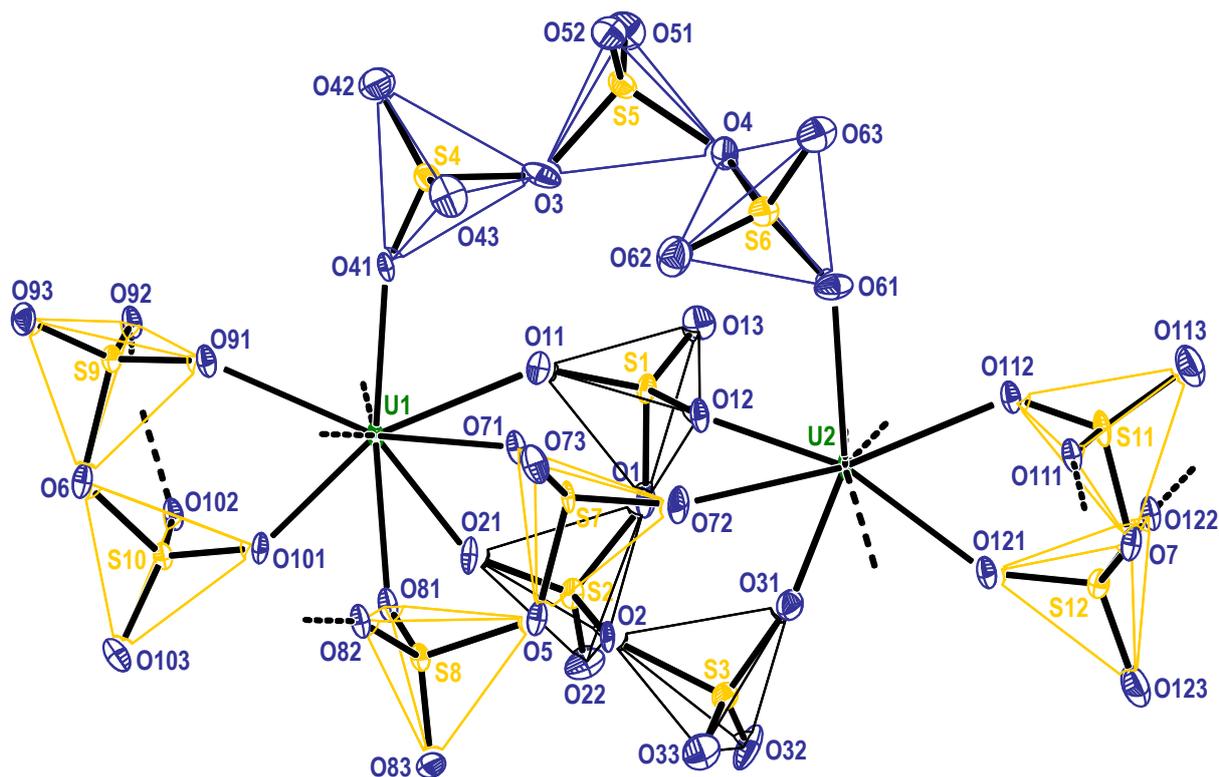


Abb. 59: Kristallographisch unterscheidbare $U_2(S_2O_7)_3(S_3O_{10})_2$ -Einheit in der Kristallstruktur von **18**. Die Aufenthaltswahrscheinlichkeit der thermischen Ellipsoide beträgt 70 %. Die Kanten der Sulfattetraeder sind für Disulfat-Anionen Gelb und für die gefundenen Trisulfat-Anionen Blau und Schwarz gezeichnet.

Geringer ausgeprägt und passend zum chemisch äquivalenten Trisulfat-Anion in **17**, beträgt die Alternanz im Anion (S4/S5/S6) 166,5(5) pm (S6–O4) und 167,3(5) pm (S4–O3) für *terminale* S–O_{br}-Bindungen gegen 157,9(5) pm (S5–O3) und 159,0(5) pm (S5–O4) für *vicinale* S–O_{br}-Bindungen.

Der Ladungsausgleich der anionischen Struktureinheiten $(U_2(S_2O_7)_4(S_3O_{10}))^{2-}$ und $(U_2(S_2O_7)_3(S_3O_{10})_2)^{2-}$ erfolgt in beiden Verbindungen durch ein Tetraiod-Dikation $(I_4)^{2+}$. Bestehend aus vier kristallographisch unterscheidbaren Iodatomen (allgemeine Wyckoff-Positionen *8c* in **17** und *4e* in **18**) findet sich eine leichte Asymmetrie, hervorgerufen durch unterschiedliche Bindungslängen. Allgemein beobachtet werden zwei kürzere Bindungen zwischen I1 und I2 sowie I3 und I4. Diese sind für das in **17** gefundene Kation länger (siehe **Abb. 60**, Seite 84). Hinzu kommen zwei deutlich längere Iod-Iod-Bindungen (I1–I4 und I2–I3), die sich in **17** und **18** um 10 beziehungsweise 14 pm unterscheiden. Des Weiteren liegen die beobachteten Iodatome nicht perfekt innerhalb einer Ebene, sondern leicht ausgelenkt vor. Dies lässt sich beispielsweise über den Torsionswinkel (I4, I1, I2, I3) beschreiben und beträgt 9,9(1)° in **17** und 4,26(2)° in **18**. Mit einem Abstand von 279(2) bis 363(4) pm wird das $(I_4)^{2+}$ -Kation in der Kristallstruktur von **17** von insgesamt 19 Sauerstoffatomen umgeben. Diese

Beobachtung deckt sich für die gefundene Sauerstoffumgebung in einem Bereich von 281,0(5) bis 361,6(6) pm in **2**. Der dichteste intermolekulare Abstand zwischen Tetraiod-Dikationen liegt in der Kristallstruktur von **17** bei 765,2(5) pm (I1...I2) und in der von **18** bei 691,35(8) pm (I3...I4).

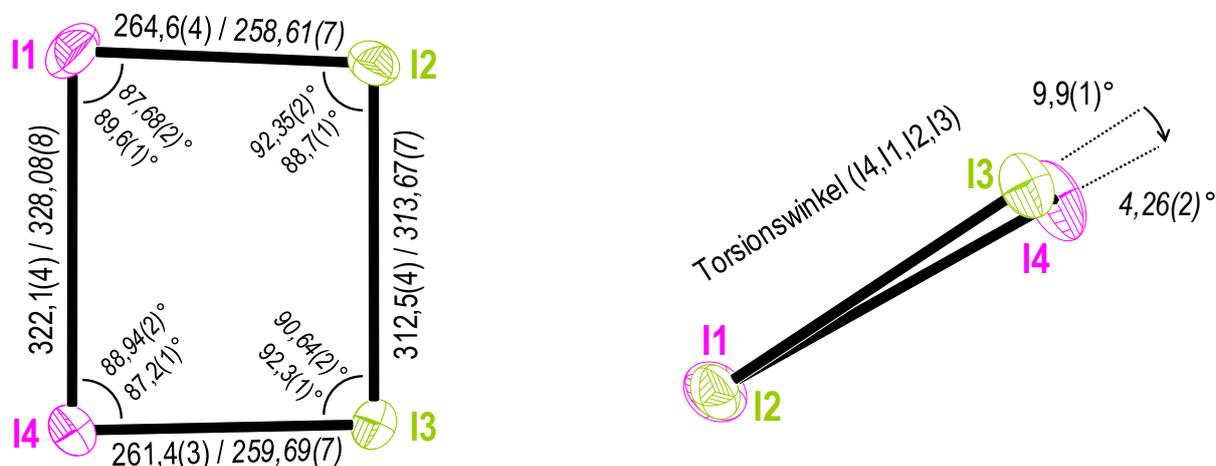


Abb. 60: Thermische Ellipsoide mit 70%iger Aufenthaltswahrscheinlichkeit des in beiden Verbindungen vorliegenden Tetraiod-Dikations $(I_4)^{2+}$ am Beispiel des in Verbindung **18** gefundenen Kations. Angaben der beobachteten Bindungslängen (pm), Winkel und Torsionswinkel aus **17** normal und **18** in *kursiv* gesetzter Schrift.

Die Strukturmodelle beider Verbindungen zeigen scheinbar freie SO_3 -Einheiten. In **17** sind dies insgesamt vier kristallographisch unterscheidbare, von denen nur das Schwefelatom S12 auf spezieller Wyckoff-Position (*4a*) liegt (**Abb. 61**, Seite 85). Für die SO_3 -Moleküle der Schwefelatome S13 und S14 bildet das Strukturmodell von **17** eindeutig geordnete Lagen der gebundenen Sauerstoffatome ab. Aufgrund der speziellen Wyckoff-Position des Schwefelatoms S12 sind die umgebenden Lagen der Sauerstoffatome O121/122/123 statistisch mit 50%iger Aufenthaltswahrscheinlichkeit besetzt. Die S–O_t-Bindungslängen liegen im Bereich von 138(3) bis 144(3) pm. Das vierte SO_3 -Molekül liegt entsprechend der gefundenen Elektronendichte ebenfalls über zwei Lagen fehlgeordnet vor ($\frac{1}{3}$ für S15A und $\frac{2}{3}$ S15B). Für die Vervollständigung des Strukturmodells wurden die Lageparameter und Auslenkungsellipsoide der entsprechenden Schwefelatome S15A/B sowie ihre umgebenden Sauerstoffatome mit denen im ShelXL-Programmpaket zur Verfügung stehenden Befehlen eingeschränkt und verfeinert.

Die Polyeder der Schwefeltrioxidmoleküle S12–S14 zeigen keinerlei Auslenkungen der Schwefelatome aus ihrer somit nahezu perfekt trigonal planaren $[SO_3]$ -Fläche. Dennoch hervorgehoben werden muss ihr Abstand zu Sauerstoffatomen benachbarter Polysulfat-Anionen. So wird schnell deutlich, dass in Abständen von 255(2) pm (S13...O32), 263(2) pm

(S13...O13) und 287(2) pm (S12...O33) Sauerstoffatome der Trisulfat-Anionen liegen. Auf diese Weise bilden sich über die SO_3 -Einheiten in zwei Dimensionen erstreckende Netzwerke aus (**Abb. 61**). Dagegen befinden sich die SO_3 -Moleküle mit den Schwefelatomen S14 und S15A/B orientiert zu den Enden zweier Disulfat-Anionen in ähnlicher Entfernung von 282(2) pm (S14...O113) sowie 265(5) pm (S15A...O93) und 269(3) pm (S15B...O93).

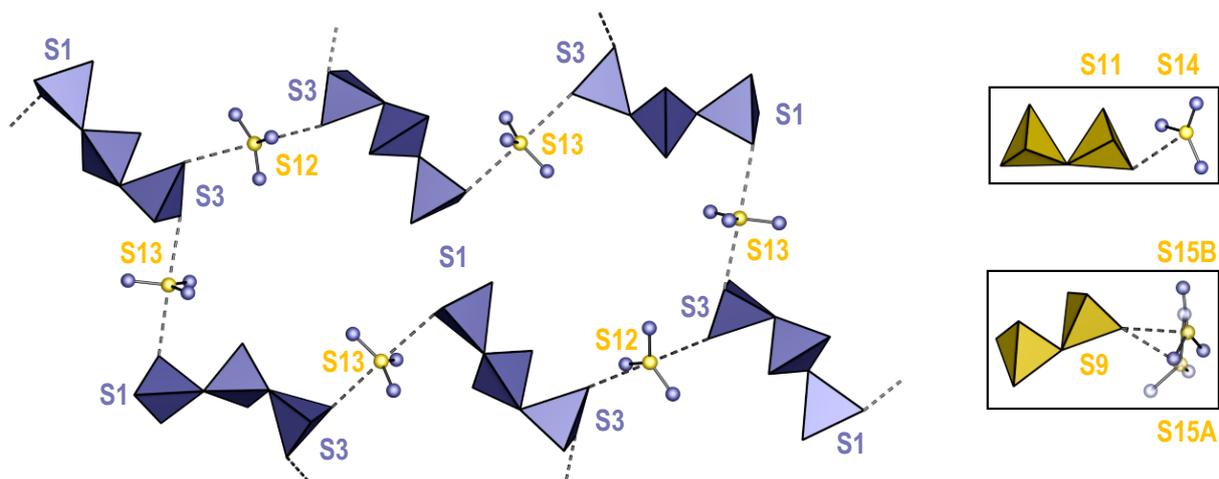


Abb. 61: Beobachtete Umgebung der vorliegenden SO_3 -Einheiten in **17**. Entsprechend ihrer in Abb. 58 (Seite 81) beschriebenen Polyederkantenfarben sind die (SO_4) -Tetraeder der Trisulfat-Anionen in blauer und die der Disulfat-Anionen in gelber Farbe gezeichnet.

Das Strukturmodell von **18** beinhaltet insgesamt drei kristallographisch unterscheidbare SO_3 -Einheiten. Ihre Atomlagen können hinreichend präzise und ohne Einschränkungen durch statistische Fehlernungen beschrieben werden (allgemeine Wyckoff-Positionen $4e$) (**Abb. 62**, Seite 86). Die S–O_T-Bindungslängen der Schwefeltrioxidmoleküle liegen im Bereich von 138,7(8) bis 142,0(6) pm. Ebenso wenig wie in **17** sind Auslenkungen der Schwefelatome aus ihrer trigonal planaren Sauerstoffumgebung zu beobachten. Trotzdem müssen auch hier die umgebenden Sauerstoffabstände entfernter Polysulfat-Anionen Beachtung finden. Im Gegensatz zu dem Strukturmodell von **17** zeigt sich so für das von **18** eine andersartige Verbrückung. Die (S14O₃)-Einheit liegt mit einem intermolekularen Abstand von 271,5(5) pm (S14...O42) und 285,5(6) pm (S14...O63) zwischen den zur Kristallstruktur von **17** chemisch äquivalenten Trisulfat-Anionen. Das (S13O₃)-Molekül befindet sich mit Abständen von 261,5(5) pm (S13...O123) und 297,5(5) pm (S13...O42) zwischen Tri- und Disulfat-Anion. Die hierbei deutlich auftretende Tendenz in Richtung Disulfat-Anion ist ebenfalls für die (S15O₃)-Einheit mit Abständen von 266,4(5) pm (S15...O83) und 277,0(6) pm (S15...O63) zu beobachten (**Abb. 62**).

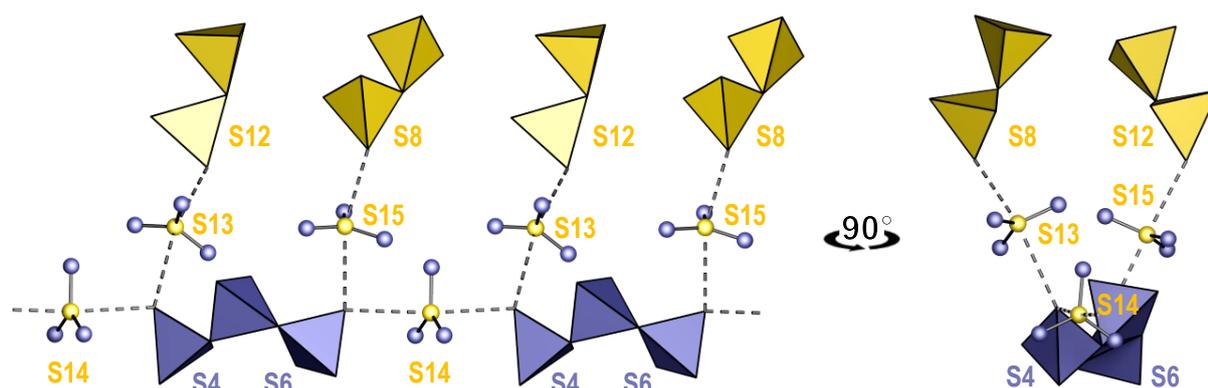


Abb. 62: Beobachtete Umgebung der vorliegenden SO_3 -Einheiten in der Kristallstruktur von **18**. (SO_4) -Tetraeder sind entsprechend ihrer beschriebenen Polyederkantenfarben in Abb. 59 (Seite 83) blau im Trisulfat-Anion und gelb für die Disulfat-Anionen.

Die Fernordnung der Kristallstrukturen von **17** und **18** weisen trotz der genannten unterschiedlichen Verknüpfungsgrade der Polysulfat-Anionen sichtbare Übereinstimmungen auf. So bilden die Polysulfat-Anionen und die darüber verknüpften $[U1O_9]$ - und $[U2O_9]$ -Polyeder entlang der kristallographischen Raumrichtungen a und b Schichten aus (Schritt **I** der **Abb. 63**, Seite 87 und **Abb. 64**, Seite 88). Innerhalb dieser Lagen befinden sich sowohl in **17** als auch in **18** die beobachteten Disulfat-Anionen. Sie verflechten die Uranatome in einer wabenförmigen Art und Weise miteinander. In der Kristallstruktur von **18** nimmt innerhalb dieser Ebene das zweite Trisulfat-Anion an dieser Verknüpfung teil. Die bislang nicht erwähnten, in beiden Strukturen bidentat verbrückenden Trisulfat-Anionen, befinden sich in beiden Strukturen ober- und unterhalb dieser Ebene. Sie zeigen deutlich in Richtung der darüber- und darunterliegenden Schichten (Schritt **II**, **Abb. 63**, Seite 87 und **Abb. 64**, Seite 88). Mithilfe der Niggli-Schreibweise lässt sich der Verknüpfungsgrad vorliegender Schichtstrukturen verdeutlichen:

$${}^2_2\{[U(S_2O_7)_{(4/2)}(S_3O_{10})_{(1/2)}]^{2-}\} \text{ (17) und } {}^2_\infty\{[U(S_2O_7)_{(3/2)}(S_3O_{10})_{(2/2)}]^{2-}\} \text{ in (18).}$$

In beiden Verbindungen ist ebenfalls die Lage der Tetraiod-Dikationen gleichartig. Sie befinden sich zwischen den zuvor beschriebenen polysulfathaltigen Ebenen. Einzelne $(I_4)^{2+}$ -Kationen stehen entlang der kristallographischen c -Achse mittig auf den zuvor beschriebenen $[UO_9]_6$ -Waben (Schritt **III**, **Abb. 63**, Seite 87 und **Abb. 64**, Seite 88).

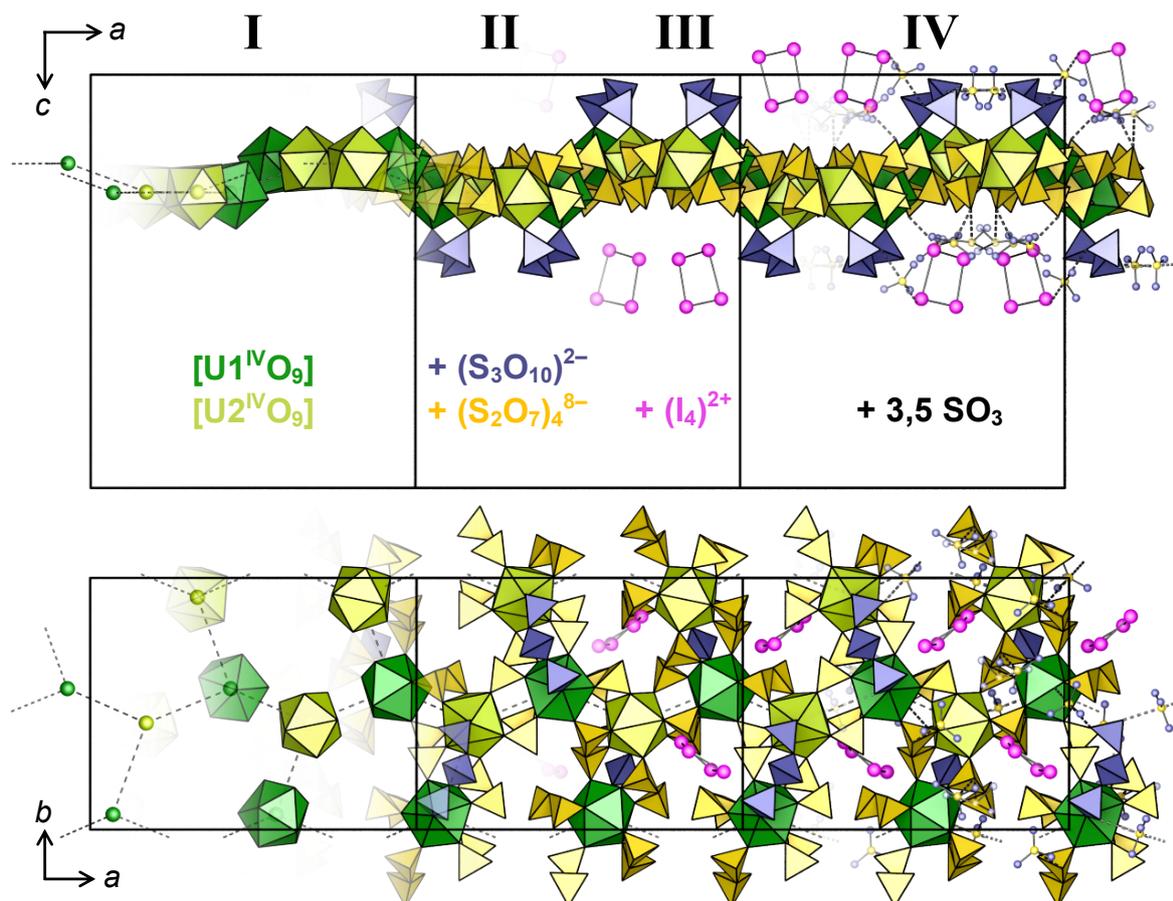


Abb. 63: Kristallstruktur von $(I_4)U_2(S_2O_7)_4(S_3O_{10}) \cdot 3,5 SO_3$ (**17**) entlang der kristallographischen b - und c -Achsen. Der Aufbau aller der Verbindung zugehörigen Strukturelemente erfolgt stufenweise (I–IV) von links nach rechts. Den einzelnen Aufbausritten sind entsprechend farbig codierte Baueinheiten zugeordnet, welche sich in den Farben der Polyeder und Elemente wiederfinden lassen.

Zuletzt komplettieren scheinbar freie SO_3 -Einheiten die Gesamtstrukturen beider Verbindungen (Schritt IV, **Abb. 63**, Seite 87 und **Abb. 64**, Seite 88). Wie zuvor beschrieben, befinden sich diese an den jeweiligen Enden einzelner Polysulfat-Anionen und besetzen somit die Freiräume zwischen den $(U_2(S_2O_7)_4(S_3O_{10}))^{2-}$ - (**17**) und $(U_2(S_2O_7)_3(S_3O_{10})_2)^{2-}$ -Schichten (**18**). An diesen Positionen trägt die Abwesenheit von chemisch attraktiven Interaktionspartnern zur beobachteten Mobilität einzelner Schwefeltrioxidmoleküle bei. Dies geben die erhaltenen Datensätze beider Verbindungen in Form der schwer lokalisierbaren Elektronendichten betroffener Sauerstoffatome wieder.

Der Habitus isolierter dünntafeliger Einkristalle ist zurückzuführen auf die hier beschriebenen Schichtstrukturen.

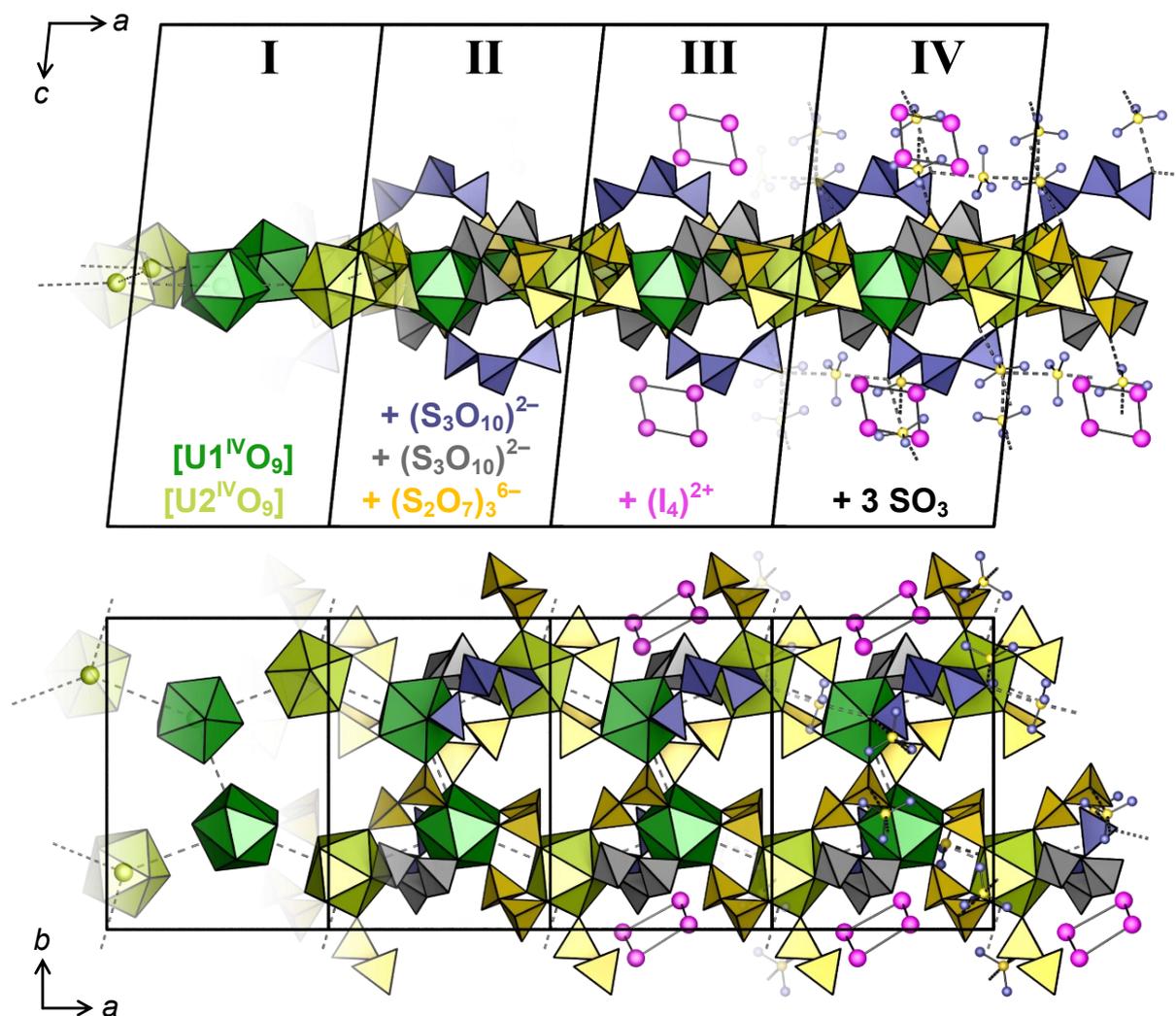


Abb. 64: Kristallstruktur von $(\text{I}_4)\text{U}_2(\text{S}_2\text{O}_7)_3(\text{S}_3\text{O}_{10})_2 \cdot 3 \text{SO}_3$ (**18**) entlang der kristallographischen b - und c -Achsen. Der Aufbau aller der Verbindung zugehörigen Strukturelemente erfolgt stufenweise (I–IV) von links nach rechts. Den einzelnen Aufbausritten sind entsprechend farbig codierte Baueinheiten zugeordnet, welche sich in den Farben der Polyeder und Elemente wiederfinden lassen.

4.8.3 Diskussion

Die Kristallstrukturen der dargestellten Verbindungen **17** und **18** zeigen gleich mehrere Eigenschaften des untersuchten Polysulfatsystems auf. Ausgehend von niedervalentem Uran(III)-iodid bilden sich unter Einwirkung von reinem Schwefeltrioxid Einkristalle, deren Kristallstrukturen eine hohe Komplexität umfassen. Dem Reaktionsmechanismus zugrunde liegt eine Oxidation der Spezies von sowohl Uran(III), als auch den Iodidanionen. Als dafür notwendiges Oxidationsmittel kommt alternativlos das im Überschuss eingesetzte SO_3 in Frage, welches zu SO_2 reduziert werden kann. Interessanterweise findet durch das SO_3 keine Überoxidation zum weitverbreiteten $(UO_2)^{2+}$ -Kation statt, sondern Uran(IV) liegt als isolierbare und somit hinreichend stabile Oxidationsstufe vor. Dennoch reicht die Oxidationskraft des SO_3 -Mediums aus, um die vorliegenden Iodidanionen zu Tetraiod-Dikationen zu oxidieren. Die wenigen bereits in Kapitel 4.2.3 (Seite 43) erwähnten Beispiele von Kristallstrukturen die $(I_4)^{2+}$ -Kationen enthalten, entstammen Verbindungen mit ausschließlich schlecht koordinierenden Polyfluoridoantimonaten oder -arsenaten.^[137, 138, 156] Wie bereits aus spektroskopischen Untersuchungen bekannt,^[132, 136] belegen die hier isolierten weitaus komplexeren Kristallstrukturen charakterisierter Verbindungen sowie der zuvor in Kapitel 4.2.2 (Seite 37) beschriebenen Struktur von $(I_4)(S_6O_{19})$, dass stabile Tetraiod-Dikationen im verwendeten SO_3 -Medium vorliegen. Die in Lösung von Fluorsulfonsäure beschriebene reversible Dimerisierung bei tiefen Temperaturen von zwei $(I_2)^+$ zu $(I_4)^{2+}$ kann auch für das vorliegende System beobachtet werden.^[132] Diese wird unter Einwirkung von flüssigem Stickstoff anhand eines Farbumschlages der tieftürkisen Reaktionslösung zu einem ziegelroten Feststoff erkennbar. Unter den gewählten Synthesebedingungen kristallisieren oberhalb der Raumtemperatur $(I_4)^{2+}$ -Polysulfate und veranschaulichen somit, dass die vorliegende Umgebung aus Polysulfat-Anionen zur Stabilität der Polyiod-Kationen beiträgt.

Die in der Strukturdatenbank der ICSD hinterlegten Datensätze von Kristallstrukturen mit Tetraiod-Dikationen beschreiben die Lage enthaltener Iodatome an den Ecken eines perfekt planen Rechtecks.^[137, 138, 156]

In diesem Zusammenhang hervorzuheben sei, dass in den hier beschriebenen Verbindungen (**17/18**) und im Gegensatz zu den in der Literatur beschriebenen Strukturen mit symmetrischen Tetraiod-Dikationen (**Abb. 65**, Seite 90: **A = B; C = D**), erstmals leicht asymmetrische und damit verzerrte (I_4) -Rechtecke auftreten (**Abb. 65**, Seite 90: **A \neq B; C \neq D**). Verursacht wird diese Asymmetrie vorwiegend durch die deutliche Bindungslängendifferenz der Vierzentren-Zweielektronen-Bindungen **C** und **D** von 10 pm in **17** und 14 pm in **18** (**Abb. 65**).

I-I-Bindungslängen / pm:	A	B	C	D
(I ₄)U ₂ (S ₂ O ₇) ₄ (S ₃ O ₁₀) · 3,5 SO ₃ (17)	264	265	309	319
(I ₄)U ₂ (S ₂ O ₇) ₃ (S ₃ O ₁₀) ₂ · 3 SO ₃ (18)	259	260	314	328
(I ₄)(S ₆ O ₁₉) (5)	261		322	
(I ₄)(AsF ₆) ₂	258		327	
(I ₄)(SbF ₆) ₂	258		329	
(I ₄)(Sb ₃ F ₁₄)(SbF ₆)	257		327	

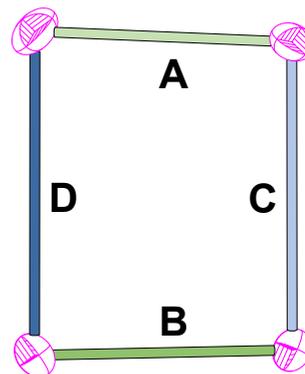


Abb. 65: Bindungslängenunterschiede vorgestellter und bekannter Verbindungen mit Tetraiod-Dikationen^[137, 138, 156].

Der zunächst unerwarteten Stabilität des Kations liegt eine Vierzentren-Zweielektronen-Bindung zugrunde. Diese kommt durch Kombination der mit je einem Elektron besetzten π^* -Molekülorbitale dimerisierender $(I_2)^+$ -Kationen zustande (**Abb. 66**). Mit dieser Beschreibung einhergehend werden innerhalb der Tetraiod-Dikationen zwei kürzere (I_2^+) und zwei längere (bindendes σ_{π^*} -Molekülorbital) Bindungen beobachtet.

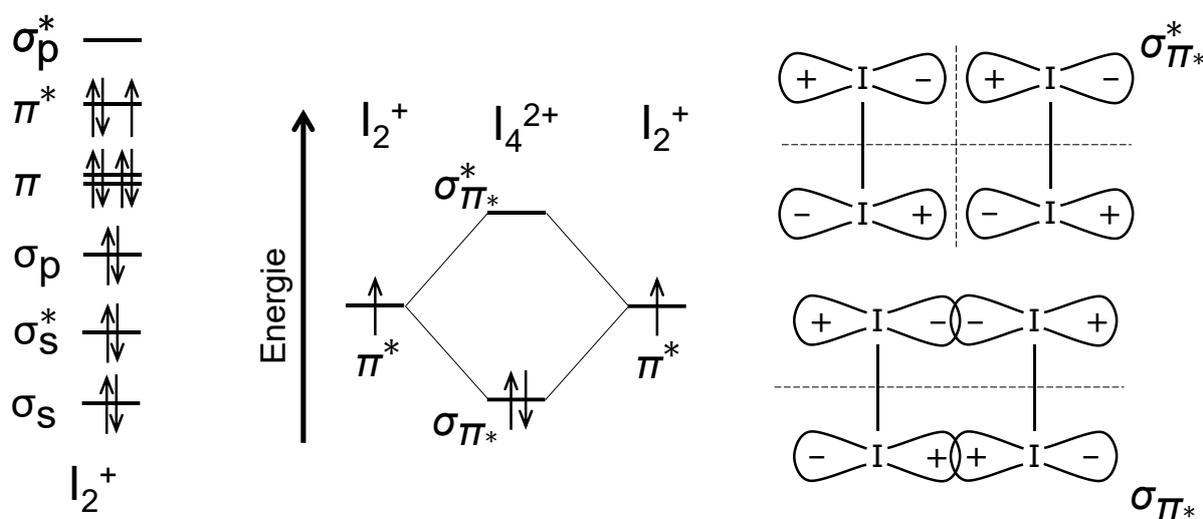


Abb. 66: Besetzung der Molekülorbitale in I_2^+ (links) und Energieaufspaltung der Vierzentren-Zweielektronen-Bindung (mittig) sowie durch Überlappung der π^* -Orbitale zweier $(I_2)^+$ -Kationen entstandene Molekülorbitale (rechts). Gestrichelte Linien entsprechen Knotenebenen. Abbildung verändert nach ^[33].

Die vorgestellten Verbindungen sind, ersichtlich an ihren Summenformeln $I_8U_4S_{29}O_{97}$ (**17**) und $I_8U_4S_{30}O_{100}$ (**18**), nahezu identisch. Sie unterscheiden sich lediglich aufgrund der speziellen Lage eines SO₃-Schwefelatoms in **17** formal um ein halbes SO₃-Solvensmolekül (S12O₃). Somit sind sie streng genommen zueinander nicht polymorph. Die unterschiedliche

Verknüpfung der Uranatome über ihre koordinierenden Polysulfat-Anionen unterscheiden sich im Wesentlichen aufgrund einer (S_3O_{10}) (**18**) und einer $(S_2O_7) \cdot 0,5 SO_3$ (**17**) Komponente.

So mag die Bildung der unterschiedlichen Verbindungen abhängig vom vorliegenden Polysulfatgleichgewicht $(S_{n-1}O_{3n-2})^{2-} + SO_3 \rightleftharpoons (S_nO_{3n+1})^{2-}$ innerhalb des geschlossenen Reaktionssystems sein. Entsprechende quantenmechanische Berechnungen der freien Gibbs-Energien ΔG_r dieses Gleichgewichts ($n = 2-10$) zeigen unter Berücksichtigung von Schwefeltrioxid als umgebendes Lösungsmittel, dass die Stabilität aufseiten der kürzeren Polysulfate ($n = 2-5$) liegt ($T = 298,15$ K und $p = 1,00$ atm).^[50]

Demnach ist es wenig überraschend, dass bislang nur die Kristallstrukturen von Uranyl-Disulfaten $UO_2(S_2O_7)$ charakterisiert werden konnten. Interessanterweise liegen auch hier zwei unterschiedliche Modifikationen vor, deren Kristallisationsbedingungen hohen und tiefen Temperaturen zugeordnet werden konnten.^[74] Die entscheidende Weiterentwicklung des verwendeten Solvenssystems von rauchender Schwefelsäure (65% SO_3) zu reinem SO_3 ermöglicht es nun, Trisulfate in Kombination mit Uran zu etablieren.

Längerkettige Polysulfate sind unter den gegebenen Reaktionsbedingungen, beispielsweise den innerhalb der Ampullen herrschenden Drücken, im Gegensatz zu kurzkettigen Polysulfaten nur schwer zu stabilisieren. Zumal sich bereits die innerhalb der Kristallstrukturen von **17** und **18** vorliegenden nahezu freien Schwefeltrioxidmoleküle weder kovalent noch im Sinne eines Lewis-Säure-Base-Addukts an Di- und Trisulfat-Anionen zu binden scheinen. Gleichwohl können ausgehend von passenden uranhaltigen Ausgangsverbindungen stabile bislang unbekannte Polysulfat-Uran-Verbindungen nicht ausgeschlossen werden.

Erste Hinweise dazu bieten aus dem gleichen Reaktionssystem $UI_3 + SO_3$ beobachtete blaue kristalline Phasen. Ihre Kristallstruktur konnte aufgrund herausfordernder Reaktivität außerhalb der SO_3 -Atmosphäre der Reaktionsampulle bislang nicht charakterisiert werden.

4.9 S₆N₂O₁₅: Ein neues Schwefel-Nitrid-Oxid und das Anhydrid der Nitrido-tris(schwefelsäure)

4.9.1 Darstellung

Die Darstellung von S₆N₂O₁₅ (**19**) erfolgte ausgehend von 0,150 g (0,431 mmol) Hexachlorotriphosphazen (P₃N₃Cl₆) in 1,92 g (24,0 mmol) Schwefeltrioxid. Zur Optimierung der Kristallisationsbedingungen wurden systematisch die Stoffmengenverhältnisse der eingesetzten Edukte variiert. Nach dem Erwärmen des zuvor angegebenen optimierten Reaktionsansatzes auf 80 °C über 24 h, Halten der Temperatur über 48 h und anschließendem Kristallisieren über 1,07 °C · h⁻¹ wurde das Produkt in Form farbloser rautenförmiger Kristalle erhalten. Hierbei blieb das überschüssige SO₃ sowohl bei Raumtemperatur als auch bei 6 °C im Kühlschrank – entgegen der bekannten Schmelzpunkte seiner Modifikationen^[9] – flüssig. Dieser zunächst paradoxen Beobachtung zugrunde liegen die aus der Lösung nicht isolierten Chlorid- und Phosphorspezies. Diese können die Polymerisation von SO₃ zu seinen asbestartigen Modifikationen hemmen.^[6, 9, 32]

Die isolierten Kristalle von bis zu 1 mm Durchmesser (**Abb. 67**) zeigten ein stark hygroskopisches Verhalten.

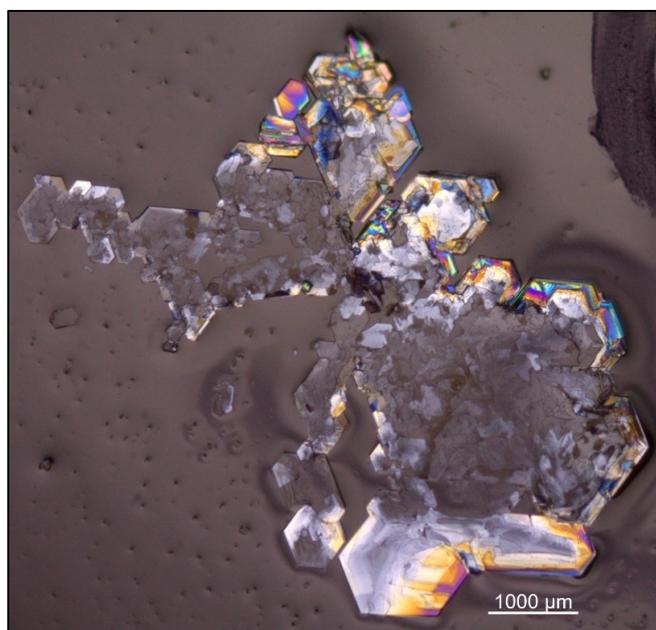


Abb. 67: S₆N₂O₁₅ in Form farbloser rautenförmiger Kristalle unter dem Lichtmikroskop.

4.9.2 Kristallstruktur

S₆N₂O₁₅ (**19**) kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe *C2/c* mit denen in **Tab. 15** aufgeführten Zellparametern. Die Atome des einen kristallographisch unterscheidbaren S₆N₂O₁₅-Moleküls liegen auf der allgemeinen Wyckoff-Position *8f*.

Tab. 15: Ausgewählte kristallographische Daten von S₆N₂O₁₅ (**19**).

S ₆ N ₂ O ₁₅ (19)		Monoklin – <i>C2/c</i> (Nr. 15)
<i>a</i> =	1243,70(4) pm	<i>Z</i> = 8
<i>b</i> =	711,61(2) pm	<i>R</i> ₁ (<i>I</i> _o > 2σ(<i>I</i> _o)) = 0,0378
<i>c</i> =	2696,4(1) pm	<i>wR</i> ₂ (<i>I</i> _o > 2σ(<i>I</i> _o)) = 0,1049
<i>Volumen</i> =	2,3768(1) nm ³	CCDC-Nr. 1901458
	<i>β</i> = 95,148(1)°	

Das S₆N₂O₁₅-Molekül besteht aus zwei Stickstoffatomen, die jeweils dreifach von den beiden Schwefelatomen dreier (S₂O₅)²⁻-Einheiten koordiniert werden (**Abb. 68**). Die daraus resultierenden trigonal planaren [NS₃]-Polyeder sind nahezu perfekt (*CShM*_{TP-3} = 0,004 für [N1S₃] und 0,009 für [N2S₃]). Dadurch zeigen sie keinerlei Auslenkung der Stickstoffatome aus der Ebene umgebener Schwefelatome. Die hierfür beobachteten N–S-Abstände betragen 170,6(2)–171,6(2) pm.

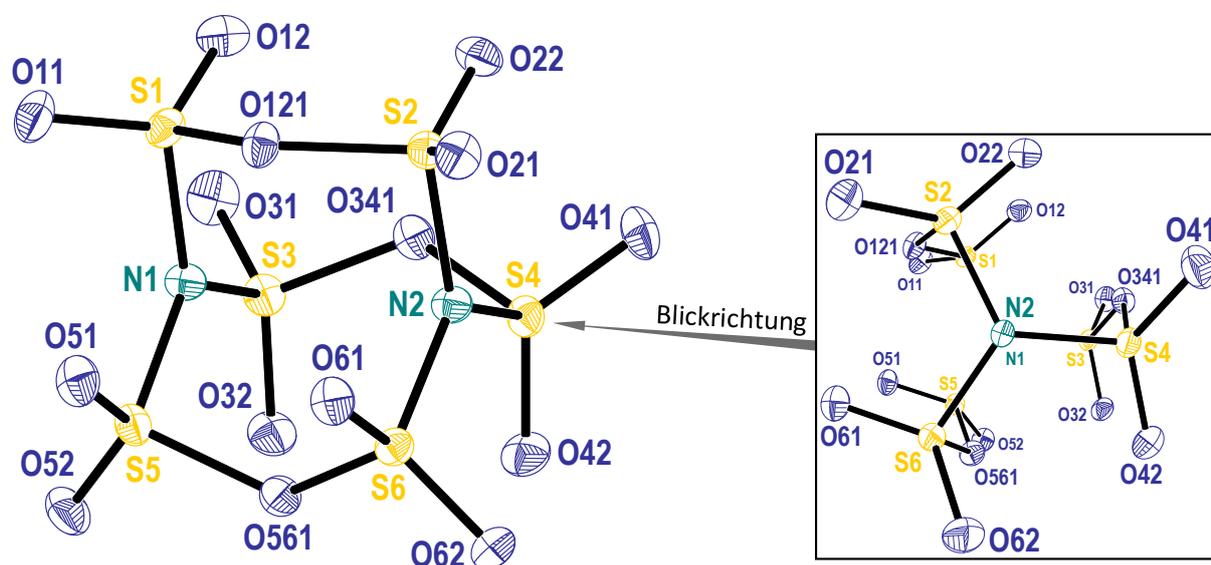


Abb. 68: Strukturmodell des S₆N₂O₁₅-Moleküls in der bestmöglichen Übersicht aller Ellipsoide (links) und entlang der Blickrichtung N2→N1 (rechts). Die Aufenthaltswahrscheinlichkeit der gezeigten thermischen Ellipsoide liegt bei 70%.

Wesentlich kürzer sind die Bindungen von terminalen Sauerstoffatomen (O_t) zu den jeweiligen Schwefelatomen S1–S6 mit Abständen von 140,0(2)–140,7(2) pm. Dabei sind die einzelnen [SNO₃]-Tetraeder so ausgerichtet, dass die Sauerstoffatome O12, O32 und O51 sowie O22, O42

und O61 ebenfalls innerhalb der trigonal planaren [NS₃]-Ebenen liegen ($CShM_{TP-3} = 0,015$ für [N1⋯O₃] und 0,018 für [N2⋯O₃]). Ferner sind alle schwefelverbrückenden Sauerstoffatome (O_{br}) entlang einer Drehrichtung ausgerichtet. Deutlich wird dies beispielsweise anhand **Abb. 68** (Seite 93), in der die Sauerstoffatome O121, O341 und O561 aus der Perspektive N2→N1 entgegen dem Uhrzeigersinn ausgerichtet vorliegen. Die hier gefundenen S–O_{br}-Bindungslängen betragen 170,6(2)–171,6(2) pm mit nahezu identischen S–O_{br}-S-Winkeln von durchschnittlich $\approx 126^\circ$. Als letzten erwähnenswerten Abstand innerhalb des Moleküls ist die Entfernung zwischen N1 und N2 mit 295,1(2) pm zu nennen. Unter Vernachlässigung der leicht unterschiedlichen Bindungslängen innerhalb der beobachteten stickstoffverbrückenden (S₂O₅)-Gruppen liegt für das S₆N₂O₁₅-Molekül eine C_{3h}-Symmetrie vor.

Die Fernordnung der Kristallstruktur entspricht zueinander verkippten S₆N₂O₁₅-Molekülen. Diese sind mit intermolekularen Abständen von mindestens 290,2(2) pm (O21⋯O21) beziehungsweise 302,7(2) pm (N1⋯O11) klar voneinander entfernt. Entlang der Achse zweier Stickstoffatome (N2→N1) eines Moleküls lassen sich zwei Orientierungen der Moleküle in Richtung einer nicht spezifischen Raumrichtung erkennen. Gemäß der Farbcodierung der [NSO₃]-Tetraeder in **Abb. 69** sind türkis- und orangefarbige sowie gelb- und blaufarbige Moleküle in gleicher Weise innerhalb der Kristallstruktur orientiert.

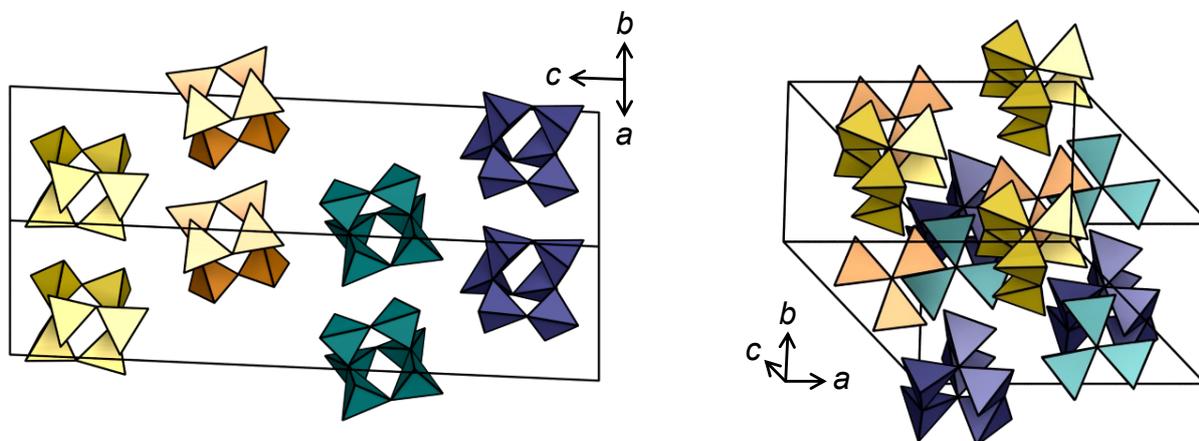


Abb. 69: Kristallstruktur von S₆N₂O₁₅. Die [NSO₃]-Tetraeder einzelner Moleküle sind zur besseren Übersicht in unterschiedlichen Farben dargestellt.

4.9.3 Quantenmechanische Betrachtung und Spektroskopie

S₆N₂O₁₅ wurde im festen Aggregatzustand unter Argonschutzgasatmosphäre infrarotspektroskopisch untersucht. Die gemessenen Transmissionsbanden lassen sich zwischen 370 und 1550 cm⁻¹ in vier wesentliche Bereiche aufteilen (**Abb. 70**). Mithilfe von quantenmechanischen Berechnungen auf DFT-Niveau mit dem cc-pVTZ-Basissatz für alle Elemente wurden nach einer Strukturoptimierung (**Tab. 40**, Seite 133) die Schwingungsfrequenzen im S₆N₂O₁₅-Molekül bestimmt. Diese sind in einem tabellarischen Vergleich im Anhang dieser Arbeit aufgelistet (**Tab. 41**, ab Seite 134). Im Bereich von 1478 bis 1512 cm⁻¹ treten asymmetrische Streckschwingungen zwischen den Schwefelatomen und terminalen Sauerstoffatomen (O_t) auf (Bereich 1 in **Abb. 70**). Deren Pendant, die symmetrischen S–O_t-Streckschwingungen, treten mit dem zweitstärksten Signal bei 1232 cm⁻¹ auf (Bereich 1 in **Abb. 70**).

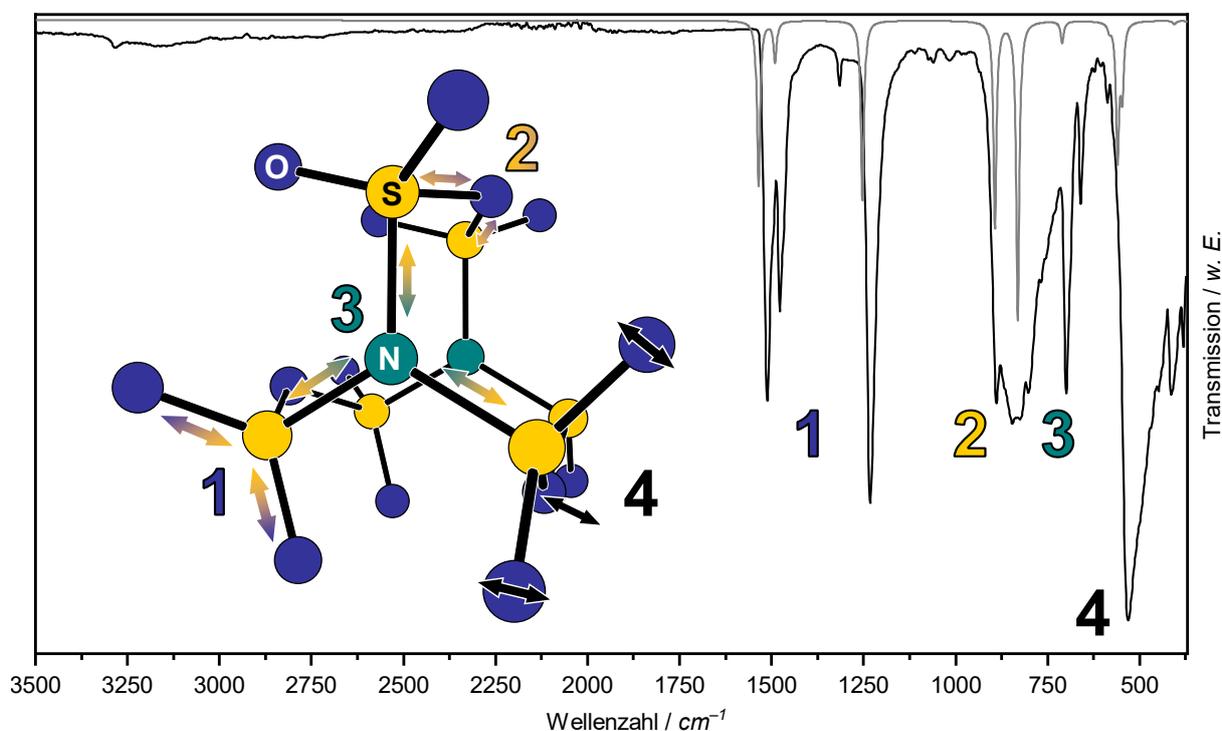


Abb. 70: Experimentell bestimmte IR-Schwingungsbanden der Verbindung **19** in *Schwarz* (—) und auf DFT-Niveau berechnete Schwingungsbanden in *Grau* (—). Die in den Bereichen **1–4** gezeigten Signale entsprechen überwiegend oder vollständig Schwingungen der ebenfalls in der Abbildung markierten Bindungen.

Es folgen ebenfalls starke Signale bei 699 cm⁻¹, die symmetrischen Streckschwingungen der S–O_{br}–S-Bindungen entsprechen (Bereich 2 in **Abb. 70**). Dicht daneben liegen mit einem breiten Signal um 661 cm⁻¹, unter anderem detektierte symmetrische Streckschwingungen zwischen den Stickstoff- und Schwefelatomen (Bereich 3 in **Abb. 70**, Seite 95). Im niederfrequenten Bereich von 382–587 cm⁻¹ des Infrarotspektrums befinden sich erwartungsgemäß

Deformationsschwingungen. Dem hier stärksten experimentell bestimmten Signal von 531 cm⁻¹ liegen die Schwingungen der terminalen und der schwefelverbrückenden Sauerstoffatome zu ihren gebundenen Schwefelatomen zugrunde (Bereich 4 in **Abb. 70**, Seite 95). Ebenso nennenswert sind Deformationsschwingungen bei 448 und 414 cm⁻¹ der Stickstoffatome aus der trigonal planaren Ebene ihrer umgebenden Schwefelatome. Zuletzt genannte Signale sind symmetrischen und asymmetrischen Schwingungen der beiden Stickstoffatome entlang der N1...N2-Achse zuzuordnen.

4.9.4 Diskussion

Die Darstellung des hier vorgestellten Anhydrids der Nitrido-tris(schwefelsäure) S₆N₂O₁₅ aus Hexachlorotriphosphazen P₃N₃Cl₆ gelingt nach Optimierung der Synthese- und Kristallisationsbedingungen in nahezu quantitativen Ausbeuten. Dieser Reaktion liegt ein schwer nachvollziehbarer Reaktionsmechanismus zugrunde. Hinweise finden sich in der Literatur im kommerziellen Umgang mit Schwefeltrioxid. Dort beschrieben hemmt der Zusatz von POCl₃ oder SO₂Cl₂ die Polymerisation des SO₃ und so bleibt die Kristallisation betreffender α - und β -Modifikationen aus.^[6, 9, 32] Diese Stabilisation des hier gleichermaßen als Reaktionspartner und Solvens eingesetzten γ -SO₃ ermöglicht es, das Produkt aus der flüssigen SO₃-Phase zu kristallisieren. Demnach erscheint die Bildung zuvor beschriebener phosphor- und chlorhaltiger Verbindungen durchaus plausibel. Das in der Literatur postulierte Addukt, P₃N₃Cl₆ · 3 SO₃, konnte auf dem in dieser Arbeit vorgestellten Syntheseweg nicht isoliert werden.^[55] Allerdings liegen diesen Überlegungen weitreichende Untersuchungen zum Reaktionsverhalten von SO₃ mit stickstoffhaltigen Verbindungen zugrunde. Diesen entsprechend vermag SO₃ als Lewis-Säure an nukleophile Reagenzien wie Pyridin^[54, 56] oder 1,4-Dioxan^[69] zu koordinieren.

Die Kristallstruktur der freien Säure N(SO₃H)₃ ist bislang nicht bekannt. Gleichwohl wurde das Kaliumsalz des Nitrido-tris(sulfonat)-Dihydrats K₃[N(SO₃)₃] · 2 H₂O (**I** in **Abb. 71**, Seite 97) strukturell charakterisiert.^[157] Dort gefundene N–S-Bindungslängen sind im Durchschnitt mit jenen in S₆N₂O₁₅ gleichwertig ($\bar{d}_{\text{N-S}} = 171$ pm). Für die zwei und einfach sulfonierten Stickstoffverbindungen K₃[N(SO₃)₂] · H₂O (**II**),^[158, 159] K[NH(SO₃)₂] (**III**)^[159-162] und K[NH₂(SO₃)] (**IV**)^[163] wurden ebenfalls und sogar teils mehrfach Strukturmodelle auf Grundlage von Röntgen- als auch Neutronenbeugungsexperimenten erstellt. Diesbezüglich diskutiert wurden unter anderem die unterschiedlichen N–S-Abstände, die mit dem Modell kovalenter N–S-Einfachbindungen nach Pauling^[164] (174 pm) nicht vereinbar sind. Als Begründung hierfür werden π -Wechselwirkungen der freien Valenzelektronen des Stickstoffs

mit einem partiellen Übertrag der Elektronendichte aus dem p-Orbital des Stickstoffatoms in die freien 3d-Orbitale der Schwefelatome genannt.^[158] Damit übereinstimmend liegen in den genannten Kristallstrukturen je nach Verfügbarkeit freier Orbitale kürzere und längere N–S-Bindungen vor. Besonders deutlich wird dies zwischen $[\text{N}(\text{SO}_3)_2]^{3-}$ (**II**) und $[\text{NH}(\text{SO}_3)_2]^{2-}$ (**III**), bei denen sich die unterschiedliche Anzahl besetzter p-Orbitale direkt in den gefundenen Bindungslängen widerspiegelt (**Abb. 71**, Seite 97).

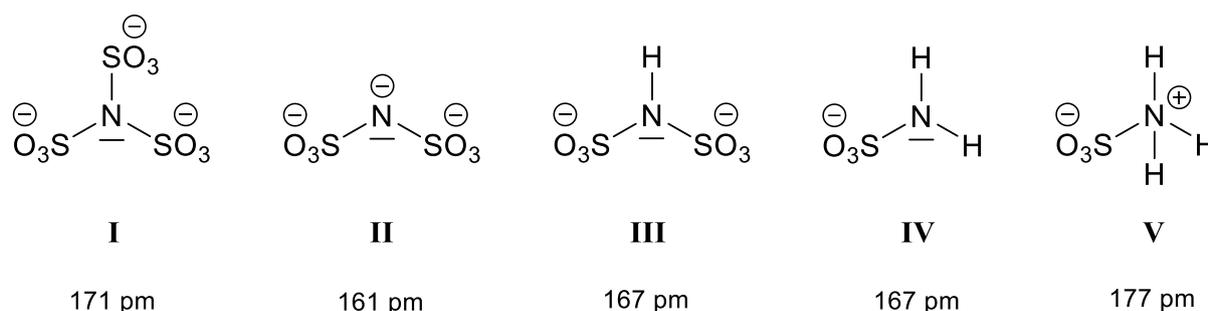


Abb. 71: Durchschnittliche N–S-Bindungslängen in den jeweiligen Kristallstrukturen der aufgeführten Verbindungen **I–V**.^[157-163]

Einhergehend mit der trigonal planaren Koordination der Stickstoffatome in der hier vorgestellten Verbindung **19** und in der Kristallstruktur von **I** (**Abb. 71**) kann von einer sp^2 -Hybridisierung der Stickstofforbitale ausgegangen werden. Die im Anhang (**Abb. 74**, Seite 133) gezeigten HOMO-51 und -52 Orbitale geben einen Eindruck der delokalisierten Elektronendichte des freien Valenzelektronenpaares. Jedoch kann hier kein direkter Bezug zu den berechneten Orbitalen nachgewiesen werden.

Zuletzt darf der Einfluss sterischer Effekte der an das Stickstoffatom gebundenen Gruppen nicht vernachlässigt werden. Deutlich wird dies beispielsweise in der Kristallstruktur von Tris(thiophenyl)amin $\text{N}(\text{SC}_6\text{H}_5)_3$ in der die N–S-Bindungslängen von 170,2(2) bis 173,3(2) pm merklich variieren.^[165] Allgemein sollte die Diskussion der Bindungslängen nicht auf einzelne Effekte reduziert werden, was am Beispiel von Tris(pentafluoridosulfanyl)amine $\text{N}(\text{SF}_5)_3$ deutlich wird. Trotz trigonal planarer $[\text{NS}_3]$ -Koordination wurden hier rekordverdächtige N–S-Bindungslängen von 182,7(3) pm bestimmt.^[166] Dies übertrifft sogar die eindeutig kovalente N–S-Einfachbindung (keine verfügbaren p-Orbitale) der zwitterionischen Amidosulfonsäure (**V** in **Abb. 71**) von 177,2(1) pm.^[167]

Eine Übersicht charakterisierter Kristallstrukturen von ausschließlich S/N/O-enthaltenden molekularen Verbindungen zeigt, dass das hier isolierte Anhydrid **19** nach seiner Summenformel gegenüber den anderen Verbindungen den bislang größten Sauerstoff- und geringsten Stickstoffanteil enthält (**Abb. 72**, Seite 98).

Neben diesen Kristallstrukturen finden sich in der Literatur vermehrt weitere Hinweise zu SO₃-Addukten, die aus Reaktionen mit stickstoffhaltigen Lewis-Basen erhalten werden können. Beispielsweise werden Addukte der allgemeinen Form S₄N₄ · x SO₃ (x = 1–4) beschrieben, von denen nur eines (x = 1) strukturell charakterisiert werden konnte.^[168]

Die Literaturübersicht führt zur Erkenntnis, dass der Bildung neuartiger S/N/O-Verbindungen durch die Wahl geeigneter Edukte sowie Syntheseparameter aus chemischer Sicht kaum Grenzen gesetzt sind. Durchaus naheliegend wäre die Substitution schwefelverbrückender Sauerstoffatome mit Stickstoff, welche beispielsweise im cyclischen (S₃N₃O₆)³⁻-Anion trotz eingeführter Ladung zu isolierbaren Einkristallen führt.^[169] Der dieser Verbindung zugrunde liegende Syntheseweg durch Sublimation von Sulfamid bei 180 °C unterscheidet sich grundlegend von der hier vorgestellten Synthese von S₆N₂O₁₅ aus flüssigem SO₃. Die hier verwendete Ausgangsverbindung P₃N₃Cl₆ hat in diesem Bereich bislang nur wenig Beachtung gefunden. Damit ergibt sich mit dem hier gefundenen Zugang eine interessante Folgechemie.

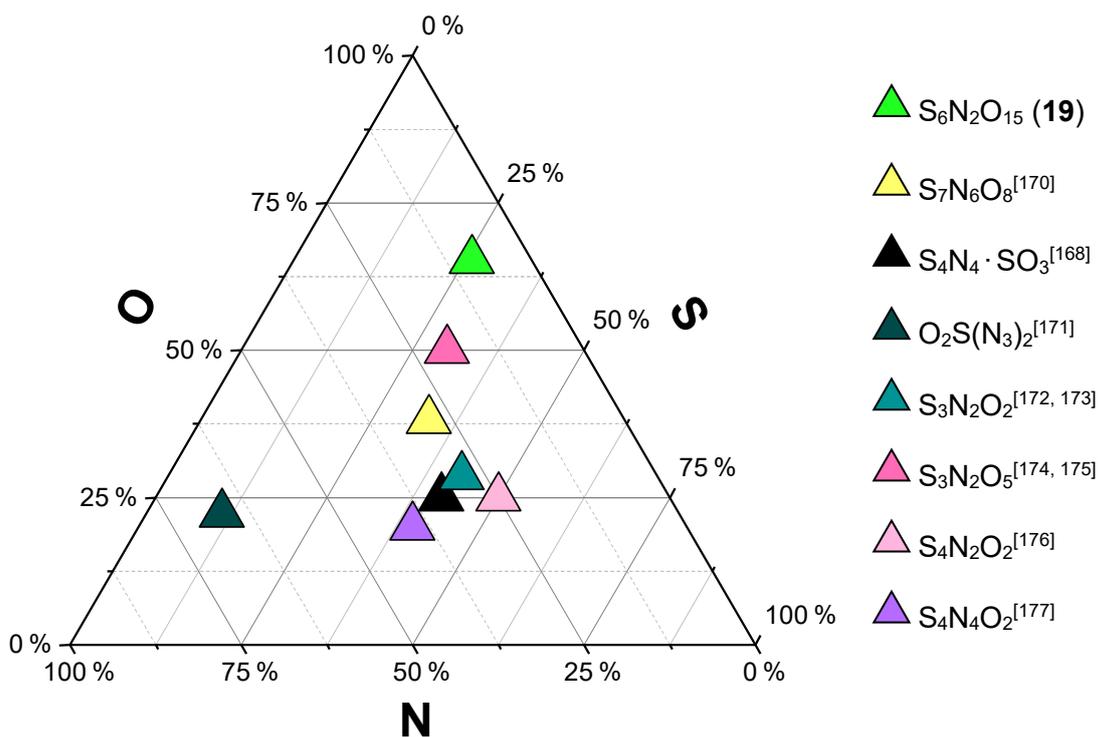


Abb. 72: Ternäre Auftragung charakterisierter Kristallstrukturen molekularer N/S/O-Verbindungen entsprechend ihres molaren Anteils des jeweiligen Elements.^[168, 170-177]

5 Zusammenfassung und Ausblick

Die im Kern dieser Arbeit charakterisierten Kristallstrukturen sind das Ergebnis systematischer Untersuchungen zum Reaktions- und Polymerisationsverhalten von Schwefeltrioxid. Dank der präparativen Weiterentwicklung der Syntheseapparatur zur Generierung und quantitativen Umsetzung von SO_3 unter inerten Bedingungen gelang es, die mitunter enorm hygroskopischen und hochreaktiven Reaktionsprodukte zu isolieren.

Zudem gewährt diese Arbeit zum ersten Mal einen optischen Einblick in das empfindliche und komplexe Reaktionssystem der Schwefelsäureanhydride. Die ansonsten in diesem Bereich explorativ erhaltenen Kristallisationsbedingungen im Reaktionsofen können somit unmittelbar aus Lichtbildaufnahmen erschlossen werden. Dieses Vorgehen rentierte sich bereits durch den Fund einer zweiten Palladiumdisulfatspezies, $[\text{Pd}_3(\text{S}_2\text{O}_7)_3]$. Anders als die bereits bekannte blaue Verbindung bildet sich diese in einem niedrigeren Temperaturbereich aus denselben Edukten. Die auf diese Weise erhaltenen Erkenntnisse verhalfen zu qualitativ hochwertigen Einkristallen, die für die erfolgreiche Einkristallstrukturanalyse unabdingbar sind.

Ergänzend zu den jüngst charakterisierten Hexasulfat-Anionen der Ammonium- und Rubidiumspezies konnten aus den angestellten Untersuchungen vier weitere Verbindungen sowohl mit mono- als auch bivalenten Kationen isoliert werden. Entsprechend der Cäsium- und Kaliumsalze wird das bereits diskutierte Bindungsverhalten endständiger SO_3 -Gruppen auf Grundlage ihres Lewis-Säure-Base-Verhaltens als Addukt einer Pentasulfatkette bekräftigt. Das vorgestellte Hexasulfat mit Tetraiod-Dikation sowie das zweite Polymorph der Ammoniumverbindung, $(\text{NH}_4)_2(\text{S}_6\text{O}_{19})$, besitzen vergleichsweise kurze S–O_{br}-Abstände (179 pm). Dies ist ein möglicher Hinweis darauf, dass mithilfe stabilisierender Gegenkationen noch längere Polysulfatketten gebildet werden können.

In den in dieser Arbeit vorgestellten Strukturen weisen insgesamt fünf Verbindungen nahezu ungebundene SO_3 -Moleküle auf. Diese wechselwirken innerhalb der jeweiligen Kristallstruktur nicht mehr im Sinne eines Lewis-Säure-Addukts mit ihrer Umgebung. Die in diesen Beispielen fehlende Auslenkung des SO_3 -Schwefelatoms aus der trigonal planaren Ebene seiner umgebenden Sauerstoffatome korreliert mit dem S···O-Abstand des Schwefelatoms zu benachbarten Sauerstoffatomen. Zu dieser Erkenntnis tragen die Ergebnisse dieser Arbeit insofern bei, als dass erstmals Strukturdaten mit eindeutigen SO_3 -Atomlagen beschrieben werden. Zusammenfassend gibt **Abb. 73** (Seite 100) diese Wechselwirkung wieder. Hierfür wurden die Lewis-Säure-Base-Abstände zwischen SO_3 -Schwefel- und nächstliegenden Sauerstoffatomen gegen den Grad der Auslenkung des Schwefelatoms aus der trigonal planaren

Ebene seiner umgebenden Sauerstoffatome ($CShM_{TP-3}$) aufgetragen. Aus den in dieser Arbeit experimentell ermittelten Strukturdaten gelingt es, eindeutige Atomlagen der ansonsten oft fehlgeordneten SO_3 -Einheiten zu bestimmen. Schlussfolgernd sind ab $O \cdots SO_3$ -Abständen von 250 pm keine Lewis-Säure-Base-Wechselwirkungen mehr zu erkennen. Die Stabilisierung des SO_3 -Moleküls findet wie bereits beschrieben nur noch über Van-der-Waals-Wechselwirkungen statt.

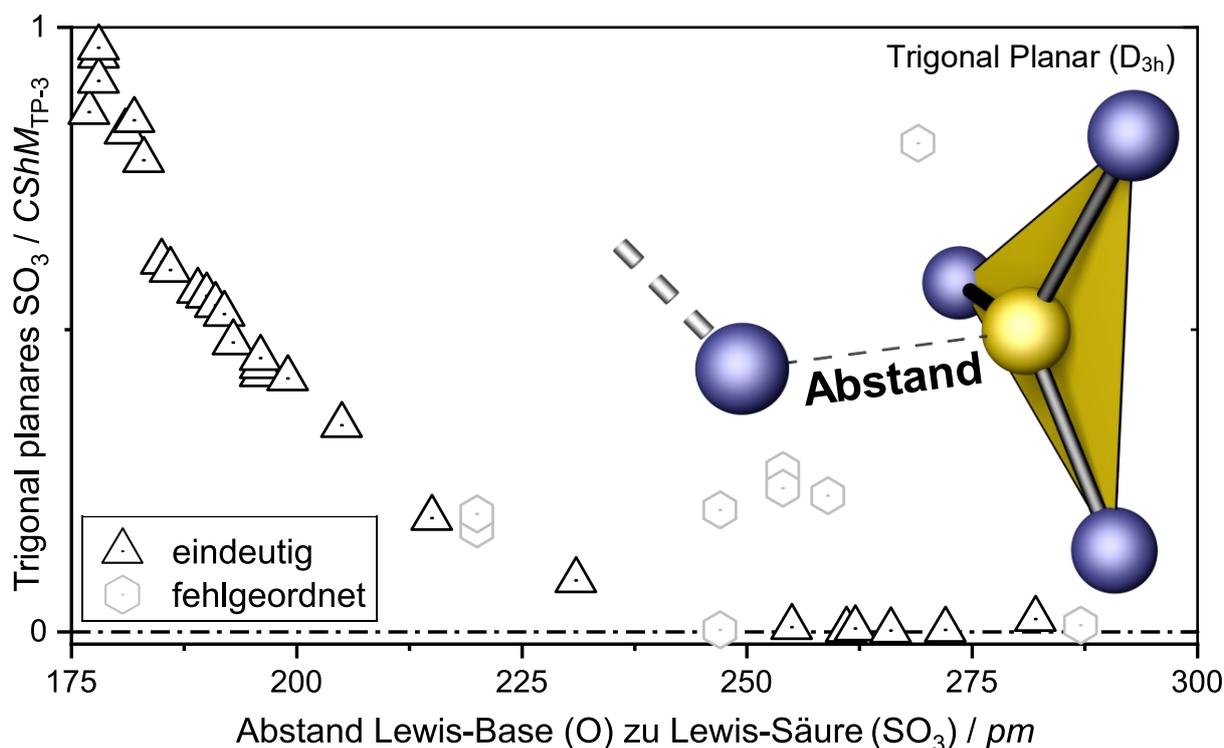


Abb. 73: Auftragung der Abstände zwischen SO_3 -Schwefelatom und nächstliegendem Sauerstoffatom (Lewis-Säure-Base-Abstand) in Abhängigkeit zur Auslenkung des Schwefelatoms aus der trigonal planaren Ebene seiner umgebenden Sauerstoffatome.

Die Strukturklasse der Tris(disulfato)metallate konnte ebenfalls ergänzt werden, indem erstmals die Platinmetalle Osmium und Iridium als Metallzentren komplexer Anionen auftreten. Die tetravalente Oxidationsstufe der Metalle bleibt teils nur durch Beigabe des zusätzlichen Oxidationsmittels XeF_2 erhalten. Dessen erfolgreicher Einsatz gelingt wiederum nur dank der weiterentwickelten Präparationsmethoden unter Ausschluss katalysierender protischer Spezies. Andernfalls katalysiert der entstehende Fluorwasserstoff die Bildung silicathaltiger Nebenprodukte aus dem SiO_2 der Glasampullen.

Die Bemühungen, weitere komplexgebundene Disulfate zu erhalten, führt unter Verwendung von Kaliumperhenat unter Abwandlung des bislang bekannten Strukturmotivs zum komplexen Anion $[ReO_2(S_2O_7)_2]^-$. Im Kontext vergleichbarer Rheniumoxidverbindungen vervollständigt

das hier vorgestellte Strukturmodell bislang bekannte Sulfat- und Disulfatderivate. Im Gegensatz zu diesen liegt es ausschließlich in anorganischer und monomerer Form vor.

Als fehlendes Bindeglied wurden erstmals die Strukturen der komplexgebundenen Trisulfate $\text{Na}_2[\text{Pd}(\text{S}_3\text{O}_{10})_2]$ und $\text{K}[\text{Au}(\text{S}_3\text{O}_{10})_2]$ charakterisiert. Interessanterweise gelingt dies aus bereits untersuchten Reaktionssystemen, was wiederum die Notwendigkeit systematischer Untersuchungen unterstützt.

Die Komplexität des Mediums SO_3 wird auch durch die zwei vorgestellten uranhaltigen Verbindungen, $(\text{I}_4)\text{U}_2(\text{S}_2\text{O}_7)_4(\text{S}_3\text{O}_{10}) \cdot 3,5 \text{SO}_3$ und $(\text{I}_4)\text{U}_2(\text{S}_2\text{O}_7)_3(\text{S}_3\text{O}_{10})_2 \cdot 3 \text{SO}_3$, deutlich. Die unterschiedlichen Verhältnisse von Di- zu Trisulfat-Anionen in den jeweiligen Verbindungen geben die Empfindlichkeit der Kristallisationsbedingungen wieder. Es gelingt außerdem erstmals Polysulfat-Anionen in Anwesenheit von Uran zu stabilisieren. Interessanterweise wird dabei keine Oxidation zu dem bevorzugten Uranylkation im vermeintlich stark oxidierenden Medium SO_3 beobachtet. Zudem finden sich in den internationalen Strukturdatenbanken der ICSD und CSD bislang keine vergleichbaren Beispiele mit $(\text{I}_4)^{2+}$ -Kationen in oxidischer Umgebung.

Neben den Untersuchungen des Polymerisations-, des Addukt- und des Oxidationsverhaltens von SO_3 gelingt die Darstellung und Charakterisierung des Anhydrids der ansonsten bislang unbekanntes Nitrido-tris(schwefelsäure). Die gute Reproduzierbarkeit dieser Verbindung ermöglicht den Zugang zu einer vielversprechenden Folgechemie stickstoffbasierter Sulfatderivate.

Perspektivisch tragen die erhaltenen Strukturdaten zum besseren Verständnis der SO_3 -Chemie bei. Mithilfe zukünftiger spektroskopischer Untersuchungen des flüssigen Reaktionsmediums, können Hinweise zu Zwischenprodukten während und nach der Synthese erhalten werden. Die hohe Reaktivität und der präparative Aufwand im Umgang mit Schwefeltrioxid mögen eine Hemmschwelle für die Untersuchung in mitunter kostspieligen Analyseapparaturen darstellen. Verbesserte Synthesebedingungen verschaffen einerseits einen leichteren Zugang in dieses Gebiet und erweitern gleichzeitig die Grenzen umsetzbarer Analysemethoden. Auf diese Weise kann es zu einem besseren Verständnis des vorliegenden Reaktionssystems kommen.

Der sich während der Solvothermalsynthesen einstellende autogene Druck beeinflusst bestehende Polymerisationsgleichgewichte. Mit dem Ziel längere Polysulfatketten zu isolieren, könnte dieser in speziellen Hochdruckaufbauten erhöht werden. Vielversprechend wäre beispielsweise der Zugang zu einer Multi-Anvil-Pressen mit Walker-Modul, in dem ein Druck von bis zu 25 GPa erreicht werden kann. Als Alternative hierzu sind Diamantstempelzellen zu

nennen. Diese können der hohen Reaktivität des eingesetzten SO_3 -Mediums womöglich besser widerstehen und gleichzeitig noch extremere Bedingungen erreichen.

Die vorgestellten Strukturmodelle komplexgebundener Polysulfate können durch die Wahl geeigneter Ausgangsverbindungen auf weitere Elemente des Periodensystems übertragen werden. Dabei sollte die Stabilisierung ungewöhnlicher und hoher Oxidationsstufen im Mittelpunkt stehen.

Außerdem sollten quantenmechanische Berechnungen der untersuchten Systeme vermehrt zu Hilfe genommen werden. Dabei steigt der Rechenaufwand von Festkörperstrukturen im Zusammenhang mit ihrer Komplexität enorm. Experimentelle Hinweise sind daher richtungsweisend und bieten gleichzeitig die Möglichkeit, theoretische Ergebnisse zu verifizieren. Die in diesem Bereich bereits angestellten Berechnungen beziehen den Einfluss des SO_3 -Solvens unter Berücksichtigung seiner Dielektrizitätskonstante mit ein. Bislang stark vernachlässigt wurde der Einfluss der jeweiligen Kationen im Festkörper. Bezogen auf die bisherigen Erkenntnisse können diese einen wesentlichen Beitrag zur Stabilität leisten.

6 Experimenteller Teil

6.1 Einkristalldiffraktometrie

Die Strukturaufklärung der in dieser Arbeit vorgestellten Verbindungen fand ausschließlich mittels Einkristalldiffraktometrie statt. Entsprechende Röntgenbeugungsexperimente wurden aufgrund ihrer Verfügbarkeit an unterschiedlichen Geräten und Standorten durchgeführt. Demnach treten Unterschiede zwischen der verwendeten monochromatischen Röntgenstrahlung sowie den genutzten Softwarepaketen zur Messung, Integration und Absorptionskorrektur auf.

Alle untersuchten Verbindungen neigen unter Einfluss von (Luft-)Feuchtigkeit zur Hydrolyse. Zusätzlich zeigte sich in vielen Fällen außerhalb der SO₃-Atmosphäre der verschlossenen Glasampullen bei Raumtemperatur ein gewisses Alterungs- und Zersetzungsverhalten der kristallinen Phase. Dadurch verloren die Proben innerhalb weniger Minuten deutlich an Messqualität. Aus diesen Gründen wurden die kristallinen Phasen möglichst zügig unter Inertöl präpariert. Die Auswahl geeigneter Einkristalle fand unter einem Lichtmikroskop (Stemi 508, CARL ZEISS MICROSCOPY GMBH, Jena, Deutschland) entsprechend ihres Auslöschverhaltens mithilfe polarisierten Lichts und Polfilter statt. Jeweils ein Einkristall wurde auf einem MicroMount™ (MiTEGEN, New York, USA) adäquater Größe (10–200 µm) präpariert. Dieser wurde unmittelbar danach im inerten Stickstoffstrom des jeweiligen Geräteaufbaus auf Temperaturen zwischen 100 und 150 K gekühlt. Die Spezifikationen der unterschiedlichen Messaufbauten werden in folgender Tabelle (**Tab. 16**, Seite 104) aufgeführt.

Neben den kommerziell erhältlichen Messaufbauten der Hersteller BRUKER und STOE konnten insgesamt drei Proben am Deutschen Elektronen-Synchrotron (DESY) in Hamburg (Petra III, P24, EH1) analysiert und strukturell aufgeklärt werden. Im Vergleich zur Strahlung aus Molybdän-basierten Röntgenquellen besitzt die dort verwendete Synchrotronstrahlung eine deutlich höhere Intensität. Somit fallen Absorptionseffekte an den gemessenen Einkristallen vernachlässigbar gering aus. Die am DESY erhaltenen Beugungsbilder im .cbf-Dateiformat wurden mithilfe eines modifizierten Python-Algorithmus^[178] in das .sfrm-Dateiformat konvertiert. Durch diesen Schritt ließen sich die dort erhaltenen Messdaten mit dem APEX 3 Softwarepaket der Firma BRUKER analysieren und reduzieren.

Die reduzierten Datensätze wurden mithilfe von ShelXS^[179, 180] oder ShelXT^[181] gelöst und anschließend mit ShelXL^[182] verfeinert. Als graphische Nutzeroberfläche wurde hierfür das Programm Olex2 genutzt.^[183] Der Großteil aller kristallographischen Abbildungen in dieser Arbeit wurde mit Diamond 4^[184] und in einzelnen Ausnahmen mit Olex2 erstellt.

Tab. 16: Gerätespezifikationen und genutzte Software zur Einkristallröntgendiffraktometrie.

<i>Geräteaufbau (Standort)</i>	STOE IPDS 2T (Köln)	BRUKER APEX-II CCD (Oldenburg)	BRUKER D8 Venture (Gießen)	HUBER Vier-Kreis- Kappa-Diffraktometer (Deutsches Elektronen-Synchrotron DESY, P24 Beamline, EH1, Hamburg)
<i>Strahlenquelle</i>	geschlossene Röntgenröhre mit 12 × 0,4 mm Feinfokus		Mikrofokus- Röntgenquelle I μ S	U29 PETRA III Undulator (2 Meter)
<i>Monochromator</i>	Graphit			Doppelkristall-Monochromator (Si111 und Si311)
<i>Monochromatische Strahlung</i>	Mo-K α -Strahlung (71,073 pm)			Synchrotronstrahlung (56,076 pm oder 47,686 pm)
<i>Detektor</i>	Bildplatte (340 mm)	Apex II CCD	Photon 100 CMOS	PILATUS 1M CdTe, (DECTRIS, Baden-Daettwil, Schweiz)
<i>Datenaufnahme</i>	X-Area, STOE & CIE ^[185]	BRUKER APEX 2	BRUKER APEX 3	Kappa
<i>Bestimmung der Einheitszelle und des Kristallsystems</i>	X-Area, STOE & CIE ^[185]	BRUKER SAINT ^[186]		XDS ^[187] oder BRUKER SAINT (2019.1) ^[186]
<i>Datenreduktion</i>	X-Red32 1.53, STOE & CIE ^[185]	BRUKER SAINT ^[186]		BRUKER SAINT ^[186]
<i>Absorptions- korrektur</i>	Numerisch (X- Red32 1.53, STOE & CIE ^[185])	Multi-Scan, (SADABS-2014/5, BRUKER, Madison, 2014) ^[188]		Multi-Scan (SADABS-2014/5, BRUKER, Madison, 2014) ^[188]
<i>Strukturlösung</i>	ShelXS ^[179, 180] oder ShelXT ^[181]			
<i>Struktur- verfeinerung</i>	ShelXL ^[182]			

6.2 Verwendete Programme

6.2.1 Datenanalyse

Die in dieser Arbeit referierten Bindungslängen und Atomabstände wurden aus den Datensätzen hinterlegter Kristallstrukturen der ICSD (Stand 2019.2) und CSD (Stand Mai 2019) entnommen. Die Datenverarbeitungsprogramme Microsoft Excel 365 und Origin 2019b ermöglichten es, die exportierten Werte zu formatieren und später (bspw. in Histogrammen) zu visualisieren. In Microsoft Publisher 365 wurden die erstellten Graphen zu Abbildungen einheitlicher Größe zusammengestellt.

6.2.2 Continuous Shape Measures (CS h M)

Mithilfe der Software SHAPE 2.1^[189, 190] wurden die beobachteten Koordinationspolyeder auf den Grad ihrer Verzerrung und damit der Abweichung von idealen Referenzpolygonen oder -

polyedern überprüft. Das Maß der Abweichung (*CShM*) berechnet sich aus folgender Gleichung:

$$CShM_Q(P) = \min \left[\frac{\sum_{i=1}^N |\vec{q}_i - \vec{p}_i|^2}{\sum_{i=1}^N |\vec{q}_i - \vec{q}_0|^2} \right] \cdot 100 \quad (\text{Gl. 3})$$

mit Q = beobachteter Koordinationspolyeder / -polygon; P = Referenzpolyeder / -polygon; \vec{q}_0 = Schwerpunkt von Q ; \vec{q}_i = Vektor aller Atome der ersten Koordinationssphäre; \vec{p}_i = Vektor von P .

Im Rahmen dieser Arbeit ergaben sich aus den beobachteten Koordinationspolyedern (**Tab. 17**) teilweise ideale bis stark verzerrte Polyeder und Polygone. Hierbei entsprechen *CShM*-Werte nahe 0 dem idealen unverzerrten Polyeder oder Polygon. Werte im Bereich von 1 bis 3 entsprechen einer merklichen Verzerrung. Ab Werten größer 3 kann nicht mehr vom jeweiligen Polyeder gemäß seiner mathematischen Definition ausgegangen werden.

Tab. 17: Referenzpolyeder und -polygone der im Rahmen dieser Arbeit beobachteten Koordinationspolymere. Die angegebenen Kürzel stehen im Index des *CShM*-Wertes und geben das jeweilige Referenzpolyeder wieder, an welches das berechnete Verzerrungsmaß angelehnt ist.^[189-193]

Ligandatome / n	Bezeichnung	Kürzel	Symmetrie
3	trigonal-planar	TP-3	D _{3h}
4	quadratisch-planar	SP-4	D _{4h}
	Tetraeder	T-4	T _d
6	Oktaeder	OC-6	O _h
9	Dreifachüberkappedes trigonales Prisma	TCTPR-9	D _{3h}
	Überkappedes quadratisches Antiprisma	CSAPR-9	C _{4v}

6.2.3 Root Mean Square Deviation (RMSD)

Der erhaltene Wert für die RMSD (Wurzel aus der mittleren quadratischen Abweichung) gibt an, wie weit die ausgerichteten Atome zweier Strukturfragmente durchschnittlich voneinander entfernt sind. Dafür benötigt werden lediglich die Distanzen d_i zwischen der Anzahl n ausgerichteten Atomen. Die RMSD ist wie folgt definiert (Gl. 4):

$$\text{RMSD} = \sqrt{1/n \sum_i d_i^2} \quad (\text{Gl. 4})$$

Identische Strukturen liegen bei einem RMSD von 0 pm vor. Gleiche Strukturen liegen zwischen 100–300 pm vor. Ab Werten oberhalb 300 pm liegt höchstens noch eine entfernte Übereinstimmung vor.^[194-196] Der unter anderem in Olex2 integrierte Algorithmus zum

Vergleich von Strukturelementen wurde im Rahmen dieser Arbeit genutzt, um bspw. Polysulfat-Anionen identischer Kettenlänge miteinander zu vergleichen.

6.2.4 Analyse der Ladungsverteilung (CHARDI2015)

Mit der Software CHARDI2015 wurden für die jeweiligen beschriebenen Kristallstrukturen Analysen zur Ladungsverteilung durchgeführt.^[114-119] Die errechneten effektiven Koordinationszahlen sind mitunter Grundlage für die in den einzelnen Kapiteln angegebenen Koordinationspolyeder und -zahlen.

Als theoretische Grundlage dient das von HOPPE verallgemeinerte Konzept der Koordinationszahlen,^[120-123] welches wiederum auf der von Pauling 1929 eingeführten klassischen Theorie der Bindungsstärken beruht.^[197] Das Modell überführt alle Atome einer Kristallstruktur zu dimensionslosen Punktladungen, auf deren Grundlage sich Koordinationspolyeder bestimmen lassen (Madelung-Ansatz).^[198] Im Ergebnis werden für die jeweiligen Ionen einer Kristallstruktur effektive Koordinationszahlen erhalten. Diese geben nicht nur die Anzahl der zu einem Zentralatom koordinierten Atome wieder, sondern berücksichtigen auch deren Gewichtung in Form relativer Abstände.

Für Kationen, deren Ladung nicht eindeutig oder in sinnhafter Weise als Punktladung beschrieben werden kann, wurde im Rahmen dieser Arbeit auf die Angabe ihrer absoluten Koordinationszahl weitgehend verzichtet. Stattdessen wurde die Anzahl benachbarter Atome in einem definierten Ionenradius angegeben. Dies trifft auf die Polyeder der Ammoniumkationen in den Kristallstrukturen der Verbindungen $(\text{NH}_4)_2(\text{S}_6\text{O}_{19})$, $(\text{NH}_4)_2[\text{Ir}(\text{S}_2\text{O}_7)_3]$ und $(\text{NH}_4)_2[\text{Os}(\text{S}_2\text{O}_7)_3]$ oder auf jene mit $(\text{I}_4)^{2+}$ -Kationen $(\text{I}_4)\text{U}_2(\text{S}_2\text{O}_7)_4(\text{S}_3\text{O}_{10}) \cdot 3,5 \text{SO}_3$, $(\text{I}_4)\text{U}_2(\text{S}_2\text{O}_7)_3(\text{S}_3\text{O}_{10})_2 \cdot 3 \text{SO}_3$ und $(\text{I}_4)(\text{S}_6\text{O}_{19})$ zu.

6.2.5 Sonstige Software

Die während laufender Kristallisationsprogramme erhaltenen Einblicke wurden über eine digitale Mikroskopkamera (Dino-Lite EDGE 5MP, AM7915MZTL) und der Opensource Kamerasoftware iSpy^[199] realisiert. Die in den Einzelbildern eingebrannten Ofentemperaturen wurden über die Software der Eurotherm Temperatursteuerungseinheiten digital ausgelesen. Durch ein Visual Basic Skript in Microsoft Excel 365 konnten diese Werte der zuvor genannten

Kamerasoftware zugänglich gemacht werden. Aus den Einzelbildern wurden im Nachhinein Zeitrafferaufnahmen unter Verwendung der Opensource Software ffmpeg erstellt.^[200]

6.2.6 Quantenmechanische Berechnungen (DFT und MP2)

6.2.6.1 Gaussian 09

Die in dieser Arbeit vorgestellten Ergebnisse quantenmechanischer Berechnungen auf Basis der Dichtefunktionaltheorie (DFT)^[201] sowie der Møller-Plesset-Störungstheorie (MP2)^[202] wurden zum größten Teil in Kooperation mit dem Arbeitskreis Prof. Thorsten Klüner (Universität Oldenburg) und seinen Mitarbeitern Gabriele Tomaschun^[153] und Luca Gerhards^[141] erarbeitet. Das dafür genutzte Softwarepaket Gaussian 09^[203] ermöglicht es, sowohl DFT- als auch *ab initio* Berechnungen durchzuführen. In diesem Zusammenhang wurden zunächst die Geometrien bekannter Strukturelemente auf DFT-Niveau mit dem B3LYP- oder PBE0-Funktional^[201, 204, 205] optimiert und anschließend anhand der vergleichsweise rechenintensiven MP2-Methode validiert. Auf diese Weise erhaltene Ergebnisse können mit denen experimentell bestimmter Kristallstrukturen verglichen werden. Unter den benutzten Basissätzen führen cc-pVTZ^[206, 207] für Stickstoff-, Sauerstoff- und Schwefelatome sowie cc-pVTZ-PP^[208] für die Palladium-, Gold-, Platin-, Iridium-, Ruthenium-, Rhodium- und Osmiumatome zu experimentnahen Ergebnissen.

Neben der grundlegenden Geometrieoptimierung wurden IR- und Raman-Schwingungsmoden berechnet. Diese ergeben im Vergleich nützliche Hinweise für die Zuordnung experimentell bestimmter Schwingungsspektren.

6.2.6.2 TmoleX 18

Aus den zuvor angeführten Erkenntnissen konnten mithilfe des Softwarepakets TmoleX 18^[209] weitere quantenmechanische Berechnungen auf dem CHEOPS-Server durchgeführt werden. Dabei wurden die bekannten Methoden erneut auf Grundlage experimentell bestimmter Kristallstrukturen erfolgreich validiert.

6.3 Spektroskopie

6.3.1 IR

IR-Spektroskopische Daten wurden mit einem BRUKER-Alpha-Platinum-Spektrometer unter Verwendung der ATR-Methode (abgeschwächte Totalreflexion) im Transmissionsmodus unter Inertgas (Argon) gesammelt. Dabei wurden die Spektren in der Bulk-Phase im Bereich von 4000–500 cm^{-1} gemessen. Die erhaltenen Daten wurden mithilfe der Software OPUS 6.5^[210] unter Berücksichtigung des atmosphärischen Einflusses korrigiert.

6.3.2 Raman

Die ausschließlich stark hygroskopischen Proben wurden unter Inertgas (Argon) auf einen Objektträger in Perfluorpolyether (PFPE; Fomblin[®] Y) überführt. Anschließend konnten die Raman-Spektren mit einem SENTERRA-Raman-Mikroskop der Firma BRUKER gemessen werden. Für die Probenanregung wurde ein Nd:YAG-Laser ($\lambda = 532 \text{ nm}$) mit einer Laserleistung von 2 mW verwendet. Es wurde eine 20-fache Vergrößerung und eine spektrale Auflösung von 9–12 cm^{-1} gewählt. Im Allgemeinen wurden 10 Co-Additionen und 20 Sekunden Integrationszeit angewandt. Die erhaltenen Spektren wurden mit der Software OPUS 7.5^[211] bearbeitet.

6.4 Verwendete Chemikalien

Tab. 18: Ausgangssubstanzen der in dieser Arbeit dargestellten Verbindungen. Sofern nicht anders angegeben befinden sich alle Bezugsquellen in Deutschland.

Substanz	Formel	Reinheit / Konzentration	Bezugsquelle
Ammoniumhexachloridoiridat(IV)	$(\text{NH}_4)_2[\text{IrCl}_6]$	99,99 %	SIGMA-ALDRICH, Steinheim
Ammoniumhexachloridoosmat(IV)	$(\text{NH}_4)_2[\text{OsCl}_6]$	99,99 %	ABCR, Karlsruhe
Ammoniumsulfat	$(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$	> 99,5 %	CARL ROTH, Karlsruhe
Caesiumsulfat	Cs_2SO_4	> 98 %	SIGMA-ALDRICH, Steinheim
Hexachlorotriphosphazen	$\text{Cl}_6\text{N}_3\text{P}_3$	99,95 %	SIGMA-ALDRICH, Steinheim
Hexahydroxyplatin(IV)säure	$\text{H}_2[\text{Pt}(\text{OH})_6]$	99,9 %	SIGMA-ALDRICH, Steinheim
Iod	I_2	> 99,8 %	RIEDEL-DE HAËN (Seelze)
Kaliumcarbonat	K_2CO_3	> 99,7 %	FISHER Chemicals, Schwerte
Kaliumhexachloridoiridat(IV)	$\text{K}_2[\text{IrCl}_6]$	99,99 %	MERCK, Darmstadt
Kaliumhexachloridoosmat(IV)	$\text{K}_2[\text{OsCl}_6]$	> 39 % Os	FISHER Chemicals, Schwerte
Kaliumperhenat(VII)	$\text{K}[\text{ReO}_4]$	99,98 %	SIGMA-ALDRICH, Steinheim
Kaliumtetrannitrataurat(III)	$\text{K}[\text{Au}(\text{NO}_3)_4]$		Synthetisiert nach Vorschrift ^[212]
Natriumhexachloridoosmat(IV)	$\text{Na}_2[\text{OsCl}_6]$	> 38,7 %	Alfa Aesar, Karlsruhe
Natriumhexachloridoplatinat(IV)	$\text{Na}_2[\text{PdCl}_6]$	> 99,9 %	SIGMA-ALDRICH, Steinheim
Palladium (Pulver)	Pd	99,9 %	HERAEUS, Hanau
Phosphorpentoxid	P_2O_5	> 99 %	CARL ROTH, Karlsruhe
rauchende Schwefelsäure (Oleum)	$\text{H}_2\text{SO}_4 \cdot x\text{SO}_3$	65 % SO_3	MERCK, Darmstadt
Rubidiumsulfat	Rb_2SO_4	> 98 %	SIGMA-ALDRICH, Steinheim
Uran(III)-Iodid	UI_3	> 98 %	Arbeitskreisvorschrift ^[213]
Xenon(II)-fluorid	XeF_2	99,5 %	ABCR, Karlsruhe

7 Anhang: Experimentelle Daten der diskutierten Verbindungen

7.1 [Pd₃(S₂O₇)₃]

7.1.1 Kristallographische Daten

Tab. 19: Kristallographische Daten von [Pd₃(S₂O₇)₃].

Summenformel	Pd ₃ S ₆ O ₂₁
Molare Masse	847,56 g · mol ⁻¹
Kristallgröße	0,195 × 0,1 × 0,094 mm ³
Kristallsystem	monoklin
Raumgruppe	<i>P2₁/n</i>
Gitterparameter	<i>a</i> = 925,33(3) pm
	<i>b</i> = 1360,08(4) pm
	<i>c</i> = 1378,46(4) pm
	<i>β</i> = 103,293(2)°
	<i>V</i> = 1,68834(9) nm ³
	<i>Z</i> = 4
Messgerät	Bruker D8 Venture
Strahlung	Mo-K _α , (Graphit-Monochromator), λ = 71,073 pm
Messtemperatur	100,0(2) K
Messbereich	4,834° < 2θ < 59,992°
Indexbereich	-12 ≤ <i>h</i> ≤ 13, -19 ≤ <i>k</i> ≤ 19, -19 ≤ <i>l</i> ≤ 19
Datenkorrektur	Polarisations- und Lorentzfaktoren ^[214]
Absorptionskorrektur	multi-scan ^[214]
Absorptionskoeffizient μ	4,017 mm ⁻¹
Gemessene Reflexe	43176
Symmetrieunabhängige Reflexe	4918
<i>R</i> _{int} ; <i>R</i> _σ	0,0343; 0,0172
Strukturbestimmung	ShelXT, ^[181] ShelXL ^[182]
Streufaktoren	International Tables Vol. C ^[215]
Goodness-of-fit	1,046
<i>R</i> ₁ ; <i>wR</i> ₂ (<i>I</i> ₀ ≥ 2σ(<i>I</i> ₀))	0,0167; 0,0379
<i>R</i> ₁ ; <i>wR</i> ₂ (alle Daten)	0,0200; 0,0390
Max./Min. Restelektronendichte	0,65 · 10 ⁻⁶ · e ⁻ · pm ⁻³ / -0,72 · 10 ⁻⁶ · e ⁻ · pm ⁻³
CCDC-Nr.	1790585

7.1.2 Quantenmechanische Berechnungen

Tab. 20: Vergleich experimenteller zu berechneten Bindungslängen im $[\text{Pd}_3(\text{S}_2\text{O}_7)_3]$ -Molekül. Die Geometrieoptimierungen wurden ausgehend von den experimentell bestimmten Atomlagen eines $[\text{Pd}_3(\text{S}_2\text{O}_7)_3]$ -Moleküls nach Dichtefunktionaltheorie auf PBE0-Niveau und dem Basissatz cc-pVTZ für S und O bzw. cc-pVTZ-PP für Pd durchgeführt.

Bindung	Bindungslänge (Exp.) / pm	Bindungslänge (DFT) / pm	Bindung	Bindungslänge (Exp.) / pm	Bindungslänge (DFT) / pm
S5–O53	140,5(1)	141,5	S1–O121	162,2(1)	163,9
S2–O23	140,5(1)	141,5	S2–O121	162,4(1)	163,9
S1–O13	140,7(1)	141,5	S4–O341	162,5(1)	163,9
S6–O63	140,9(1)	141,5	S6–O561	163,0(1)	163,9
S3–O33	140,9(1)	141,5	S5–O561	163,1(1)	163,9
S4–O43	141,0(1)	141,5	S3–O341	163,5(1)	163,9
O12–S1	146,4(1)	148,8	Pd1–O41	199,4(1)	200,0
O22–S2	146,8(1)	148,8	Pd3–O12	199,5(1)	200,0
O52–S5	146,9(1)	148,9	Pd1–O31	199,7(1)	200,0
O42–S4	147,0(1)	148,9	Pd2–O51	199,7(1)	200,0
O62–S6	147,1(1)	148,9	Pd3–O22	199,9(1)	200,0
O11–S1	147,2(1)	148,9	Pd2–O42	199,9(1)	200,0
O32–S3	147,2(1)	148,9	Pd2–O61	199,9(1)	200,0
O61–S6	147,2(1)	148,9	Pd2–O32	200,1(1)	200,0
O21–S2	147,4(1)	148,9	Pd1–O11	200,1(1)	200,0
O51–S5	147,6(1)	148,9	Pd1–O21	200,7(1)	200,0
O41–S4	147,8(1)	148,9	Pd3–O52	200,8(1)	200,0
O31–S3	147,9(1)	148,9	Pd3–O62	201,6(1)	200,0

7.1.3 Schwingungsspektren

Tab. 21: Auflistung und Zuordnung der experimentell bestimmten IR-Banden und Ramansignale im Vergleich mit den aus DFT-Berechnungen erhaltenen Schwingungsenergien.

Schwingungsmodi	Frequenz (Exp.)	Frequenz (DFT)	IR (DFT)	Raman (DFT)
	IR/Raman / cm^{-1}		Inten. / km mol^{-1}	Aktiv. / $\text{\AA}^4 \text{AMU}^{-1}$
$\nu_{\text{Sym. S-O}_t}$	1388	1435	1,01	241,02
		1424 [†]	621,08	25,13
$\nu_{\text{Sym. O}_t\text{-S-O-S-O}_t}$ und $\nu_{\text{Asym. O}_t\text{-S-O-Pd-O-S-O}_t}$	1378 1368	1423	613,27	25,88
		1415	709,13	2,68
		1414 [†]	0,03	53,45
$\nu_{\text{Asym. OPd-S-OPd}}$	1165	1413	38,60	50,67
		1196 [†]	985,63	1,64
$\nu_{\text{Asym. OPd-S-OPd}}$	1079	1195	982,16	1,61
		1089 [†]	0,01	6,95
$\nu_{\text{Sym. OPd-S-OPd}}$	1079	1088	1,18	9,88
		1087	0,03	6,94
$\nu_{\text{Asym. OPd-S-OPd}}$	1045	1076	10,70	0,02
		1068 [†]	860,19	0,92
		1067	881,65	0,99
$\nu_{\text{Sym. OPd-S-OPd}}$	1001 1008	1011 [†]	1,91	5,14
		1010 [†]	49,10	2,88
		1008 [‡]	54,23	2,54
$\nu_{\text{Sym. S-O-S}}$	746 746, 736	758	3,20	4,56
		757 [†]	32,33	0,26
		757 [‡]	28,92	0,72
		753	625,56	0,11
$\nu_{\text{Asym. S-O-S}}$	746	747	2,85	23,70
		746 [†]	0,02	23,83
$\delta_{\text{Sym. S-O-S}}$	664 666	666	0,41	38,09
		664 [†]	42,24	0,28
		664	42,65	0,15
$\delta_{\text{Schere O}_t\text{-S-OPd}}$	620	644 [†]	13,04	1,60
		638	308,97	0,10
$\delta_{\text{Wippen O}_t\text{-SOS-O}_t}$	620	628 [†]	52,15	0,05
		628	52,21	0,04
$\delta_{\text{Schere O}_t\text{-S-OPd}}$	595	599	0,00	5,58
		598	0,16	5,51

Anhang: Experimentelle Daten der diskutierten Verbindungen

Schwingungsmodi	Frequenz (Exp.)	Frequenz (DFT)	IR (DFT)	Raman (DFT)
$\delta_{\text{Wippen S-O-S}}$	522	518 [†]	20,96	2,66
		517	20,99	2,62
$\delta_{\text{Schere OPd-S-OPd}}$	502	507	95,61	0,02
		503	0,00	3,47
		503	0,30	3,41
$\delta_{\text{Schere OPd-S-OPd}}$	488	468	46,15	0,32
$\delta_{\text{Strecken S-O-S}}$	474	467 [†]	47,14	0,30
$\nu_{\text{Sym. OPd-Pd-OPd}}$	398	402	49,36	2,24
		402	49,59	2,30
$\delta_{\text{Atmung [Pd}_3(\text{S}_2\text{O}_7)_3]$	376	379	0,00	65,08
$\delta_{\text{Drehung OPd-Pd-OPd}}$	308	315	0,01	3,50
		315 [†]	0,01	3,43
		268	0,01	5,80
$\delta_{\text{Schere and } \delta_{\text{Drehung O}_t\text{-SOS-O}_t}$	268	264	0,26	5,55
		264	0,23	5,55
		226	0,00	2,37
		225	0,00	2,46
		225	0,00	2,46
$\delta_{\text{Atmung [Pd}_3(\text{S}_2\text{O}_7)_3]$	158	158	0,01	7,03
$\delta_{\text{Schere OPd-Pd-OPd}}$	138	130	0,44	3,38
		129	0,38	3,48
$\delta_{\text{Wippen OPd-Pd-OPd}}$	117	120	0,02	1,24

[†]Schwingung einer Disulfatgruppe.

[‡]Schwingung von zwei Disulfatgruppen.

7.2 $\text{K}_2(\text{S}_6\text{O}_{19})$

7.2.1 Kristallographische Daten

Tab. 22: Kristallographische Daten von $\text{K}_2(\text{S}_6\text{O}_{19})$.

Summenformel	$\text{K}_2\text{S}_6\text{O}_{19}$
Molare Masse	$574,56 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$
Kristallgröße	$0,215 \times 0,197 \times 0,112 \text{ mm}^3$
Kristallsystem	monoklin
Raumgruppe	$P2_1/c$
Gitterparameter	$a = 1572,13(5) \text{ pm}$
	$b = 708,52(2) \text{ pm}$
	$c = 1412,39(5) \text{ pm}$
	$\beta = 103,039(2)^\circ$
	$V = 1,53268(9) \text{ nm}^3$
	$Z = 4$
Messgerät	Bruker APEX-II CCD
Strahlung	Mo- K_α , (Graphit-Monochromator), $\lambda = 71,073 \text{ pm}$
Messtemperatur	$120(1) \text{ K}$
Messbereich	$2,66^\circ < 2\theta < 57,99^\circ$
Indexbereich	$-21 \leq h \leq 19, -9 \leq k \leq 9, -19 \leq l \leq 19$
Datenkorrektur	Polarisations- und Lorentzfaktoren ^[214]
Absorptionskorrektur	multi-scan ^[214]
Absorptionskoeffizient μ	$1,542 \text{ mm}^{-1}$
Gemessene Reflexe	48421
Symmetrieunabhängige Reflexe	4075
$R_{\text{int}}; R_\sigma$	0,0252; 0,0108
Strukturbestimmung	ShelXT, ^[181] ShelXL ^[182]
Streufaktoren	International Tables Vol. C ^[215]
Goodness-of-fit	1,070
$R_1; wR_2 (I_o \geq 2\sigma(I_o))$	0,0186; 0,0511
$R_1; wR_2$ (alle Daten)	0,0204; 0,0523
Max./Min. Restelektronendichte	$0,41 \cdot 10^{-6} \cdot \text{e}^- \cdot \text{pm}^{-3} / -0,42 \cdot 10^{-6} \cdot \text{e}^- \cdot \text{pm}^{-3}$
CCDC-Nr.	1787752

7.3 $\text{Cs}_2(\text{S}_6\text{O}_{19})$

7.3.1 Kristallographische Daten

Tab. 23: Kristallographische Daten von $\text{Cs}_2(\text{S}_6\text{O}_{19})$.

Summenformel	$\text{Cs}_2\text{S}_6\text{O}_{19}$
Molare Masse	$762,18 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$
Kristallgröße	$0,2 \times 0,2 \times 0,2 \text{ mm}^3$
Kristallsystem	triklin
Raumgruppe	$P\bar{1}$
Gitterparameter	$a = 713,84(4) \text{ pm}$
	$b = 755,18(4) \text{ pm}$
	$c = 1628,22(8) \text{ pm}$
	$\alpha = 96,616(4)^\circ$
	$\beta = 94,705(4)^\circ$
	$\gamma = 103,823(4)^\circ$
	$V = 0,84116(8) \text{ nm}^3$
	$Z = 2$
Messgerät	Stoe IPDS II T
Strahlung	Mo-K α , (Graphit-Monochromator), $\lambda = 71,073 \text{ pm}$
Messtemperatur	150(2) K
Messbereich	$5,07^\circ < 2\theta < 53,51^\circ$
Indexbereich	$-9 \leq h \leq 9, -9 \leq k \leq 9, -20 \leq l \leq 19$
Datenkorrektur	Polarisations- und Lorentzfaktoren
Absorptionskorrektur	Numerisch nach Kristallgestaltoptimierung ^[185]
Absorptionskoeffizient μ	$5,176 \text{ mm}^{-1}$
Gemessene Reflexe	19176
Symmetrieunabhängige Reflexe	3565
$R_{\text{int}}; R_\sigma$	0,0518; 0,0253
Strukturbestimmung	SHELXS, ^[179, 180] ShelXL ^[182]
Streu faktoren	International Tables Vol. C ^[215]
Goodness-of-fit	1,119
$R_1; wR_2 (I_o \geq 2\sigma(I_o))$	0,0194; 0,0445
$R_1; wR_2$ (alle Daten)	0,0208; 0,0450
Max./Min. Restelektronendichte	$0,52 \cdot 10^{-6} \cdot \text{e}^- \cdot \text{pm}^{-3} / -1,25 \cdot 10^{-6} \cdot \text{e}^- \cdot \text{pm}^{-3}$
CCDC-Nr.	1960279

7.4 (NH₄)₂(S₆O₁₉)

7.4.1 Kristallographische Daten

Tab. 24: Kristallographische Daten von (NH₄)₂(S₆O₁₉).

Summenformel	N ₂ H ₈ S ₆ O ₁₉
Molare Masse	532,44 g · mol ⁻¹
Kristallgröße	0,10 × 0,09 × 0,05 mm ³
Kristallsystem	monoklin
Raumgruppe	<i>P</i> 2 ₁ / <i>c</i>
Gitterparameter	<i>a</i> = 1089,81(6) pm
	<i>b</i> = 1004,97(5) pm
	<i>c</i> = 1547,62(9) pm
	<i>β</i> = 101,318(5)°
	<i>V</i> = 1,6620(2) nm ³
	<i>Z</i> = 4
Messgerät	Stoe IPDS II T
Strahlung	Mo-K _α , (Graphit-Monochromator), λ = 71,073 pm
Messtemperatur	150(2) K
Messbereich	3,812° < 2θ < 47,996°
Indexbereich	-12 ≤ <i>h</i> ≤ 12, -11 ≤ <i>k</i> ≤ 11, -17 ≤ <i>l</i> ≤ 17
Datenkorrektur	Polarisations- und Lorentzfaktoren
Absorptionskorrektur	Numerisch nach Kristallgestaltoptimierung ^[185]
Absorptionskoeffizient μ	0,927 mm ⁻¹
Gemessene Reflexe	18324
Symmetrieunabhängige Reflexe	2607
<i>R</i> _{int} ; <i>R</i> _σ	0,0771; 0,0379
Strukturbestimmung	ShelXS, ^[179, 180] ShelXL ^[182]
Streufaktoren	International Tables Vol. C ^[215]
Goodness-of-fit	1,352
<i>R</i> ₁ ; <i>wR</i> ₂ (<i>I</i> _o ≥ 2σ(<i>I</i> _o))	0,0787; 0,1750
<i>R</i> ₁ ; <i>wR</i> ₂ (alle Daten)	0,0898; 0,1790
Max./Min. Restelektronendichte	0,94 · 10 ⁻⁶ · e ⁻ · pm ⁻³ / -0,75 · 10 ⁻⁶ · e ⁻ · pm ⁻³
CCDC-Nr.	1955830

7.5 (I₄)(S₆O₁₉)

7.5.1 Kristallographische Daten

Tab. 25: Kristallographische Daten von (I₄)(S₆O₁₉).

Summenformel	I ₄ S ₆ O ₁₉
Molare Masse	1003,96 g · mol ⁻¹
Kristallgröße	0,2 × 0,1 × 0,1 mm ³
Kristallsystem	monoklin
Raumgruppe	C2/c
Gitterparameter	<i>a</i> = 1120,50(5) pm
	<i>b</i> = 1000,35(4) pm
	<i>c</i> = 1792,11(7) pm
	<i>β</i> = 100,604(1)°
	<i>V</i> = 1,9745(1) nm ³
	<i>Z</i> = 4
Messgerät	Kappa-Diffraktometer, P24 Beamline, DESY Hamburg (Deutschland)
Strahlung	Synchrotron, λ = 47,686 pm
Messtemperatur	100,0(2) K
Messbereich	3,102° < 2θ < 48,358°
Indexbereich	-15 ≤ <i>h</i> ≤ 15, -15 ≤ <i>k</i> ≤ 15, -28 ≤ <i>l</i> ≤ 28
Datenkorrektur	Polarisations- und Lorentzfaktoren ^[214]
Absorptionskorrektur	multi-scan ^[214]
Absorptionskoeffizient μ	2,357 mm ⁻¹
Gemessene Reflexe	21456
Symmetrieunabhängige Reflexe	3883
<i>R</i> _{int} ; <i>R</i> _σ	0,0608; 0,0423
Strukturbestimmung	ShelXT, ^[181] ShelXL ^[182]
Streufaktoren	International Tables Vol. C ^[215]
Goodness-of-fit	1,172
<i>R</i> ₁ ; <i>wR</i> ₂ (<i>I</i> _o ≥ 2σ(<i>I</i> _o))	0,0389; 0,0890
<i>R</i> ₁ ; <i>wR</i> ₂ (alle Daten)	0,0503; 0,0945
Max./Min. Restelektronendichte	1,62 · 10 ⁻⁶ · e ⁻ · pm ⁻³ / -1,80 · 10 ⁻⁶ · e ⁻ · pm ⁻³
CCDC-Nr.	1955943

7.6 $\text{Rb}_2(\text{S}_5\text{O}_{16}) \cdot \text{SO}_3$

7.6.1 Kristallographische Daten

Tab. 26: Kristallographische Daten von $\text{Rb}_2(\text{S}_5\text{O}_{16}) \cdot \text{SO}_3$.

Summenformel	$\text{Rb}_2\text{S}_6\text{O}_{19}$
Molare Masse	$667,30 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$
Kristallgröße	$0,2 \times 0,2 \times 0,1 \text{ mm}^3$
Kristallsystem	monoklin
Raumgruppe	$P2/n$
Gitterparameter	$a = 1196,8(2) \text{ pm}$
	$b = 533,5(1) \text{ pm}$
	$c = 1299,4(3) \text{ pm}$
	$\beta = 93,213(2)^\circ$
	$V = 0,8284(3) \text{ nm}^3$
	$Z = 2$
Messgerät	Stoe IPDS II T
Strahlung	Mo-K α , (Graphit -Monochromator), $\lambda = 71,073 \text{ pm}$
Messtemperatur	$150(2) \text{ K}$
Messbereich	$4,502^\circ < 2\theta < 57^\circ$
Indexbereich	$-16 \leq h \leq 16, -7 \leq k \leq 6, -14 \leq l \leq 17$
Datenkorrektur	Polarisations- und Lorentzfaktoren
Absorptionskorrektur	Numerisch nach Kristallgestaltoptimierung ^[185]
Absorptionskoeffizient μ	$6,763 \text{ mm}^{-1}$
Gemessene Reflexe	8248
Symmetrieunabhängige Reflexe	2108
$R_{\text{int}}; R_\sigma$	0,0528; 0,0381
Strukturbestimmung	ShelXT, ^[181] ShelXL ^[182]
Streufaktoren	International Tables Vol. C ^[215]
Goodness-of-fit	1,054
$R_1; wR_2 (I_o \geq 2\sigma(I_o))$	0,0292; 0,0577
$R_1; wR_2$ (alle Daten)	0,0366; 0,0600
Max./Min. Restelektronendichte	$0,43 \cdot 10^{-6} \cdot \text{e}^- \cdot \text{pm}^{-3} / -0,55 \cdot 10^{-6} \cdot \text{e}^- \cdot \text{pm}^{-3}$
CCDC-Nr.	1960276

7.7 $\text{K}_2[\text{Ir}(\text{S}_2\text{O}_7)_3]$

7.7.1 Kristallographische Daten

Tab. 27: Kristallographische Daten von $\text{K}_2[\text{Ir}(\text{S}_2\text{O}_7)_3]$.

Summenformel	$\text{K}_2\text{IrS}_6\text{O}_{21}$
Molare Masse	$798,76 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$
Kristallgröße	$0,041 \times 0,024 \times 0,023 \text{ mm}^3$
Kristallsystem	triklin
Raumgruppe	$P\bar{1}$
Gitterparameter	$a = 1125,70(5) \text{ pm}$
	$b = 1132,31(5) \text{ pm}$
	$c = 1636,86(7) \text{ pm}$
	$\alpha = 79,102(2)^\circ$
	$\beta = 70,216(2)^\circ$
	$\gamma = 61,411(2)^\circ$
	$V = 1,7230(1) \text{ nm}^3$
	$Z = 4$
Messgerät	Bruker D8 Venture
Strahlung	Mo- K_α , (Graphit-Monochromator), $\lambda = 71,073 \text{ pm}$
Messtemperatur	$99,9(2) \text{ K}$
Messbereich	$4,386^\circ < 2\theta < 55,166^\circ$
Indexbereich	$-14 \leq h \leq 14, -14 \leq k \leq 14, -21 \leq l \leq 21$
Datenkorrektur	Polarisations- und Lorentzfaktoren ^[214]
Absorptionskorrektur	Numerisch nach Kristallgestaltoptimierung ^[214]
Absorptionskoeffizient μ	$9,071 \text{ mm}^{-1}$
Gemessene Reflexe	98595
Symmetrieunabhängige Reflexe	7957
$R_{\text{int}}; R_\sigma$	0,1645; 0,0655
Strukturbestimmung	ShelXT, ^[181] ShelXL ^[180]
Strefaktoren	International Tables Vol. C ^[215]
Goodness-of-fit	1,015
$R_1; wR_2 (I_o \geq 2\sigma(I_o))$	0,0426; 0,0700
$R_1; wR_2$ (alle Daten)	0,0792; 0,0796
Max./Min. Restelektronendichte	$2,58 \cdot 10^{-6} \cdot \text{e}^- \cdot \text{pm}^{-3} / -1,52 \cdot 10^{-6} \cdot \text{e}^- \cdot \text{pm}^{-3}$
CCDC-Nr.	1790588

7.8 (NH₄)₂[Ir(S₂O₇)₃]

7.8.1 Kristallographische Daten

Tab. 28: Kristallographische Daten von (NH₄)₂[Ir(S₂O₇)₃].

Summenformel	N ₂ S ₆ IrO ₂₁
Molare Masse	748,58 g · mol ⁻¹
Kristallgröße	0,04 × 0,03 × 0,02 mm ³
Kristallsystem	triklin
Raumgruppe	<i>P</i> $\bar{1}$
Gitterparameter	<i>a</i> = 1142,5(1) pm
	<i>b</i> = 1144,4(1) pm
	<i>c</i> = 1653,5(2) pm
	α = 79,634(8)°
	β = 70,497(7)°
	γ = 61,700(7)°
	<i>V</i> = 1,7937(3) nm ³
	<i>Z</i> = 4
Messgerät	Stoe IPDS II T
Strahlung	Mo-K α , (Graphit-Monochromator), λ = 71,073 pm
Messtemperatur	150(2) K
Messbereich	4,044° < 2 θ < 58,88°
Indexbereich	-15 ≤ <i>h</i> ≤ 15, -15 ≤ <i>k</i> ≤ 15, -22 ≤ <i>l</i> ≤ 22
Datenkorrektur	Polarisations- und Lorentzfaktoren
Absorptionskorrektur	Numerisch nach Kristallgestaltoptimierung ^[185]
Absorptionskoeffizient μ	8,254 mm ⁻¹
Gemessene Reflexe	22029
Symmetrieunabhängige Reflexe	9579
<i>R</i> _{int} ; <i>R</i> _{σ}	0,1647; 0,2417
Strukturbestimmung	ShelXT, ^[181] ShelXL ^[182]
Streufaktoren	International Tables Vol. C ^[215]
Goodness-of-fit	0,894
<i>R</i> ₁ ; <i>wR</i> ₂ (<i>I</i> _o ≥ 2 σ (<i>I</i> _o))	0,0927; 0,2226
<i>R</i> ₁ ; <i>wR</i> ₂ (alle Daten)	0,2076; 0,2738
Max./Min. Restelektronendichte	6,03 · 10 ⁻⁶ · e ⁻ · pm ⁻³ / -3,48 · 10 ⁻⁶ · e ⁻ · pm ⁻³
CCDC-Nr.	1956555

7.9 $\text{K}_2[\text{Os}(\text{S}_2\text{O}_7)_3]$

7.9.1 Kristallographische Daten

Tab. 29: Kristallographische Daten von $\text{K}_2[\text{Os}(\text{S}_2\text{O}_7)_3]$.

Summenformel	$\text{K}_2\text{OsS}_6\text{O}_{21}$
Molare Masse	$796,76 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$
Kristallgröße	$0,074 \times 0,057 \times 0,024 \text{ mm}^3$
Kristallsystem	trigonal
Raumgruppe	$P\bar{3}$
Gitterparameter	$a = 966,98(7) \text{ pm}$
	$b = 966,98(7) \text{ pm}$
	$c = 1065,88(9) \text{ pm}$
	$V = 0,8631(1) \text{ nm}^3$ $Z = 2$
Messgerät	Bruker D8 Venture
Strahlung	Mo- K_α , (Graphit-Monochromator), $\lambda = 71,073 \text{ pm}$
Messtemperatur	$100,0(2) \text{ K}$
Messbereich	$4,864^\circ < 2\theta < 54,868^\circ$
Indexbereich	$-12 \leq h \leq 12, -12 \leq k \leq 12, -13 \leq l \leq 13$
Datenkorrektur	Polarisations- und Lorentzfaktoren ^[214]
Absorptionskorrektur	Numerisch nach Kristallgestaltoptimierung ^[214]
Absorptionskoeffizient μ	$8,707 \text{ mm}^{-1}$
Gemessene Reflexe	27890
Symmetrieunabhängige Reflexe	1313
$R_{\text{int}}; R_\sigma$	0,0847; 0,0293
Strukturbestimmung	ShelXT, ^[181] ShelXL ^[180]
Strefaktoren	International Tables Vol. C ^[215]
Goodness-of-fit	1,051
$R_1; wR_2 (I_o \geq 2\sigma(I_o))$	0,0277; 0,0644
$R_1; wR_2$ (alle Daten)	0,0318; 0,0657
Max./Min. Restelektronendichte	$1,15 \cdot 10^{-6} \cdot \text{e}^- \cdot \text{pm}^{-3} / -0,63 \cdot 10^{-6} \cdot \text{e}^- \cdot \text{pm}^{-3}$
CCDC-Nr.	1790584

7.10 (NH₄)₂[Os(S₂O₇)₃]**7.10.1 Kristallographische Daten****Tab. 30:** Kristallographische Daten von (NH₄)₂[Os(S₂O₇)₃].

Summenformel	N ₂ OsS ₆ O ₂₁
Molare Masse	746,58 g · mol ⁻¹
Kristallgröße	0,073 × 0,052 × 0,024 mm ³
Kristallsystem	trigonal
Raumgruppe	<i>P</i> $\bar{3}$
Gitterparameter	<i>a</i> = 976,02(7) pm
	<i>b</i> = 976,02(7) pm
	<i>c</i> = 1108,46(8) pm
	<i>V</i> = 0,9145(2) nm ³ <i>Z</i> = 2
Messgerät	Bruker D8 Venture
Strahlung	Mo-K α , (Graphit-Monochromator), λ = 71,073 pm
Messtemperatur	100,0(2) K
Messbereich	4,82° < 2 θ < 52,916°
Indexbereich	-12 ≤ <i>h</i> ≤ 12, -12 ≤ <i>k</i> ≤ 12, -12 ≤ <i>l</i> ≤ 13
Datenkorrektur	Polarisations- und Lorentzfaktoren ^[214]
Absorptionskorrektur	Numerisch nach Kristallgestaltoptimierung ^[214]
Absorptionskoeffizient μ	7,767 mm ⁻¹
Gemessene Reflexe	34415
Symmetrieunabhängige Reflexe	1272
<i>R</i> _{int} ; <i>R</i> _{σ}	0,0912; 0,0278
Strukturbestimmung	ShelXS, ^[179, 180] ShelXL ^[180]
Strefaktoren	International Tables Vol. C ^[215]
Goodness-of-fit	1,151
<i>R</i> ₁ ; w <i>R</i> ₂ (<i>I</i> _o ≥ 2 σ (<i>I</i> _o))	0,0537; 0,1317
<i>R</i> ₁ ; w <i>R</i> ₂ (alle Daten)	0,0713; 0,1421
Max./Min. Restelektronendichte	1,23 · 10 ⁻⁶ · e ⁻ · pm ⁻³ / -0,88 · 10 ⁻⁶ · e ⁻ · pm ⁻³
CCDC-Nr.	1790583

7.11 Na₂[Os(S₂O₇)₃]

7.11.1 Kristallographische Daten

Tab. 31: Kristallographische Daten von Na₂[Os(S₂O₇)₃].

Summenformel	Na ₂ OsS ₆ O ₂₁
Molare Masse	764,54 g · mol ⁻¹
Kristallgröße	0,02 × 0,02 × 0,02 mm ³
Kristallsystem	trigonal
Raumgruppe	$P\bar{3}$
Gitterparameter	$a = 1640,6(2)$ pm
	$b = 1640,6(2)$ pm
	$c = 1018,1(2)$ pm
	$V = 2,3730(6)$ nm ³ $Z = 6$
Messgerät	Bruker D8 Venture
Strahlung	Mo-K _α , (Graphit-Monochromator), $\lambda = 71,073$ pm
Messtemperatur	100,0(2) K
Messbereich	$4,922^\circ < 2\theta < 60,704^\circ$
Indexbereich	$-23 \leq h \leq 23, -23 \leq k \leq 23, -14 \leq l \leq 14$
Datenkorrektur	Polarisations- und Lorentzfaktoren ^[214]
Absorptionskorrektur	multi-scan ^[214]
Absorptionskoeffizient μ	9,028 mm ⁻¹
Gemessene Reflexe	95219
Symmetrieunabhängige Reflexe	4711
$R_{\text{int}}; R_{\sigma}$	0,1675; 0,1070
Strukturbestimmung	ShelXT, ^[181] ShelXL ^[182]
Strefaktoren	International Tables Vol. C ^[215]
Goodness-of-fit	1,046
$R_1; wR_2 (I_o \geq 2\sigma(I_o))$	0,0600; 0,0860
$R_1; wR_2$ (alle Daten)	0,1222; 0,0992
Max./Min. Restelektronendichte	$5,21 \cdot 10^{-6} \cdot \text{e}^- \cdot \text{pm}^{-3} / -1,74 \cdot 10^{-6} \cdot \text{e}^- \cdot \text{pm}^{-3}$
CCDC-Nr.	1956585

7.12 Na₂[Pt(S₂O₇)₃]

7.12.1 Kristallographische Daten

Tab. 32: Kristallographische Daten von Na₂[Pt(S₂O₇)₃].

Summenformel	Na ₂ PtS ₆ O ₂₁
Molare Masse	769,43 g · mol ⁻¹
Kristallgröße	0,08 × 0,04 × 0,04 mm ³
Kristallsystem	orthorhombisch
Raumgruppe	<i>P</i> 2 ₁ 2 ₁ 2 ₁
Gitterparameter	<i>a</i> = 965,0(1) pm
	<i>b</i> = 1262,9(1) pm
	<i>c</i> = 1462,3(2) pm
	<i>V</i> = 1,7821(4) nm ³ <i>Z</i> = 4
Messgerät	Stoe IPDS II T
Strahlung	Mo-K _α , (Graphit-Monochromator), λ = 71,073 pm
Messtemperatur	150(2) K
Messbereich	4,262° < 2θ < 53,478°
Indexbereich	-12 ≤ <i>h</i> ≤ 12, -15 ≤ <i>k</i> ≤ 15, -18 ≤ <i>l</i> ≤ 17
Datenkorrektur	Polarisations- und Lorentzfaktoren
Absorptionskorrektur	Numerisch nach Kristallgestaltoptimierung ^[185]
Absorptionskoeffizient μ	8,733 mm ⁻¹
Gemessene Reflexe	19232
Symmetrieunabhängige Reflexe	3764
<i>R</i> _{int} ; <i>R</i> _σ	0,1594; 0,0764
Strukturbestimmung	ShelXT, ^[181] ShelXL ^[182]
Streu Faktoren	International Tables Vol. C ^[215]
Goodness-of-fit	1,064
<i>R</i> ₁ ; <i>wR</i> ₂ (<i>I</i> _o ≥ 2σ(<i>I</i> _o))	0,0317; 0,0825
<i>R</i> ₁ ; <i>wR</i> ₂ (alle Daten)	0,0331; 0,0831
Flack-Parameter	-0,005(4)
Max./Min. Restelektronendichte	1,63 · 10 ⁻⁶ · e ⁻ · pm ⁻³ / -1,44 · 10 ⁻⁶ · e ⁻ · pm ⁻³
CCDC-Nr.	1956584

7.13 $\text{Rb}_2[\text{Pt}(\text{S}_2\text{O}_7)_3] \cdot 2 \text{SO}_3$

7.13.1 Kristallographische Daten

Tab. 33: Kristallographische Daten von $\text{Rb}_2[\text{Pt}(\text{S}_2\text{O}_7)_3] \cdot 2 \text{SO}_3$.

Summenformel	$\text{Rb}_2\text{PtS}_8\text{O}_{27}$
Molare Masse	$1054,51 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$
Kristallgröße	$0,17 \times 0,165 \times 0,087 \text{ mm}^3$
Kristallsystem	monoklin
Raumgruppe	$I2/a$
Gitterparameter	$a = 1142,92(6) \text{ pm}$
	$b = 920,45(4) \text{ pm}$
	$c = 2232,5(1) \text{ pm}$
	$\beta = 101,580(2)^\circ$
	$V = 2,3007(2) \text{ nm}^3$
	$Z = 4$
Messgerät	Bruker D8 Venture
Strahlung	Mo- K_α , (Graphit-Monochromator), $\lambda = 71,073 \text{ pm}$
Messtemperatur	$100,0(2) \text{ K}$
Messbereich	$3,724^\circ < 2\theta < 64,998^\circ$
Indexbereich	$-17 \leq h \leq 17, -13 \leq k \leq 13, -33 \leq l \leq 32$
Datenkorrektur	Polarisations- und Lorentzfaktoren ^[214]
Absorptionskorrektur	multi-scan ^[214]
Absorptionskoeffizient μ	$11,150 \text{ mm}^{-1}$
Gemessene Reflexe	36915
Symmetrieunabhängige Reflexe	4167
$R_{\text{int}}; R_\sigma$	0,0240; 0,0131
Strukturbestimmung	ShelXS, ^[179, 180] ShelXL ^[182]
Streufaktoren	International Tables Vol. C ^[215]
Goodness-of-fit	1,255
$R_1; wR_2 (I_o \geq 2\sigma(I_o))$	0,0225; 0,0542
$R_1; wR_2$ (alle Daten)	0,0234; 0,0545
Max./Min. Restelektronendichte	$0,96 \cdot 10^{-6} \cdot \text{e}^- \cdot \text{pm}^{-3} / -1,53 \cdot 10^{-6} \cdot \text{e}^- \cdot \text{pm}^{-3}$
CCDC-Nr.	1960315

7.14 $\text{K}[\text{ReO}_2(\text{S}_2\text{O}_7)_2] \cdot \text{SO}_3$

7.14.1 Kristallographische Daten

Tab. 34: Kristallographische Daten von $\text{K}[\text{ReO}_2(\text{S}_2\text{O}_7)_2] \cdot \text{SO}_3$.

Summenformel	$\text{KReS}_5\text{O}_{19}$
Molare Masse	$689,60 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$
Kristallgröße	$0,291 \times 0,234 \times 0,187 \text{ mm}^3$
Kristallsystem	monoklin
Raumgruppe	$P2_1/n$
Gitterparameter	$a = 1011,72(3) \text{ pm}$
	$b = 1327,86(4) \text{ pm}$
	$c = 1293,83(4) \text{ pm}$
	$\beta = 111,521(1)^\circ$
	$V = 1,61698(9) \text{ nm}^3$
	$Z = 4$
Messgerät	Bruker D8 Venture
Strahlung	Mo- K_α , (Graphit-Monochromator), $\lambda = 71,073 \text{ pm}$
Messtemperatur	$100,1(2) \text{ K}$
Messbereich	$4,408^\circ < 2\theta < 71,254^\circ$
Indexbereich	$-16 \leq h \leq 16, -21 \leq k \leq 21, -20 \leq l \leq 21$
Datenkorrektur	Polarisations- und Lorentzfaktoren ^[214]
Absorptionskorrektur	multi-scan ^[214]
Absorptionskoeffizient μ	$8,516 \text{ mm}^{-1}$
Gemessene Reflexe	62212
Symmetrieunabhängige Reflexe	7479
$R_{\text{int}}; R_\sigma$	0,0378; 0,0192
Strukturbestimmung	ShelXT, ^[181] ShelXL ^[182]
Streufaktoren	International Tables Vol. C ^[215]
Goodness-of-fit	1,126
$R_1; wR_2 (I_o \geq 2\sigma(I_o))$	0,0180; 0,0375
$R_1; wR_2$ (alle Daten)	0,0205; 0,0381
Max./Min. Restelektronendichte	$1,58 \cdot 10^{-6} \cdot \text{e}^- \cdot \text{pm}^{-3} / -1,28 \cdot 10^{-6} \cdot \text{e}^- \cdot \text{pm}^{-3}$
CCDC-Nr.	1957376

7.15 K[Au(S₃O₁₀)₂]

7.15.1 Kristallographische Daten

Tab. 35: Kristallographische Daten von K[Au(S₃O₁₀)₂].

Summenformel	KAuS ₆ O ₂₀
Molare Masse	748,43 g · mol ⁻¹
Kristallgröße	0,123 × 0,117 × 0,105 mm ³
Kristallsystem	triklin
Raumgruppe	<i>P</i> $\bar{1}$
Gitterparameter	<i>a</i> = 675,73(3) pm
	<i>b</i> = 797,38(4) pm
	<i>c</i> = 810,01(3) pm
	α = 106,995(2)°
	β = 101,354(2)°
	γ = 98,905(2)°
	<i>V</i> = 0,39858(3) nm ³
	<i>Z</i> = 1
Messgerät	Bruker D8 Venture
Strahlung	Mo-K α , (Graphit-Monochromator), λ = 71,073 pm
Messtemperatur	100,0(2) K
Messbereich	5,44° < 2 θ < 65,236°
Indexbereich	-10 ≤ <i>h</i> ≤ 10, -12 ≤ <i>k</i> ≤ 12, -12 ≤ <i>l</i> ≤ 12
Datenkorrektur	Polarisations- und Lorentzfaktoren ^[214]
Absorptionskorrektur	multi-scan ^[214]
Absorptionskoeffizient μ	10,385 mm ⁻¹
Gemessene Reflexe	19879
Symmetrieunabhängige Reflexe	2796
<i>R</i> _{int} ; <i>R</i> _{σ}	0,0332; 0,0284
Strukturbestimmung	ShelXT, ^[181] ShelXL ^[182]
Strefaktoren	International Tables Vol. C ^[215]
Goodness-of-fit	1,103
<i>R</i> ₁ ; <i>wR</i> ₂ (<i>I</i> _o ≥ 2 σ (<i>I</i> _o))	0,0185; 0,0332
<i>R</i> ₁ ; <i>wR</i> ₂ (alle Daten)	0,0191; 0,0333
Max./Min. Restelektronendichte	0,77 · 10 ⁻⁶ · e ⁻ · pm ⁻³ / -0,78 · 10 ⁻⁶ · e ⁻ · pm ⁻³
CCDC-Nr.	1957650

7.16 Na₂[Pd(S₃O₁₀)₂]

7.16.1 Kristallographische Daten

Tab. 36: Kristallographische Daten von Na₂[Pd(S₃O₁₀)₂].

Summenformel	Na ₂ PdS ₆ O ₂₀
Molare Masse	664,74 g · mol ⁻¹
Kristallgröße	0,5 × 0,47 × 0,46 mm ³
Kristallsystem	triklin
Raumgruppe	<i>P</i> $\bar{1}$
Gitterparameter	<i>a</i> = 687,50(5) pm
	<i>b</i> = 783,87(6) pm
	<i>c</i> = 814,57(6) pm
	α = 67,728(3)°
	β = 81,206(3)°
	γ = 88,152(3)°
	<i>V</i> = 0,40130(5) nm ³
	<i>Z</i> = 1
Messgerät	Bruker D8 Venture
Strahlung	Mo-K α , (Graphit-Monochromator), λ = 71,073 pm
Messtemperatur	100,0(2) K
Messbereich	5,468° < 2 θ < 63,002°
Indexbereich	-10 ≤ <i>h</i> ≤ 10, -11 ≤ <i>k</i> ≤ 11, -11 ≤ <i>l</i> ≤ 11
Datenkorrektur	Polarisations- und Lorentzfaktoren ^[214]
Absorptionskorrektur	multi-scan ^[214]
Absorptionskoeffizient μ	2,102 mm ⁻¹
Gemessene Reflexe	47674
Symmetrieunabhängige Reflexe	2661
<i>R</i> _{int} ; <i>R</i> _{σ}	0,0361; 0,0120
Strukturbestimmung	ShelXT, ^[181] ShelXL ^[182]
Streufaktoren	International Tables Vol. C ^[215]
Goodness-of-fit	1,138
<i>R</i> ₁ ; <i>wR</i> ₂ (<i>I</i> _o ≥ 2 σ (<i>I</i> _o))	0,0160; 0,0394
<i>R</i> ₁ ; <i>wR</i> ₂ (alle Daten)	0,0162; 0,0395
Max./Min. Restelektronendichte	0,46 · 10 ⁻⁶ · e ⁻ · pm ⁻³ / -1,01 · 10 ⁻⁶ · e ⁻ · pm ⁻³
CCDC-Nr.	1957527

7.17 (I₄)U₂(S₂O₇)₄(S₃O₁₀) · 3,5 SO₃**7.17.1 Kristallographische Daten****Tab. 37:** Kristallographische Daten von (I₄)U₂(S₂O₇)₄(S₃O₁₀) · 3,5 SO₃.

Summenformel	I ₈ U ₄ S ₂₉ O ₉₇
Molare Masse	4449,06 g · mol ⁻¹
Kristallgröße	0,04 × 0,02 × 0,02 mm ³
Kristallsystem	orthorhombisch
Raumgruppe	<i>Pbca</i>
Gitterparameter	<i>a</i> = 2059,8(4) pm
	<i>b</i> = 1598,2(3) pm
	<i>c</i> = 2636,4(5) pm
	<i>V</i> = 8,679(3) nm ³ <i>Z</i> = 4
Messgerät	Kappa-Diffraktometer, P24 Beamline, DESY Hamburg (Deutschland)
Strahlung	Synchrotron, λ = 56,076 pm
Messtemperatur	100,0(2) K
Messbereich	2,438° < 2θ < 38,996°
Indexbereich	-23 ≤ <i>h</i> ≤ 24, -19 ≤ <i>k</i> ≤ 17, -31 ≤ <i>l</i> ≤ 28
Datenkorrektur	Polarisations- und Lorentzfaktoren ^[187]
Absorptionskorrektur	-
Absorptionskoeffizient μ	8,314 mm ⁻¹
Gemessene Reflexe	33492
Symmetrieunabhängige Reflexe	7592
<i>R</i> _{int} ; <i>R</i> _σ	0,0843; 0,0712
Strukturbestimmung	ShelXT, ^[181] ShelXL ^[182]
Strefaktoren	International Tables Vol. C ^[215]
Goodness-of-fit	1,097
<i>R</i> ₁ ; <i>wR</i> ₂ (<i>I</i> _o ≥ 2σ(<i>I</i> _o))	0,0867; 0,2047
<i>R</i> ₁ ; <i>wR</i> ₂ (alle Daten)	0,1104; 0,2156
Max./Min. Restelektronendichte	4,20 · 10 ⁻⁶ · e ⁻ · pm ⁻³ / -3,53 · 10 ⁻⁶ · e ⁻ · pm ⁻³
CCDC-Nr.	1959980

7.18 (I₄)U₂(S₂O₇)₃(S₃O₁₀)₂ · 3 SO₃**7.18.1 Kristallographische Daten****Tab. 38:** Kristallographische Daten von (I₄)U₂(S₂O₇)₃(S₃O₁₀)₂ · 3 SO₃.

Summenformel	I ₈ U ₄ S ₃₀ O ₁₀₀
Molare Masse	4529,12 g · mol ⁻¹
Kristallgröße	0,05 × 0,02 × 0,02 mm ³
Kristallsystem	monoklin
Raumgruppe	<i>P</i> 2 ₁ / <i>n</i>
Gitterparameter	<i>a</i> = 1112,07(4) pm
	<i>b</i> = 1559,04(6) pm
	<i>c</i> = 2547,3(1) pm
	<i>β</i> = 96,039(2)°
	<i>V</i> = 4,3918(3) nm ³
	<i>Z</i> = 2
Messgerät	Bruker D8 Venture
Strahlung	Mo-K _α , (Graphit-Monochromator), λ = 71,073 pm
Messtemperatur	100,0(2) K
Messbereich	4,516° < 2θ < 58,422°
Indexbereich	-15 ≤ <i>h</i> ≤ 15, -21 ≤ <i>k</i> ≤ 21, -34 ≤ <i>l</i> ≤ 34
Datenkorrektur	Polarisations- und Lorentzfaktoren ^[214]
Absorptionskorrektur	multi-scan ^[214]
Absorptionskoeffizient μ	11,032 mm ⁻¹
Gemessene Reflexe	150562
Symmetrieunabhängige Reflexe	11872
<i>R</i> _{int} ; <i>R</i> _σ	0,1602; 0,0736
Strukturbestimmung	ShelXT, ^[181] ShelXL ^[182]
Streufaktoren	International Tables Vol. C ^[215]
Goodness-of-fit	1,023
<i>R</i> ₁ ; <i>wR</i> ₂ (<i>I</i> _o ≥ 2σ(<i>I</i> _o))	0,0423; 0,0676
<i>R</i> ₁ ; <i>wR</i> ₂ (alle Daten)	0,0759; 0,0756
Max./Min. Restelektronendichte	2,66 · 10 ⁻⁶ · e ⁻ · pm ⁻³ / -1,86 · 10 ⁻⁶ · e ⁻ · pm ⁻³
CCDC-Nr.	1959921

7.19 S₆N₂O₁₅**7.19.1 Kristallographische Daten****Tab. 39:** Kristallographische Daten von S₆N₂O₁₅.

Summenformel	S ₆ N ₂ O ₁₅
Molare Masse	460,38 g · mol ⁻¹
Kristallgröße	0,2 × 0,2 × 0,2 mm ³
Kristallsystem	monoklin
Raumgruppe	C2/c
Gitterparameter	$a = 1243,70(4)$ pm
	$b = 711,61(2)$ pm
	$c = 2696,4(1)$ pm
	$\beta = 95,148(1)^\circ$
	$V = 2,3768(1)$ nm ³
	$Z = 4$
Messgerät	Kappa-Diffraktometer, P24 Beamline, DESY Hamburg (Deutschland)
Strahlung	Synchrotron, $\lambda = 0,47686$ pm
Messtemperatur	100,0(2) K
Messbereich	$2,034^\circ < 2\theta < 45,998^\circ$
Indexbereich	$-19 \leq h \leq 19, -10 \leq k \leq 11, -36 \leq l \leq 36$
Datenkorrektur	Polarisations- und Lorentzfaktoren ^[214]
Absorptionskorrektur	multi-scan ^[214]
Absorptionskoeffizient μ	0,403 mm ⁻¹
Gemessene Reflexe	26172
Symmetrieunabhängige Reflexe	4594
$R_{\text{int}}; R_\sigma$	0,0405; 0,0304
Strukturbestimmung	ShelXT, ^[181] ShelXL ^[182]
Streufaktoren	International Tables Vol. C ^[215]
Goodness-of-fit	1,166
$R_1; wR_2 (I_o \geq 2\sigma(I_o))$	0,0378; 0,1049
$R_1; wR_2$ (alle Daten)	0,0418; 0,1064
Max./Min. Restelektronendichte	$0,74 \cdot 10^{-6} \cdot \text{e}^- \cdot \text{pm}^{-3} / -0,63 \cdot 10^{-6} \cdot \text{e}^- \cdot \text{pm}^{-3}$
CCDC-Nr.	1901458

7.19.2 Quantenmechanische Berechnungen

Tab. 40: Gegenüberstellung experimenteller und berechneter Bindungslängen im $S_6N_2O_{15}$ -Molekül. Die Geometrieoptimierungen wurden ausgehend von den experimentell bestimmten Atomlagen eines $S_6N_2O_{15}$ -Moleküls nach der Dichtefunktionaltheorie auf PBE0-Niveau und dem Basissatz cc-pVTZ für N, S und O durchgeführt.

Bindung	Bindungslänge (Exp.) / pm	Bindungslänge (DFT) / pm	Bindung	Bindungslänge (Exp.) / pm	Bindungslänge (DFT) / pm
S1–O11	140,5(2)	141,75	S1–O121	161,8(1)	164,12
S1–O12	140,7(2)	141,75	S2–O121	163,8(2)	164,15
S2–O21	140,3(2)	141,44	S3–O341	163,6(1)	164,14
S2–O22	140,6(2)	141,75	S4–O341	162,4(1)	164,12
S3–O31	140,0(2)	141,44	S5–O561	163,1(2)	164,13
S3–O32	140,4(2)	141,44	S6–O561	162,8(1)	164,13
S4–O41	140,3(2)	141,44	N1–S1	170,6(2)	172,64
S4–O42	140,4(2)	141,75	N1–S3	171,6(2)	172,67
S5–O51	140,6(2)	141,75	N1–S5	171,6(2)	172,67
S5–O52	140,3(2)	141,44	N2–S2	171,5(2)	172,67
S6–O61	140,6(2)	141,75	N2–S4	171,6(2)	172,69
S6–O62	140,3(2)	141,44	N2–S6	171,6(2)	172,69

Einhergehend mit der Geometrieoptimierung auf DFT- und MP2-Niveau, mit dem Basissatz cc-pVTZ für alle enthaltenen Elemente, wurden Dichteverteilungen der unbesetzten und besetzten Orbitale berechnet. Für HOMO-51 und HOMO-52 ergeben sich die in **Abb. 74** gezeigten Molekülorbitale, welche innerhalb der trigonal planen $[NS_3]$ -Ebene liegen.

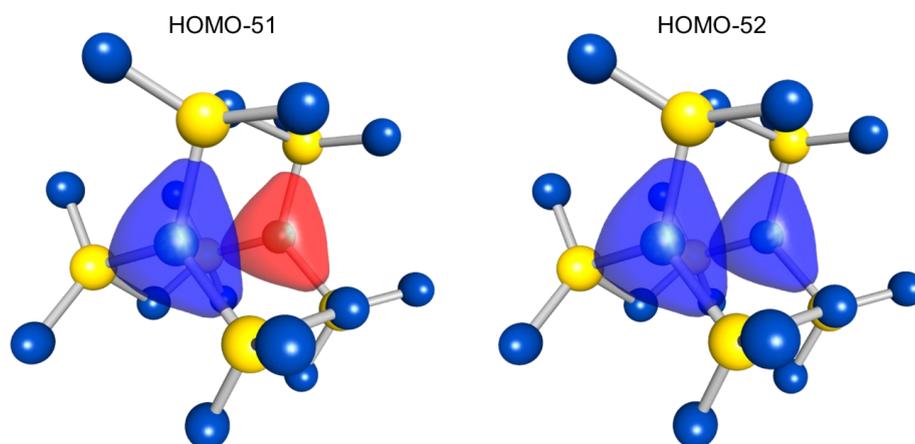


Abb. 74: HOMO-51 und HOMO-52; berechnet auf RI-MP2-Niveau mit dem Basissatz cc-pVTZ für die Elemente N, S und O. Isosurface von 0,075.

7.19.3 Schwingungsspektren

Tab. 41: Zuordnung der experimentell für $S_6N_2O_{15}$ bestimmten Banden des Infrarotspektrums. Quantenmechanische Berechnungen auf DFT-Niveau mit cc-pVTZ-Basissätzen für alle enthaltenen Atome.

Schwingungsmodi	Frequenz (Exp.) / cm^{-1}	Transmission / w. E.	Frequenz (DFT) / cm^{-1}	Intensität / $km\ mol^{-1}$
$\nu_{Asym.}\ O_t-S-O_t$	1512	0,63	1535	371,2
			1535	371,3
	1478	0,49	1490	182,9
	1316	0,11		
$\nu_{Sym.}\ O_t-S-O_t$	1232	0,80	1254	223,9
			1254	223,8
			1252	380,7
$\nu_{Asym.}\ N-S_3$	889	0,64	893	460,6
	846	0,67	893	460,4
$\nu_{Asym.}\ S-O_{br}-S$	834	0,66	831	1331,1
	826	0,66		
	803	0,62		
$\nu_{Sym.}\ S-O_{br}-S$	768	0,44	761	0,001
$\nu_{Sym.}\ S-O_{br}-S$	699	0,62	710	49,5
			710	49,4
$\nu_{Sym.}\ N-S_3, \delta\ O_t-S-O_t$	661	0,31	659	1,3
$\delta\ S-O_{br}-S$	587	0,14	582	15,3
			582	14,8
$\delta\ O_{br}-S-(O_t)_2$	531	1,00	560	302,5
			560	301,7
			547	297,9
$\delta_{Asym.}\ N-S_3$ entlang der N1-N2 Achse	448	0,62	469	0,003
$\delta_{Sym.}\ N-S_3$ entlang der N1-N2 Achse	414	0,62	406	16,6
$\delta\ S-O_{br}-S$	382	0,54	374	1,4
			374	1,4

8 Literaturverzeichnis

- [1] V. Karpenko, J. A. Norris, *Chem. Listy* **2002**, 96.
- [2] J. Weyer, *Geschichte der Chemie Band 1 – Altertum, Mittelalter, 16. bis 18. Jahrhundert*, Springer Berlin Heidelberg, **2018**.
- [3] M. J. King, M. S. Moats, W. G. Davenport, *Sulfuric Acid Manufacture : Analysis, Control and Optimization, Vol. 2*, Elsevier, Amsterdam, **2013**.
- [4] A. Magnus, *De Mineralibus. In: Alberti Magni Opera Omnia, Vol. 5*, Auguste und Aemile Borgnet, Paris, **1890**.
- [5] A. Magnus, *Albert Magnus' Book of Minerals, translated by Dorothy Wyckoff*, Clarendon Press, Oxford, **1967**.
- [6] N. N. Greenwood, A. Earnshaw, *Chemistry of the Elements*, Butterworth-Heinemann, Oxford, **1997**.
- [7] J. Weyer, *Geschichte der Chemie Band 2 – 19. und 20. Jahrhundert*, Springer Spektrum, Berlin, Heidelberg, **2018**.
- [8] R. Knietsch, *Ber. d. Dt. Chem. Ges.* **1901**, 34, 4069.
- [9] T. L. Muller, *Sulfuric Acid and Sulfur Trioxide; Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology, Vol. 23*, John Wiley & Sons, **2006**.
- [10] H. J. Becker, W. Gösele, N. Neth, J. Adlkofer, *Chem. Ing. Tech.* **1979**, 51, 789.
- [11] H. Wiesenberger, J. Kircher, *Stand der Technik in der Schwefelsäureerzeugung im Hinblick auf die IPPC-Richtlinie*, Umweltbundesamt GmbH Österreich, Wien, **2001**.
- [12] W. H. Evans, D. D. Wagman, *J. Res. Natl. Inst. Stand. Technol.* **1952**, 49, 141.
- [13] C. V. Herrmann, *Ind. Eng. Chem.* **1941**, 33, 898.
- [14] R. Weber, *Ber. d. Dt. Chem. Ges.* **1884**, 17, 2497.
- [15] C. Schultz-Sellack, *Ann. Phys. (Berl.)* **1870**, 215, 480.
- [16] C. Schultz-Sellack, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **1871**, 4, 109.
- [17] A. Berthoud, *Helv. Chim. Acta* **1922**, 5, 513.
- [18] A. Berthoud, *J. Chim. Phys.* **1922**, 20, 77.
- [19] A. Smits, P. Schoenmaker, *J. Chem. Soc.* **1926**, 129, 1108.
- [20] R. Grau, W. A. Roth, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1930**, 188, 173.
- [21] R. Westrik, C. H. Mac Gillavry, *Recl. Trav. Chim. Pays-Bas* **1941**, 60, 794.
- [22] R. Westrik, C. H. MacGillavry, *Acta Crystallogr. A* **1954**, 7, 764.
- [23] R. Pascard, C. Pascard-Billy, *Acta Crystallogr. A* **1965**, 18, 830.
- [24] W. S. McDonald, D. W. J. Cruickshank, *Acta Crystallogr. A* **1967**, 22, 48.
- [25] H. Gerding, J. Lecomte, *Physica* **1939**, 6, 737.
- [26] G. E. Walrafen, T. F. Young, *Trans. Faraday Soc.* **1960**, 56, 1419.
- [27] R. W. Lovejoy, J. H. Colwell, D. F. Eggers, G. D. Halsey, *J. Chem. Phys.* **1962**, 36, 612.
- [28] H. Gerding, W. J. Nijveld, G. J. Muller, *Nature* **1936**, 137, 1033.

- [29] E. S. Scott, L. F. Audrieth, *J. Chem. Educ.* **1954**, *31*, 168.
- [30] E. Beckmann, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1912**, *77*, 90.
- [31] D. C. Abercromby, P. F. Tiley, *J. Chem. Soc.* **1963**, 4902.
- [32] E. E. Gilbert, *Chem. Rev.* **1962**, *62*, 549.
- [33] A. F. Holleman, E. Wiberg, N. Wiberg, *Lehrbuch der Anorganischen Chemie*, 102. Ed., Walter de Gruyter, Berlin, **2007**.
- [34] W. Hönle, *Z. Kristallog.* **1991**, *196*, 279.
- [35] K. Stopperka, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1966**, *345*, 264.
- [36] J. Nilges, J. Schrage, *Fluid Phase Equilib.* **1991**, *68*, 247.
- [37] G. E. Walrafen, *J. Chem. Phys.* **1964**, *40*, 2326.
- [38] E. Thilo, A. Winkler, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1969**, *365*, 180.
- [39] R. Mercier, J. Douglade, F. Theobald, *Acta Crystallogr. A* **1975**, *B31*, 2081.
- [40] H. Siebert, U. Woerner, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1977**, *429*, 39.
- [41] J. Douglade, R. Mercier, H. Vivier, *Acta Crystallogr. A* **1978**, *B34*, 3163.
- [42] C. Logemann, J. Bruns, L. V. Schindler, V. Zimmermann, M. S. Wickleder, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2015**, *641*, 831.
- [43] P. Baumgarten, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **1934**, *67*, 1100.
- [44] P. Baumgarten, E. Thilo, *Ber. Dtsch. Chem. Ges. B* **1938**, *71*, 2596.
- [45] H.-A. Lehmann, K. Arnold, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1967**, *355*, 225.
- [46] H. Bülter, Masterarbeit, Carl von Ossietzky Universität Oldenburg (Oldenburg), **2012**.
- [47] J. Bruns, T. Klüner, M. S. Wickleder, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2013**, *52*, 2590; *Angew. Chem.* **2013**, *125*, 2650.
- [48] J. Bruns, O. Niehaus, R. Pöttgen, M. S. Wickleder, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2015**, *641*, 1002.
- [49] J. Bruns, M. Hänsch, M. S. Wickleder, *Inorg. Chem.* **2015**, *54*, 5681.
- [50] L. V. Schindler, A. Becker, M. Wieckhusen, T. Klüner, M. S. Wickleder, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2016**, *55*, 16165; *Angew. Chem.* **2016**, *128*, 16399-16401.
- [51] L. V. Schindler, M. Struckmann, A. Becker, M. S. Wickleder, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2017**, *2017*, 958.
- [52] E. Divers, T. Haga, *J. Chem. Soc., Trans.* **1896**, *69*, 1634.
- [53] F. A. Kanda, A. J. King, *J. Am. Chem. Soc.* **1951**, *73*, 2315.
- [54] P. Baumgarten, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **1926**, *59*, 1166.
- [55] M. Goehring, H. Hohenschutz, R. Appel, *Z. Naturforschg.* **1954**, *9b*, 678.
- [56] S. Brownstein, E. Gabe, F. Lee, B. Louie, *J. Org. Chem.* **1988**, *53*, 951.
- [57] U. Betke, W. Dononelli, T. Klüner, M. S. Wickleder, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2011**, *50*, 12361; *Angew. Chem.* **2011**, *123*, 12569.
- [58] C. Logemann, T. Klüner, M. S. Wickleder, *Chem. Eur. J.* **2011**, *17*, 758.

- [59] C. Logemann, T. Klüner, M. S. Wickleder, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2012**, *51*, 4997; *Angew. Chem.* **2012**, *124*, 5082.
- [60] J. Bruns, T. Klüner, M. S. Wickleder, *Chem. Eur. J.* **2014**, *20*, 7222.
- [61] J. Bruns, D. van Gerven, T. Klüner, M. S. Wickleder, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2016**, *55*, 8121; *Angew. Chem.* **2016**, *128*, 8253.
- [62] H. Lynton, M. R. Truter, *J. Chem. Soc.* **1960**, 5112.
- [63] J. Douglade, R. Mercier, *Acta Crystallogr. A* **1979**, *B35*, 1062.
- [64] F. W. Einstein, A. C. Willis, *Acta Crystallogr. A* **1981**, *B37*, 218.
- [65] M. A. Simonov, S. V. Shkovrov, S. I. Troyanov, *Kristallografiya* **1988**, *33*, 502.
- [66] M. Jansen, R. Müller, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1997**, *623*, 1055.
- [67] A. Kornath, O. Blecher, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2002**, *628*, 625.
- [68] K. Ståhl, T. Balic-Zunic, F. da Silva, K. Michael Eriksen, R. W. Berg, R. Fehrmann, *J. Solid State Chem.* **2005**, *178*, 1697.
- [69] L. Richtera, J. Taraba, J. Touzin, *Collect. Czech. Chem. Commun.* **2006**, *71*, 155.
- [70] K. Ståhl, R. W. Berg, K. M. Eriksen, R. Fehrmann, *Acta Crystallogr. A* **2009**, *B65*, 551.
- [71] U. Betke, M. S. Wickleder, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2011**, *2011*, 4400.
- [72] C. Logemann, M. S. Wickleder, *Inorg. Chem.* **2011**, *50*, 11111.
- [73] P. J. Malinowski, M. Derzsi, A. Budzianowski, P. J. Leszczyński, B. Gawel, Z. Mazej, W. Grochala, *Chem. Eur. J.* **2011**, *17*, 10524.
- [74] U. Betke, M. S. Wickleder, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2012**, *2012*, 306.
- [75] J. Bruns, M. Eul, R. Pöttgen, M. S. Wickleder, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2012**, *51*, 2204; *Angew. Chem.* **2012**, *124*, 2247.
- [76] C. Logemann, D. Gunzelmann, T. Klüner, J. Senker, M. S. Wickleder, *Chem. Eur. J.* **2012**, *18*, 15495.
- [77] C. Logemann, K. Rieß, M. S. Wickleder, *Chem.: Asian J.* **2012**, *7*, 2912.
- [78] C. Logemann, J. Witt, D. Gunzelmann, J. Senker, M. S. Wickleder, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2012**, *638*, 2053.
- [79] K. Rieß, Dissertation, Carl von Ossietzky Universität Oldenburg (Oldenburg), **2012**.
- [80] M. Daub, K. Kazmierczak, P. Gross, H. Höpfe, H. Hillebrecht, *Inorg. Chem.* **2013**, *52*, 6011.
- [81] M. Daub, K. Kazmierczak, H. A. Höpfe, H. Hillebrecht, *Chem. Eur. J.* **2013**, *19*, 16954.
- [82] C. Logemann, M. S. Wickleder, *Z. Kristallogr. NCS* **2013**, *228*, 161.
- [83] C. Logemann, J. Witt, M. S. Wickleder, *Z. Kristallogr. NCS* **2013**, *228*, 159.
- [84] C. Logemann, H. Kleineberg, J. Ohlert, M. S. Wickleder, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2013**, *639*, 2796.
- [85] J. Bruns, L. V. Schindler, M. S. Wickleder, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2014**, *640*, 2345.
- [86] M. Daub, H. A. Höpfe, H. Hillebrecht, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2014**, *640*, 2914.

- [87] J. Bruns, C. Logemann, A. Weiz, C. Kolb, M. S. Wickleder, *Z. Naturforsch. B* **2015**, *70*, 3.
- [88] K. Rieß, C. Logemann, M. S. Wickleder, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2017**, *643*, 256.
- [89] R. Shannon, *Acta Crystallogr. A* **1976**, *32*, 751.
- [90] D. W. J. Cruickshank, *Acta Crystallogr. A* **1964**, *17*, 684.
- [91] K. Eriks, C. H. MacGillavry, *Acta Crystallogr.* **1954**, *7*, 430.
- [92] C. Logemann, T. Klüner, M. S. Wickleder, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2012**, *638*, 758.
- [93] J. Bruns, T. Klüner, M. S. Wickleder, *Chem.: Asian J.* **2014**, *9*, 1594.
- [94] L. V. Schindler, T. Klüner, M. S. Wickleder, *Chem. Eur. J.* **2016**, *22*, 13865.
- [95] R. de Vries, F. C. Mijlhoff, *Acta Crystallogr. A* **1969**, *B25*, 1696.
- [96] P. Pyykkö, M. Atsumi, *Chem. Eur. J.* **2009**, *15*, 186.
- [97] G. Nickless, *Inorganic sulphur chemistry*, Elsevier Pub. Co., Amsterdam; New York, **1968**.
- [98] M. Schmidt, W. Siebert, K. W. Bagnall, *The Chemistry of Sulphur, Selenium, Tellurium and Polonium*, Pergamon Press, Braunschweig, **1975**.
- [99] T. T. Tidwell, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2001**, *40*, 331.
- [100] W. Schlenk, A. Thal, *Ber. d. Dt. Chem. Ges.* **1913**, *46*, 2840.
- [101] A. Weiz, J. Bruns, M. S. Wickleder, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2014**, *640*, 27.
- [102] L. V. Schindler, A. Becker, M. S. Wickleder, *Chem. Eur. J.* **2016**, *22*, 17538.
- [103] L. V. Schindler, M. S. Wickleder, *Z. Naturforsch. B* **2017**, *72*, 63.
- [104] A. N. Campbell, N. O. Smith, *Trans. Faraday Soc.* **1937**, *33*, 545.
- [105] L. V. Schindler, M. S. Wickleder, *New J. Chem.* **2017**, *41*, 56.
- [106] K. Pruett, *Compass Corrosion Guide II, A Guide to Chemical Resistance of Metals and Engineering Plastics*, Compass Publications, La Jolla, California (USA), **1983**.
- [107] *Betriebsanleitung VACUU-VIEW extended*, VACUUBRAND GMBH + CO KG, Wertheim (DE), **2018**.
- [108] *Produktkatalog: Manometer Industrieausführung*, Swagelok Company, **2019**.
- [109] G. Kahlbaum, *Ber. d. Dt. Chem. Ges.* **1896**, *29*, 69.
- [110] C. M. Gable, H. F. Betz, S. H. Maron, *JACS* **1950**, *72*, 1445.
- [111] A. Rabenau, *Angew. Chem. Int. Ed.* **1985**, *24*, 1026; *Angew. Chem.* **1985**, *97*, 1017.
- [112] W. S. Sheldrick, M. Wachhold, *Angew. Chem. Int. Ed.* **1997**, *36*, 206; *Angew. Chem.* **1997**, *109*, 214.
- [113] *DIN EN 1595: Druckgeräte aus Borosilikatglas 3.3*.
- [114] J.-G. Eon, M. Nespolo, *Acta Crystallogr. B* **2015**, *71*, 34.
- [115] F. Edhokkar, A. Hadrich, M. Graia, *Solid State Ion.* **2017**, *308*, 139.
- [116] M. Nespolo, G. Ferraris, G. Ivaldi, R. Hoppe, *Acta Crystallogr. B* **2001**, *57*, 652.
- [117] M. Nespolo, G. Ferraris, H. Ohashi, *Acta Crystallogr. B* **1999**, *55*, 902.

- [118] M. Nespolo, *Acta Crystallogr. B* **2016**, 72, 51.
- [119] M. Nespolo, B. Guillot, *J. Appl. Crystallogr.* **2016**, 49, 317.
- [120] R. Hoppe, *Angew. Chem.* **1966**, 78, 52.
- [121] R. Hoppe, *Angew. Chem.* **1970**, 82, 7.
- [122] R. Hoppe, *Z. Kristallog.* **1979**, 150, 23.
- [123] R. Hoppe, S. Voigt, H. Glaum, J. Kissel, H. P. Müller, K. Bernet, *J. Less-Common Met.* **1989**, 156, 105.
- [124] R. J. Gillespie, E. A. Robinson, *Can. J. Chem.* **1962**, 40, 658.
- [125] I. J. S. Fairlamb, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2015**, 54, 10415; *Angew. Chem.* **2015**, 127, 10558.
- [126] J. M. Bernstein, *Polymorphism in molecular crystals, Vol. 14*, Oxford University Press, New York, **2002**.
- [127] J.-P. Brog, C.-L. Chanez, A. Crochet, K. M. Fromm, *RSC Adv.* **2013**, 3, 16905.
- [128] G. C. Pimentel, A. L. McClellan, *Annu. Rev. Phys. Chem.* **1971**, 22, 347.
- [129] E. Arunan, R. Desiraju Gautam, A. Klein Roger, J. Sadlej, S. Scheiner, I. Alkorta, C. Clary David, H. Crabtree Robert, J. Dannenberg Joseph, P. Hobza, G. Kjaergaard Henrik, C. Legon Anthony, B. Mennucci, J. Nesbitt David, *Pure Appl. Chem.* **2011**, 83, 1637.
- [130] A. Novak, *Struct. Bonding* **1974**, 177.
- [131] T. Steiner, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2002**, 41, 48; *Angew. Chem.* **2002**, 114, 50.
- [132] R. J. Gillespie, J. Milne, M. Morton, *Inorg. Chem.* **1968**, 7, 2221.
- [133] R. Gillespie, J. Milne, *Inorg. Chem.* **1966**, 5, 1577.
- [134] R. D. W. Kemmitt, M. Murray, V. M. McRae, R. D. Peacock, M. C. R. Symons, T. A. O'Donnell, *J. Chem. Soc.* **1968**, 862.
- [135] J. Arotzky, H. C. Mishra, M. C. R. Symons, *J. Chem. Soc.* **1961**, 12.
- [136] A. Bali, K. C. Malhotra, *Inorg. Nucl. Chem. Lett.* **1976**, 38, 411.
- [137] R. J. Gillespie, R. Kapoor, R. Faggiani, C. J. L. Lock, M. Murchie, J. Passmore, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1983**, 8.
- [138] C. G. Davies, R. J. Gillespie, P. R. Ireland, J. M. Sowa, *Can. J. Chem.* **1974**, 52, 2048.
- [139] N. G. Connelly, T. Damhus, R. M. Hartshorn, A. T. Hutton, *Nomenclature of Inorganic Chemistry – IUPAC Recommendations*, Royal Society of Chemistry, Cambridge, U.K., **2005**.
- [140] M. Struckmann, Masterarbeit, Carl von Ossietzky Universität Oldenburg (Oldenburg), **2014**.
- [141] L. Gerhards, Forschungsbericht, Carl von Ossietzky Universität Oldenburg (Oldenburg), **2017**.
- [142] U. Betke, M. S. Wickleder, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2012**, 638, 45.
- [143] U. Betke, Carl von Ossietzky Universität Oldenburg (Oldenburg), **2007**.
- [144] U. Betke, M. S. Wickleder, *Inorg. Chem.* **2011**, 50, 858.

- [145] U. Betke, K. Neuschulz, M. S. Wickleder, *Chem. Eur. J.* **2011**, *17*, 12784.
- [146] J. R. Dilworth, S. K. Ibrahim, S. Roz Khan, M. B. Hursthouse, A. A. Karaulov, *Polyhedron* **1990**, *9*, 1323.
- [147] B. J. Coe, S. J. Glenwright, *Coord. Chem. Rev.* **2000**, *203*, 5.
- [148] L. O. Atovmyan, M. A. Porai-Koshits, *J. Struct. Chem.* **1970**, *10*, 740.
- [149] U. Öpik, M. H. L. Pryce, *Proc. R. Soc. Lond. A* **1957**, *238*, 425.
- [150] R. G. Pearson, *J. Mol. Struct.* **1983**, *103*, 25.
- [151] R. G. Pearson, *JACS* **1969**, *91*, 4947.
- [152] P. Baumgarten, C. Brandenburg, *Ber. Dtsch. Chem. Ges. B* **1939**, *72*, 555.
- [153] G. Tomaschun, Bachelorarbeit, Carl von Ossietzky Universität Oldenburg (Oldenburg), **2013**.
- [154] D. Schwarzenbach, S. C. Abrahams, H. D. Flack, W. Gonschorek, T. Hahn, K. Huml, R. E. Marsh, E. Prince, B. E. Robertson, J. S. Rollett, A. J. C. Wilson, *Acta Crystallogr. A* **1989**, *45*, 63.
- [155] D. Schwarzenbach, S. C. Abrahams, H. D. Flack, E. Prince, A. J. C. Wilson, *Acta Crystallogr. A* **1995**, *51*, 565.
- [156] R. Faggiani, R. J. Gillespie, R. Kapoor, C. J. L. Lock, J. E. Vekris, *Inorg. Chem.* **1988**, *27*, 4350.
- [157] J. V. Tillack, C. H. L. Kennard, *J. Chem. Soc.* **1970**, 1637.
- [158] J. R. Hall, R. A. Johnson, C. H. L. Kennard, G. Smith, B. W. Skelton, A. H. White, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1980**, 1091.
- [159] P. Barbier, Y. Parent, G. Mairesse, *Acta Crystallogr. B* **1979**, *35*, 1308.
- [160] D. W. J. Cruickshank, D. W. Jones, *Acta Crystallogr. A* **1963**, *16*, 877.
- [161] G. A. Jeffrey, D. W. Jones, *Acta Crystallogr. A* **1956**, *9*, 283.
- [162] P. G. Hodgson, F. H. Moore, C. H. L. Kennard, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1976**, 1443.
- [163] G. W. Cox, T. M. Sabine, V. M. Padmanabhan, N. T. Ban, M. K. Chung, A. J. Surjadi, *Acta Crystallogr. A* **1967**, *23*, 578.
- [164] L. Pauling, M. L. Huggins, *Z. Kristallogr. Cryst. Mater.* **1934**, *87*, 205.
- [165] J. R. Carruthers, K. Prout, D. J. Watkin, *Cryst. Struct. Comm.* **1981**, *10*, 1217.
- [166] J. B. Nielsen, P. Zylka, M. Kronberg, X. Zeng, K. D. Robinson, S. G. Bott, H. Zhang, J. L. Atwood, H. Oberhammer, H. Willner, J. S. Thrasher, *J. Mol. Struct.* **2017**, *1132*, 11.
- [167] A. F. Cameron, F. D. Duncanson, *Acta Crystallogr. B* **1976**, *32*, 1563.
- [168] A. Gieren, B. Dederer, H. W. Roesky, N. Amin, O. Petersen, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1978**, *440*, 119.
- [169] C. Leben, M. Jansen, *Z. Naturforsch. B* **1999**, *54*, 757.
- [170] H. W. Roesky, W. Clegg, J. Schimkowiak, M. Schmidt, M. Witt, G. M. Sheldrick, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1982**, 2117.
- [171] X. Zeng, H. Beckers, E. Bernhardt, H. Willner, *Inorg. Chem.* **2011**, *50*, 8679.

- [172] G. MacLean, J. Passmore, P. S. White, A. Banister, J. A. Durrant, *Can. J. Chem.* **1981**, *59*, 187.
- [173] J. Weiss, *Z. Naturforsch. B* **1961**, *16b*, 477.
- [174] E. Rodek, N. Amin, H. W. Roesky, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1979**, *457*, 123.
- [175] H. Bartl, E. Rodek, *Z. Kristallogr.* **1979**, *149*, 101.
- [176] R. Boese, M. Graw, A. Haas, C. Krüger, A. Mönicke, J. Schlagheck, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1999**, *625*, 1261.
- [177] P. G. Jones, W. Pinkert, G. M. Sheldrick, *Acta Crystallogr. C* **1983**, *39*, 827.
- [178] N. T. Johnson, M. R. Probert, *Pythonskript zum Konvertieren der Beugungsbilder (cbf zu sfrm)*, Newcastle University (Großbritannien), **2016**.
- [179] G. Sheldrick, SHELXS-86/-97, *Programm zur Lösung von Kristallstrukturen*, Göttingen, **1997**.
- [180] G. Sheldrick, *Acta Crystallogr. A* **2008**, *A64*, 112.
- [181] G. Sheldrick, *Acta Crystallogr. A* **2015**, *71*, 3.
- [182] G. Sheldrick, *Acta Crystallogr.* **2015**, *C71*, 3.
- [183] O. V. Dolomanov, L. J. Bourhis, R. J. Gildea, J. A. K. Howard, H. Puschmann, *J. Appl. Crystallogr.* **2009**, *42*, 339.
- [184] K. Brandenburg, Diamond 4.6.1, *Kristall*, Bonn, **2019**.
- [185] Stoe & Cie GmbH, X-RED32 1.53, Darmstadt, **2009**.
- [186] Bruker Analytical X-Ray Systems, SAINT, *Datenreduktions*, Madison, **2006**.
- [187] W. Kabsch, XDS, *Programmpaket zur Reduktion 2*, Heidelberg, **2019**.
- [188] G. M. Sheldrick, SADABS-2014/4, *Programm für die Absorptionskorrektur von Flächendetektoren*, Göttingen, **2014**.
- [189] D. Casanova, J. Cirera, M. Llunell, P. Alemany, D. Avnir, S. Alvarez, *JACS* **2004**, *126*, 1755.
- [190] M. Pinsky, D. Avnir, *Inorg. Chem.* **1998**, *37*, 5575.
- [191] J. Cirera, P. Alemany, S. Alvarez, *Chem. Eur. J.* **2004**, *10*, 190.
- [192] S. Alvarez, D. Avnir, M. Llunell, M. Pinsky, *New J. Chem.* **2002**, *26*, 996.
- [193] A. Ruiz-Martínez, D. Casanova, S. Alvarez, *Dalton Trans.* **2008**, 2583.
- [194] W. Kabsch, *Acta Crystallogr. A* **1976**, *32*, 922.
- [195] W. Kabsch, *Acta Crystallogr. A* **1978**, *34*, 827.
- [196] V. N. Maiorov, G. M. Crippen, *J. Mol. Biol.* **1994**, *235*, 625.
- [197] L. Pauling, *JACS* **1929**, *51*, 1010.
- [198] E. Madelung, *Phys. Z* **1918**, *19*, 524.
- [199] iSpy Package, *Open*, (ispyconnect.com), **2016**.
- [200] K. Schwarz, ffmpeg, *Programmpaket zur Bearbeitung und Erstellung von Videoaufnahmen*, (ffmpeg.zeranoe.com/builds/), **2020**.
- [201] A. D. Becke, *J. Chem. Phys.* **1993**, *98*, 5648.

- [202] C. Møller, M. S. Plesset, *Phys. Rev.* **1934**, *46*, 618.
- [203] M. J. Frisch, G. W. Trucks, H. B. Schlegel, G. E. Scuseria, M. A. Robb, J. R. Cheeseman, G. Scalmani, V. Barone, G. A. Petersson, H. Nakatsuji, X. Li, M. Caricato, A. V. Marenich, J. Bloino, B. G. Janesko, R. Gomperts, B. Mennucci, H. P. Hratchian, J. V. Ortiz, A. F. Izmaylov, J. L. Sonnenberg, Williams, F. Ding, F. Lipparini, F. Egidi, J. Goings, B. Peng, A. Petrone, T. Henderson, D. Ranasinghe, V. G. Zakrzewski, J. Gao, N. Rega, G. Zheng, W. Liang, M. Hada, M. Ehara, K. Toyota, R. Fukuda, J. Hasegawa, M. Ishida, T. Nakajima, Y. Honda, O. Kitao, H. Nakai, T. Vreven, K. Throssell, J. A. Montgomery Jr., J. E. Peralta, F. Ogliaro, M. J. Bearpark, J. J. Heyd, E. N. Brothers, K. N. Kudin, V. N. Staroverov, T. A. Keith, R. Kobayashi, J. Normand, K. Raghavachari, A. P. Rendell, J. C. Burant, S. S. Iyengar, J. Tomasi, M. Cossi, J. M. Millam, M. Klene, C. Adamo, R. Cammi, J. W. Ochterski, R. L. Martin, K. Morokuma, O. Farkas, J. B. Foresman, D. J. Fox, Gaussian 09 Revision B.01, Wallingford, CT, **2010**.
- [204] J. P. Perdew, K. Burke, M. Ernzerhof, *Phys. Rev. Lett.* **1996**, *77*, 3865.
- [205] M. Ernzerhof, G. E. Scuseria, *J. Chem. Phys.* **1999**, *110*, 5029.
- [206] T. H. Dunning Jr., *J. Chem. Phys.* **1989**, *90*, 1007.
- [207] R. A. Kendall, T. H. D. Jr., R. J. Harrison, *J. Chem. Phys.* **1992**, *96*, 6796.
- [208] K. A. Peterson, *J. Chem. Phys.* **2003**, *119*, 11099.
- [209] C. Steffen, K. Thomas, U. Huniar, A. Hellweg, O. Rubner, A. Schroer, *J. Comput. Chem.* **2010**, *31*, 2967.
- [210] Bruker Optik GmbH, OPUS 6.5, *Spektroskopiesoftware für die Messung*, Deutschland, **2009**.
- [211] Bruker Optik GmbH, OPUS 7.5, *Spektroskopiesoftware für die Messung*, Deutschland, **2018**.
- [212] C. C. Addison, G. S. Brownlee, N. Logan, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1972**, 1440.
- [213] M. Zegke, A. Weiz, *Arbeitskreisvorschrift von Uran(III)-iodid*, Köln, **2019**.
- [214] Bruker AXS Inc., Apex3 v2018.7-2, *Softwarepaket für die Einkristall*, Madison, Wisconsin, USA, **2018**.
- [215] E. Prince (Editor), *International Tables for Crystallography, Vol. C*, 3. Ed., John Wiley & Sons Inc., New York, **2004**.

9 Abbildungsverzeichnis

Abb. 1:	Die dem seit dem Mittelalter zur Schwefelsäureherstellung genutzten Verfahren des Vitriolbrennens zugrunde liegenden chemischen Reaktionen.[1, 3]	1
Abb. 2:	Reaktionsgleichungen und -enthalpien im Doppelkontaktverfahren zur Herstellung von Schwefelsäure.	2
Abb. 3:	Strukturen der monomeren, trimeren und kettenpolymeren Formen von Schwefeltrioxid. ^[6, 22, 24] Durchschnittliche Bindungslängen zwischen Schwefel- (gelb) und Sauerstoffatomen (blau) in <i>pm</i>	3
Abb. 4:	Addition von SO ₃ ausgehend von einem Oxid unter Bildung von Polysulfat-Anionen, (S _n O _{3n+1}) ²⁻	4
Abb. 5:	Anzahl literaturbekannter Kristallstrukturen von Polysulfaten in der Anorganischen Strukturdatenbank ICSD (Version 2019.2).	5
Abb. 6:	Histogramm von S–O-Abständen (137 bis 172 pm) in Kristallstrukturen mit Disulfat-Anionen aus Datensätzen der ICSD (62) und CSD (2). Aus dem Vergleich ausgenommen wurden Strukturmodelle mit Fehlernotierungen sowie die mit Hydrogendisulfat-Anion, H(S ₂ O ₇) ⁻ , und die der Dischwefelsäure, H ₂ S ₂ O ₇ . Im Bereich von 172 bis 270 pm wurden keine S–O-Abstände dokumentiert. ^[42, 57, 58, 61-75, 77, 78, 80-88]	6
Abb. 7:	Kristallstrukturen der komplexen Anionen aus Li ₂ [Ge(S ₂ O ₇) ₃] (links) und Sr ₂ [Ge(S ₂ O ₇) ₄] (rechts). ^[77, 78] Die Germaniumatome sind in Schwarz, die Schwefelatome in Gelb und die Sauerstoffatome in Blau gezeichnet.	8
Abb. 8:	Histogramm der S–O-Abstände in den Kristallstrukturen der (Hydrogen)-Trisulfat-Anionen. ^[85, 90, 92, 94] Die in Richtung Addukt-SO ₃ zeigenden S–O _{br} -Bindungen werden als <i>terminale</i> und die in Richtung Zentrum des Anions gerichteten als <i>vicinale</i> Bindungen bezeichnet.....	10
Abb. 9:	Bindungslängenalternanz der S–O _{br} -Bindungen in (NH ₄) ₂ (S ₆ O ₁₉). Kursiv eingezeichnete Bindungslängen in <i>pm</i> . S–O–S-Winkel der endständigen SO ₃ -Einheiten in Grau.....	11
Abb. 10:	Darstellung von SO ₃ aus O ₂ - und SO ₂ -Gas. Die Gase werden über CaCl ₂ gefüllte Säulen getrocknet und über ein Dreiwegeventil vereint. Chemisch inerte Verbindungsstücke aus FEP-Schlauch (a) führen das Gasgemisch durch ein Reaktionsrohr aus Quarzglas (b). Der in diesem Rohr befindliche Katalysator, bestehend aus V ₂ O ₅ -beschichtetem Kieselgel, wird über einen Widerstandsrohröfen (c) auf 450 °C geheizt. Das entstehende gasförmige SO ₃ kondensiert im dahinter geschalteten U-Rohr (d) unter Zuhilfenahme eines Eisbades. Nichtverbrauchte Reaktionsgase reagieren in den nachgeschalteten Waschflaschen ab.....	13
Abb. 11:	Darstellung von SO ₃ (links) mit anschließendem Abschmelzen des Solvothermalansatzes an einer Vakuumabschmelzapparatur (rechts).....	15
Abb. 12:	Destillation von γ-SO ₃ aus rauchender Schwefelsäure (H ₂ SO ₄ ·xSO ₃) und Phosphorpentoxid (P ₂ O ₅). Glasbauteile inkl. Bürettenkörper (0,01(2) mL Graduierung) aus Borosilikatglas 3.3. V1–V6: PTFE-Spindelventile. Oliven O1–O3 an den Schutzgasrechen über FEP-Schlauch. Die IR-Wärmebildaufnahme gibt die Temperatur am Übergang zum Bürettenkörper wieder (vgl. Siedepunkt γ-SO ₃ 44,8 °C bei 1 atm) ^[9]	17
Abb. 13:	Vergleich der bestimmten Volumina V _{soll} , V _{ist} und die daraus resultierenden Differenzen sowie deren Mittelwert und Fehler ΔV (0,077(6) mL ≅ 0,15(1) g). Dichte ρ _{SO₃} bei 20 °C = 1,920 g · ml ⁻¹ . ^[18]	19
Abb. 14:	Dampfdruckkurve von Schwefeltrioxid im Bereich von 59–224 °C. Eingezeichnete Temperaturwerte entstammen Druckversuchen SO ₃ gefüllter Glasampullen.	21
Abb. 15:	Glasofen vor der Isolierung mit Steinwolle. Das rote Kunststoffrohr am rechten Ende dient als Platzhalter für die spätere Öffnung zum Beobachten der Reaktion.....	23
Abb. 16:	Momentaufnahmen während der Heizphase (links) zeigen die entstehenden Phasen bei der entsprechenden Temperatur am Ende der Ampulle. Die Aufnahme unter dem Lichtmikroskop	

	(rechts) zeigt die beiden unterschiedlichen Phasen rot und blau im starken Kontrast nebeneinander.....	26
Abb. 17:	Momentaufnahmen ausgehend von deutlich sichtbaren roten Kristallen von Raumtemperatur bis 120 °C und zurück.....	28
Abb. 18:	Ellipsoiden-Darstellung des gefundenen $[\text{Pd}_3(\text{S}_2\text{O}_7)_3]$ -Trimers. Die thermischen Ellipsoide sind mit einer Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 70% gezeichnet.....	29
Abb. 19:	Kristallstruktur von $[\text{Pd}_3(\text{S}_2\text{O}_7)_3]$ entlang zweier kristallographischer Raumrichtungen <i>a</i> (links) und <i>c</i> (rechts), welche sich durch eine Drehung um $103,293(2)^\circ$ ineinander überführen lassen. Zur besseren Übersicht wurden die Polyeder unterschiedlicher Trimere in Gelb und Blau gezeichnet.....	30
Abb. 20:	Intermolekulare Abstände benachbarter $[\text{Pd}_3(\text{S}_2\text{O}_7)_3]$ -Trimere in <i>pm</i>	30
Abb. 21:	Übereinstimmung des experimentell bestimmten Strukturmodells (farbige Ellipsoiden-Darstellung mit 50%iger Aufenthaltswahrscheinlichkeit) mit der Geometrieoptimierung aus Berechnungen mithilfe der DFT (PBE0-Niveau) (hellgrünes transparentes Kugel-Stab-Modell).....	31
Abb. 22:	Experimentell erhaltenes IR- und Raman-Spektrum schwarz (—) im Vergleich mit denen aus DFT-Rechnungen erhaltenen Schwingungsmodi in Grau (—). Das mit Stern * im Raman Spektrum markierte Signal entstammt $\text{S}-\text{O}_{\text{br}}-\text{S}$ -Skelettschwingungen nicht näher charakterisierter Polysulfatspezies, die beim Zerfall der Ursprungsverbindung durch die Bestrahlung mit dem Raman-Laser entstehen. ^[124]	32
Abb. 23:	Vergleich der auftretenden Bindungslängen in $[\text{Pd}_3(\text{S}_2\text{O}_7)_3]$ (rot) mit denen in $[\text{Pd}_3(\text{OAc})_6]$ (grau) ^[125] und $\text{Pd}(\text{S}_2\text{O}_7)$ (blau) ^[75]	34
Abb. 24:	Aufnahme der kristallisierten festen Phasen im Ansatz aus Iod und SO_3	36
Abb. 25:	Darstellung unterschiedlicher Strukturen der $(\text{S}_6\text{O}_{19})^{2-}$ -Anionen in den Verbindungen 2–5 . Die thermischen Ellipsoide sind mit einer Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 70% gezeichnet.....	38
Abb. 26:	Beobachtete Bindungslängenalternanz in den Strukturen der in diesem Kapitel vorgestellten Hexasulfate 2–5 . Die Bezeichnungen der <i>vicinalen</i> und <i>terminalen</i> $\text{S}-\text{O}_{\text{br}}$ -Abstände sowie die Auslenkung δ der terminalen SO_3 -Einheit wurden beispielhaft am Hexasulfat-Anion der Cäsiumverbindung veranschaulicht. Das aufgrund seiner Symmetrie abweichende Hexasulfat-Anion in der Kristallstruktur von 5 ist zur besseren Vergleichbarkeit im Widerspruch zu seiner ursprünglichen Atombezeichnung mit in die Abbildung aufgenommen worden.....	39
Abb. 27:	Kation-Sauerstoff-Polyeder in den Verbindungen $\text{K}_2(\text{S}_6\text{O}_{19})$ und $\text{Cs}_2(\text{S}_6\text{O}_{19})$	40
Abb. 28:	Wasserstoffbrücken ($\text{N}-\text{H}\cdots\text{O}-\text{S}$) zwischen Ammoniumkationen und terminalen Sauerstoffatomen der äußeren Sulfattetraeder des $(\text{S}_6\text{O}_{19})^{2-}$ -Anions in Verbindung 2	41
Abb. 29:	Die Struktur des $(\text{I}_4)^{2+}$ -Kations und dessen Umgebung der Sauerstoffatomlagen in dem hier vorgestellten Hexasulfat 5 . Die thermischen Ellipsoide sind mit einer Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 70% dargestellt. Für die in dieser Abbildung gezeigten Iod-Sauerstoffabstände wurde jeweils der nächstliegende und entfernteste Abstand in <i>pm</i> eingezeichnet.....	41
Abb. 30:	Die Strukturen von $(\text{I}_4)(\text{S}_6\text{O}_{19})$, $(\text{NH}_4)_2(\text{S}_6\text{O}_{19})$, $\text{Cs}_2(\text{S}_6\text{O}_{19})$ und $\text{K}_2(\text{S}_6\text{O}_{19})$ entlang ihrer kristallographischen Raumrichtungen <i>a</i> und <i>b</i> . Die Polyeder einzelner Hexasulfat-Anionen sind zur besseren Übersicht in gelber und blauer Farbe abgebildet.....	42
Abb. 31:	Vergleich der Ammoniumumgebung um das Hexasulfat-Anion der beiden $(\text{NH}_4)_2(\text{S}_6\text{O}_{19})$ -Polymorphe. Gezeigte $\text{N}\cdots\text{O}$ -/Donor-Akzeptor-Abstände im Bereich von 279,1(2)–314,7(2) pm in der literaturbekannten Kristallstruktur ^[50] und 283(1)–311(1) pm in der von Verbindung 2	44
Abb. 32:	Vergleich der Abstände $\text{O}_{\text{br}}-(\text{SO}_3)$ und der Auslenkung δ in <i>pm</i> . Die Werte für Literaturverbindungen wurden aus den Datensätzen der ICSD- bzw. CSD-Datenbanken entnommen. ^[50, 69]	45
Abb. 33:	Struktur des Pentasulfat-Anions und zwei benachbarter SO_3 -Moleküle. Die Aufenthaltswahrscheinlichkeit der thermischen Ellipsoide beträgt 50%. Für die SO_3 -Moleküle wurden zwei von vier statistischen Besetzungslagen gewählt. Gezeigte Abstände in <i>pm</i>	47

- Abb. 34:** Die in Form eines grünen Gitternetzes (0,1 Res/Å) gezeichnete Elektronendichte um das S4-Atom. Sie lässt sich den Sauerstoffatomen einer um das Schwefelatom S4 rotierenden SO₃-Einheit zuordnen. 48
- Abb. 35:** [RbO₁₀]-Polyeder mit ausgewählter Lage der Sauerstoffatome freier SO₃-Moleküle. 48
- Abb. 36:** Struktur von Rb₂(S₅O₁₆)·SO₃ entlang der kristallographischen *a*- und *b*-Richtung. Die Rubidiumatome sind in Grau, die Sauerstoffatome der freien SO₃-Moleküle in Blau und die Schwefelatome sowie die Sulfattetraeder der Pentasulfat-Anionen in Gelb gezeichnet. 49
- Abb. 37:** Nahordnung der endständigen (S₆O₃)-Einheit zu benachbarten Hexasulfat-Anionen in der Struktur von Rb₂(S₆O₁₉).^[50] Abstände in *pm*. 50
- Abb. 38:** Postulierter Phasenübergang von (S₆O₁₉)²⁻ ^[50] zu (S₅O₁₆)²⁻·SO₃ (**6**) mit potenziellem Übergangszustand. Pfeile in **Schwarz** bedeuten eine Bewegung der jeweiligen SO₃-Einheit innerhalb einer Ebene, in **Blau** zur darunter- und in **Orange** zur darüberliegenden Ebene. 51
- Abb. 39:** Ellipsoiden-Darstellung beider kristallographisch unterscheidbaren komplexen Anionen in K₂[Ir(S₂O₇)₃]. Die thermischen Ellipsoide sind mit einer Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 70 % gezeichnet. 54
- Abb. 40:** Vergleich der beobachteten durchschnittlichen Bindungslängen in den Kristallstrukturen vorgestellter Tris(disulfato)platinmetallate (**7–12**). 55
- Abb. 41:** Kristallstruktur der Tris(disulfato)platinmetallate (**7–12**) am Beispiel von **7** entlang der kristallographischen *a*-Achse und entlang der Diagonalen der Elementarzelle. Zur besseren Übersicht sind die Sulfatpolyeder sich überlagernder komplexer Anionen gelb- und blaufarbig. Die Atomlagen der Kaliumkationen sind in Form farbloser Kugeln gezeichnet. 56
- Abb. 42:** Postulierte Reaktionsgleichung der Umsetzung von Hexachloridometallaten mit XeF₂ in SO₃. 57
- Abb. 43:** Strukturmodell des komplexen [Pt(S₂O₇)₃]²⁻-Anions und angrenzenden SO₃-Molekülen. Die Aufenthaltswahrscheinlichkeit der gezeigten thermischen Ellipsoide liegt bei 70 %. Intermolekulare Abstände der kristallographisch unterscheidbaren SO₃-Gruppe sind in *pm* angegeben. Ebenfalls eingezeichnet ist die zweizählige Drehachse und die damit einhergehende Fehlordnung des Disulfatliganden (S3). 60
- Abb. 44:** Fernordnung in der Kristallstruktur von Rb₂[Pt(S₂O₇)₃]·2 SO₃ entlang der kristallographischen *a*- und *b*-Achse. Zur besseren Übersicht sind die Sulfattetraeder der komplexen Anionen Blau und Gelb gezeichnet. Die vorliegende Fehlordnung wird in dieser Abbildung mit einer von zwei statischen Aufenthaltswahrscheinlichkeiten beschrieben. 61
- Abb. 45:** Vergleich durchschnittlicher Bindungslängen vorgestellter und bekannter komplexer [Pt(S₂O₇)₃]²⁻-Anionen.^[48, 60, 140] 63
- Abb. 46:** Kristallographisch unterscheidbares komplexes Anion [ReO₂(S₂O₇)₂] und SO₃-Molekül. Die thermischen Ellipsoide sind mit 70%iger Aufenthaltswahrscheinlichkeit gezeichnet. Abstände in *pm*. 66
- Abb. 47:** Umgebung des kristallographisch unterscheidbaren Kaliumkations in der Kristallstruktur von K[ReO₂(S₂O₇)₂]·SO₃ (**14**). 67
- Abb. 48:** Kristallstruktur von K[ReO₂(S₂O₇)₂]·SO₃ entlang der kristallographischen *a*-Achse und entlang der *b*-Flächendiagonalen. Die Sulfattetraeder der über SO₃-Moleküle verknüpften komplexen Anionen wurden gelb- und blaufarbig gezeichnet. Die an der jeweiligen eindimensionalen Verknüpfung nicht teilnehmenden komplexen Anionen sind zur besseren Übersicht zu 50 % transparent. 67
- Abb. 49:** Ausgewählte Kristallstrukturen literaturbekannter Verbindungen mit *cis*-Dioxorhenium-Strukturelementen.^[57, 142, 144-146] Die teilweise mehrdimensional verzweigten Strukturen sind hier mit gestrichelten Bindungen angedeutet und zu weiteren Rheniumatomen orientiert. 70
- Abb. 50:** Lichtmikroskopische Aufnahmen der isolierten goldfarbenen Kristalle von K[Au(S₃O₁₀)₂] (links) und braunen Kristalle von Na₂[Pd(S₃O₁₀)₂] sowie gelben Kristalle von Na₂Pd(S₄O₁₃)₂ (rechts). 71
- Abb. 51:** Kristallstruktur der komplexen Bis(trisulfato)metallate **15/16** in der Ellipsoiden-Darstellung (Aufenthaltswahrscheinlichkeit der thermischen Ellipsoide beträgt 70%). Die kristallographisch nicht weiter voneinander unterscheidbaren Trisulfatliganden (S₃O₁₀)²⁻ sind

	hier aus der Kristallstruktur des Palladats mit schwarz gezeichneten Bindungen im linken Teil abgebildet und im rechten Teil aus der Kristallstruktur der Aurats entnommen. Als Metallzentrum wurde das Ellipsoid des Palladiumatoms mit dessen Auslenkungsparametern gewählt. Bindungslängen in pm.	73
Abb. 52:	Vorliegende $[\text{KO}_8]$ - und $[\text{NaO}_6]$ -Koordinationspolyeder aus den vorgestellten Kristallstrukturen von $\text{K}[\text{Au}(\text{S}_3\text{O}_{10})_2]$ und $\text{Na}_2[\text{Pd}(\text{S}_3\text{O}_{10})_2]$	74
Abb. 53:	Fernordnung der Kristallstrukturen von $\text{Na}_2[\text{Pd}(\text{S}_3\text{O}_{10})_2]$ und $\text{K}[\text{Au}(\text{S}_3\text{O}_{10})_2]$ entlang der kristallographischen <i>b</i> - und <i>a</i> -Achsen. Die Sulfatpolyeder ausgewählter komplexer Anionen sind zur besseren Übersicht in Blau und Gelb gezeichnet.....	74
Abb. 54:	Auftragung der aus quantenmechanischen Berechnungen von Bis(polysulfato)auraten $[\text{Au}(\text{S}_n\text{O}_{3n+1})_2]^-$ ($n = 3-8$) hervorgehenden Enthalpien, freien Enthalpien ΔG und Stabilisierungsenergien. a: DFT/PBE0 (Au: cc-pVTZ-PP; S und O: cc-pVTZ) b: DFT/B3LYP (Au: Hay-Wadt VDZ ($n+1$); S und O: 6-31G*) c: DFT/B3LYP (Au: cc-pVTZ-PP; S und O: cc-pVTZ). Verändert nach ^[153]	76
Abb. 55:	Aus den Ansätzen 1 und 3 isolierte lichtmikroskopische Aufnahmen der kristallinen Phasen.	78
Abb. 56:	Anzahl starker Reflexe (engl. <i>number of strong reflections</i>) je Beugungsbild des Datensatzes k206 (Verbindung 17). Jedes Beugungsbild entspricht einer Drehung des Kristalls um einen Grad φ	79
Abb. 57:	$[\text{UO}_9]$ -Koordinationspolyeder in den Kristallstrukturen von 17 und 18	81
Abb. 58:	Kristallographisch unterscheidbare $\text{U}_2(\text{S}_2\text{O}_7)_4(\text{S}_3\text{O}_{10})$ -Einheit in der Kristallstruktur von Verbindung 17 . Die Aufenthaltswahrscheinlichkeit der thermischen Ellipsoide beträgt 50%. Die Kanten der Sulfattetraeder sind für Disulfat-Anionen in Gelb und für das gefundene Trisulfat-Anion in Blau gezeichnet.	81
Abb. 59:	Kristallographisch unterscheidbare $\text{U}_2(\text{S}_2\text{O}_7)_3(\text{S}_3\text{O}_{10})_2$ -Einheit in der Kristallstruktur von 18 . Die Aufenthaltswahrscheinlichkeit der thermischen Ellipsoide beträgt 70%. Die Kanten der Sulfattetraeder sind für Disulfat-Anionen Gelb und für die gefundenen Trisulfat-Anionen Blau und Schwarz gezeichnet.	83
Abb. 60:	Thermische Ellipsoide mit 70%iger Aufenthaltswahrscheinlichkeit des in beiden Verbindungen vorliegenden Tetraiod-Dikations $(\text{I}_4)^{2+}$ am Beispiel des in Verbindung 18 gefundenen Kations. Angaben der beobachteten Bindungslängen (pm), Winkel und Torsionswinkel aus 17 normal und 18 in <i>kursiv</i> gesetzter Schrift.	84
Abb. 61:	Beobachtete Umgebung der vorliegenden SO_3 -Einheiten in 17 . Entsprechend ihrer in Abb. 58 (Seite 89) beschriebenen Polyederkantenfarben sind die (SO_4) -Tetraeder der Trisulfat-Anionen in blauer und die der Disulfat-Anionen in gelber Farbe gezeichnet.	85
Abb. 62:	Beobachtete Umgebung der vorliegenden SO_3 -Einheiten in der Kristallstruktur von 18 . (SO_4) -Tetraeder sind entsprechend ihrer beschriebenen Polyederkantenfarben in Abb. 59 (Seite 91) blau im Trisulfat-Anion und gelb für die Disulfat-Anionen.	86
Abb. 63:	Kristallstruktur von $(\text{I}_4)\text{U}_2(\text{S}_2\text{O}_7)_4(\text{S}_3\text{O}_{10}) \cdot 3,5 \text{SO}_3$ (17) entlang der kristallographischen <i>b</i> - und <i>c</i> -Achsen. Der Aufbau aller der Verbindung zugehörigen Strukturelemente erfolgt stufenweise (I–IV) von links nach rechts. Den einzelnen Aufbausritten sind entsprechend farbig codierte Baueinheiten zugeordnet, welche sich in den Farben der Polyeder und Elemente wiederfinden lassen.	87
Abb. 64:	Kristallstruktur von $(\text{I}_4)\text{U}_2(\text{S}_2\text{O}_7)_3(\text{S}_3\text{O}_{10})_2 \cdot 3 \text{SO}_3$ (18) entlang der kristallographischen <i>b</i> - und <i>c</i> -Achsen. Der Aufbau aller der Verbindung zugehörigen Strukturelemente erfolgt stufenweise (I–IV) von links nach rechts. Den einzelnen Aufbausritten sind entsprechend farbig codierte Baueinheiten zugeordnet, welche sich in den Farben der Polyeder und Elemente wiederfinden lassen.	88
Abb. 65:	Bindungslängenunterschiede vorgestellter und bekannter Verbindungen mit Tetraiod-Dikationen ^[137, 138, 156]	90
Abb. 66:	Besetzung der Molekülorbitale in I_2^+ (links) und Energieaufspaltung der Vierzentren-Zweielektronen-Bindung (mittig) sowie durch Überlappung der π^* -Orbitale zweier $(\text{I}_2)^+$ -Kationen entstandene Molekülorbitale (rechts). Gestrichelte Linien entsprechen Knotenebenen. Abbildung verändert nach ^[33]	90

Abb. 67: S ₆ N ₂ O ₁₅ in Form farbloser rautenförmiger Kristalle unter dem Lichtmikroskop.	92
Abb. 68: Strukturmodell des S ₆ N ₂ O ₁₅ -Moleküls in der bestmöglichen Übersicht aller Ellipsoide (links) und entlang der Blickrichtung N ₂ →N ₁ (rechts). Die Aufenthaltswahrscheinlichkeit der gezeigten thermischen Ellipsoide liegt bei 70 %.	93
Abb. 69: Kristallstruktur von S ₆ N ₂ O ₁₅ . Die [NSO ₃]-Tetraeder einzelner Moleküle sind zur besseren Übersicht in unterschiedlichen Farben dargestellt.	94
Abb. 70: Experimentell bestimmte IR-Schwingungsbanden der Verbindung 19 in Schwarz (—) und auf DFT-Niveau berechnete Schwingungsbanden in Grau (—). Die in den Bereichen 1–4 gezeigten Signale entsprechen überwiegend oder vollständig Schwingungen der ebenfalls in der Abbildung markierten Bindungen.	95
Abb. 71: Durchschnittliche N–S-Bindungslängen in den jeweiligen Kristallstrukturen der aufgeführten Verbindungen I–V . ^[157-163]	97
Abb. 72: Ternäre Auftragung charakterisierter Kristallstrukturen molekularer N/S/O-Verbindungen entsprechend ihres molaren Anteils des jeweiligen Elements. ^[168, 170-177]	98
Abb. 73: Auftragung der Abstände zwischen SO ₃ -Schwefelatom und nächstliegendem Sauerstoffatom (Lewis-Säure-Base-Abstand) in Abhängigkeit zur Auslenkung des Schwefelatoms aus der trigonal planaren Ebene seiner umgebenden Sauerstoffatome.	100
Abb. 74: HOMO-51 und HOMO-52; berechnet auf RI-MP2-Niveau mit dem Basissatz cc-pVTZ für die Elemente N, S und O. Isosurface von 0,075.	133

10 Tabellenverzeichnis

Tab. 1: Ansätze zur Optimierung der Synthesebedingungen. Die Heizperiode betrug bei allen Ansätzen 8 Stunden und die Haltezeit 16 Stunden. Die Stoffmenge an Schwefeltrioxid wurde variiert, jedoch stets im Überschuss (37–75 Äq.) verwendet.....	27
Tab. 2: Ausgewählte kristallographische Daten von $[\text{Pd}_3(\text{S}_2\text{O}_7)_3]$	28
Tab. 3: Syntheseparameter und Stoffmengenverhältnisse der Reaktionsansätze dargestellter Hexasulfate.	35
Tab. 4: Ausgewählte kristallographische Daten von $\text{K}_2(\text{S}_6\text{O}_{19})$, $\text{Cs}_2(\text{S}_6\text{O}_{19})$, $(\text{NH}_4)_2(\text{S}_6\text{O}_{19})$ und $(\text{I}_4)(\text{S}_6\text{O}_{19})$	37
Tab. 5: Ausgewählte kristallographische Daten von $\text{Rb}_2(\text{S}_5\text{O}_{16}) \cdot \text{SO}_3$	46
Tab. 6: Reaktionsparameter und eingesetzte Edukte der Synthesen vorgestellter Tris(disulfato)metallate.	52
Tab. 7: Ausgewählte Strukturparameter und Gütekriterien der strukturell charakterisierten Tris(disulfato)platinmetallate 7–12	53
Tab. 8: Koordination der Gegenkationen A an Sauerstoffatome in $\text{A}_2[\text{M}(\text{S}_2\text{O}_7)_3]$	56
Tab. 9: Ausgewählte kristallographische Daten von $\text{Rb}_2[\text{Pt}(\text{S}_2\text{O}_7)_3] \cdot 2 \text{SO}_3$	59
Tab. 10: Ausgewählte kristallographische Daten von $\text{K}[\text{ReO}_2(\text{S}_2\text{O}_7)_2] \cdot \text{SO}_3$	65
Tab. 11: Vergleich der in Abb. 49 beschriebenen <i>cis</i> -Dioxorhenium enthaltenden Kristallstrukturen. Die Atombezeichnungen und resultierenden Bindungslängen wurden entsprechend ihrer in Abb. 49 ebenfalls veranschaulichten Geometrie gewählt und widersprechen mitunter denen der veröffentlichten Strukturösungen.	69
Tab. 12: Ausgewählte kristallographische Daten von $\text{K}[\text{Au}(\text{S}_3\text{O}_{10})_2]$ (15) und $\text{Na}_2[\text{Pd}(\text{S}_3\text{O}_{10})_2]$ (16).	72
Tab. 13: Ansätze erfolgreich isolierter und mittels Einkristalldiffraktometrie untersuchter Einkristalle der Verbindungen 17 und 18	77
Tab. 14: Ausgewählte kristallographische Daten der Verbindungen 17 und 18	80
Tab. 15: Ausgewählte kristallographische Daten von $\text{S}_6\text{N}_2\text{O}_{15}$ (19).....	93
Tab. 16: Gerätespezifikationen und genutzte Software zur Einkristallröntgendiffraktometrie.....	104
Tab. 17: Referenzpolyeder und -polygone der im Rahmen dieser Arbeit beobachteten Koordinationspolymere. Die angegeben Kürzel stehen im Index des <i>CS_hM</i> -Wertes und geben das jeweilige Referenzpolyeder wieder, an welches das berechnete Verzerrungsmaß angelehnt ist. ^[189-193]	105
Tab. 18: Ausgangssubstanzen der in dieser Arbeit dargestellten Verbindungen. Sofern nicht anders angegeben befinden sich alle Bezugsquellen in Deutschland.....	109
Tab. 19: Kristallographische Daten von $[\text{Pd}_3(\text{S}_2\text{O}_7)_3]$	111
Tab. 20: Vergleich experimenteller zu berechneten Bindungslängen im $[\text{Pd}_3(\text{S}_2\text{O}_7)_3]$ -Molekül. Die Geometrieoptimierungen wurden ausgehend von den experimentell bestimmten Atomlagen eines $[\text{Pd}_3(\text{S}_2\text{O}_7)_3]$ -Moleküls nach Dichtefunktionaltheorie auf PBE0-Niveau und dem Basissatz cc-pVTZ für S und O bzw. cc-pVTZ-PP für Pd durchgeführt.....	112
Tab. 21: Auflistung und Zuordnung der experimentell bestimmten IR-Banden und Ramansignalen im Vergleich mit den aus DFT-Berechnungen erhaltenen Schwingungsenergien.	113
Tab. 22: Kristallographische Daten von $\text{K}_2(\text{S}_6\text{O}_{19})$	115
Tab. 23: Kristallographische Daten von $\text{Cs}_2(\text{S}_6\text{O}_{19})$	116
Tab. 24: Kristallographische Daten von $(\text{NH}_4)_2(\text{S}_6\text{O}_{19})$	117
Tab. 25: Kristallographische Daten von $(\text{I}_4)(\text{S}_6\text{O}_{19})$	118
Tab. 26: Kristallographische Daten von $\text{Rb}_2(\text{S}_5\text{O}_{16}) \cdot \text{SO}_3$	119

Tab. 27: Kristallographische Daten von $K_2[Ir(S_2O_7)_3]$	120
Tab. 28: Kristallographische Daten von $(NH_4)_2[Ir(S_2O_7)_3]$	121
Tab. 29: Kristallographische Daten von $K_2[Os(S_2O_7)_3]$	122
Tab. 30: Kristallographische Daten von $(NH_4)_2[Os(S_2O_7)_3]$	123
Tab. 31: Kristallographische Daten von $Na_2[Os(S_2O_7)_3]$	124
Tab. 32: Kristallographische Daten von $Na_2[Pt(S_2O_7)_3]$	125
Tab. 33: Kristallographische Daten von $Rb_2[Pt(S_2O_7)_3] \cdot 2 SO_3$	126
Tab. 34: Kristallographische Daten von $K[ReO_2(S_2O_7)_2] \cdot SO_3$	127
Tab. 35: Kristallographische Daten von $K[Au(S_3O_{10})_2]$	128
Tab. 36: Kristallographische Daten von $Na_2[Pd(S_3O_{10})_2]$	129
Tab. 37: Kristallographische Daten von $(I_4)U_2(S_2O_7)_4(S_3O_{10}) \cdot 3,5 SO_3$	130
Tab. 38: Kristallographische Daten von $(I_4)U_2(S_2O_7)_3(S_3O_{10})_2 \cdot 3 SO_3$	131
Tab. 39: Kristallographische Daten von $S_6N_2O_{15}$	132
Tab. 40: Gegenüberstellung experimenteller und berechneter Bindungslängen im $S_6N_2O_{15}$ -Molekül. Die Geometrieoptimierungen wurden ausgehend von den experimentell bestimmten Atomlagen eines $S_6N_2O_{15}$ -Moleküls nach der Dichtefunktionaltheorie auf PBE0-Niveau und dem Basissatz cc-pVTZ für N, S und O durchgeführt.	133
Tab. 41: Zuordnung der experimentell für $S_6N_2O_{15}$ bestimmten Banden des Infrarotspektrums. Quantenmechanische Berechnungen auf DFT-Niveau mit cc-pVTZ-Basissätzen für alle enthaltenen Atome.	134

11 Danksagung

Als Verfasser dieser Dissertation möchte ich allen Menschen, die dazu beigetragen haben, herzlichst danken! An erster Stelle hervorgehoben sei mein Erstgutachter und Doktorvater Prof. Mathias S. Wickleder. Als Mitglied seiner Arbeitsgruppe führte mich mein Weg aufgrund seines Lehrstuhlwechsels von meinem Studienort Oldenburg weg, über Gießen bis nach Köln. Rückblickend betrachte ich die mehrfachen Wechsel aus gewohnter Umgebung als Chancen, die es mir ermöglicht haben, neue Kompetenzen zu erwerben und mich nicht nur im wissenschaftlichen Sinne, sondern als Mensch weiterzuentwickeln.

An zweiter Stelle steht mit der Übernahme des zweiten Gutachtens Prof. Uwe Ruschewitz. Zudem sei dem Vorsitzenden sowie dem Schriftführenden meiner Disputation gedankt.

Die ehemaligen Mitglieder der Arbeitsgruppe Wickleder sowie die Angestellten der Universitäten Oldenburg, Gießen und Köln trugen auf unterschiedliche Weise zum Gelingen dieser Arbeit bei und sollen zum Dank zumindest namentlich erwähnt werden: Natalia Arefyeva, Roswitha Baumeister, Anja Beneckenstein, Ulf Betke, Tim Brückmann, Oliver Falkenbach, Steffen und Marit Gudenschwager, Christopher Gawlig, Petra Grundmann, Ekrem Güneş, Wolfgang Herrendorf, Michaela Jäkel, Günther Koch, Friederike Machka, Frank Mehlich, Kai Neuschulz, Florian Ritz, Stefan Schaub, Marc Schmidtmann, Jasmin Schönzart, Anne Schulze, Carina Stastny, Hans-Jürgen Wolf, Hubert Wörner, Christina Ziech und Christina Zitzer.

Neben ihrer fachlichen Kompetenz möchte ich den folgenden Personen vor allem für ihre menschliche Unterstützung danken: Jonathan Becker, Jörn Bruns, Claudia Bülter, Ronja Christoffels, Corinna Hegemann, Alexander Haseloer, Marc Hetzert, Peter Höh, Sarah Finkenberger und Christopher James, John Krautwurst, Silke Kremer, Markus Krüger, Petra Lux, Annabelle Mattern, Alisha Mertens, Andreas Miska, Ingo Pantenburg, Jan Peilstöcker, Lisa V. Schindler, Simon Schmitz, Heidi Annemarie Schwartz und Max Kreitner, Daniel Smets, Laura Straub und Sebastian Wilde, Mona Struckmann, Christian Tobeck, Sonja und Alexander Weiz, Susanna Wenzel, Melanie Werker, Miriam Wern, Tine und Daniel Werner, Markus Zegke, Vanessa und Jonas Zimmermann.

Für die praktische Unterstützung sei den von mir betreuten Studenten zu danken, ohne deren unermüdlichen Einsatz viele Ergebnisse dieser Arbeit nicht realisiert worden wären. Dazu gehören: Sabine Brieger, Sophia Eimermacher, Nico Fraczek, Shannon Jung, Lukas Kletsch, Kevin Koch-Kramer, Sven Rautenberg, Tobias Rennebaum, Jennifer Riethmüller, André Santos Martins und Stefan Sutorius.

Zudem sei den Kooperationspartnern zu danken. Dazu gehören Carsten Paulmann und Heiko Schulz-Ritter für ihre Betreuung an der Petra III, P24 Beamline (Deutsches Elektronen-Synchrotron Hamburg); Prof. Florian Kraus und seinen Mitarbeitern Sergei Ivlev und Stefan Rudel für die bereitgestellten Ausgangsverbindungen (Universität Marburg); Prof. Claudia Wickleder und ihren Mitarbeitern Mathias Adlung und Regina Stötzel für die spektroskopischen Untersuchungen (Universität Siegen); Prof. Hubert Huppertz und seiner Mitarbeiterin Christiane Stoll für ihr Vertrauen in die Messungen kristalliner Proben (Universität Innsbruck); Prof. Thorsten Klüner und seinen Mitarbeitern Gabriele Tomaschun und Luca Gerhards für ihre Hilfe im Bereich der quantenmechanischen Betrachtung untersuchter Systeme.

Für die Korrekturvorschläge sowohl fachlich als auch sprachlich danke ich Christian Logemann und Katja Rieß, Jörn Bruns, Jan Peilstöcker, Luisa, Jim, Liam und Aimée Cammiade, Sebastian Wilde, Melanie Werker, Annabelle Mattern, Vanessa Zimmermann und Vivian van Gerven.

Zuletzt bin ich den folgenden Personen zu besonderem Dank verpflichtet. Ohne euren individuellen Einfluss auf meinen Lebensweg wäre es womöglich nicht zum Abschluss dieser Arbeit gekommen: Lotta Logemann, Katja Rieß und Christian Logemann; Julia Uhlig und ihrer Familie; Irina Geibel; Fabian Brockmeyer; Timo Stalling; Dennis und Kerstin Kröger; sowie Aimée Cammiade, ihrer Familie und meiner eigenen Familie: Hanna, Olav, Vivian und Ann-Lois van Gerven.

12 Erklärung zur Dissertation

Ich versichere, dass ich die von mir vorgelegte Dissertation selbstständig 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 den in der Dissertation angegebenen Teilpublikationen – noch nicht veröffentlicht worden ist sowie, dass ich eine solche Veröffentlichung vor Abschluss des Promotionsverfahrens nicht vornehmen werde. Ich versichere, dass ich alle Angaben wahrheitsgemäß nach bestem Wissen und Gewissen gemacht habe.

Die Bestimmungen dieser Promotionsordnung sind mir bekannt.

Die von mir dargelegte Dissertation ist von Herrn Prof. Mathias S. Wickleder betreut worden.

Köln, 27.04.2020, David Jan van Gerven

Zur Wahrung der Priorität wurden Teile dieser Arbeit bereits publiziert oder befinden sich in Vorbereitung:

David van Gerven, Mathias S. Wickleder, *(I₄)[S₆O₁₉]: An Unusual Hexasulfate from the Reaction of I₂ and SO₃*, *Angew. Chem.* **2020**, eingereicht.

David van Gerven, Mathias S. Wickleder, *S₆N₂O₁₅ – A Nitrogen-Poor Sulfur Nitride-Oxide, and the Anhydride of Nitrido-Tris-Sulfuric Acid*, *Angew. Chem.* **2020**, angenommen.

David van Gerven, Thorsten Klüner, Mathias S. Wickleder, *[Pd₃(S₂O₇)₃] – An Inorganic Molecular Trimer*, *Angew. Chem.* **2020**, eingereicht.

Teilergebnisse dieser Arbeit gingen in die folgenden Tagungsbeiträge ein:

Über Polyiodkationen und andere positive Überraschungen,

48. Hirscheegg-Festkörperchemiesymposium, Hirscheegg (Österreich), 20.06. – 23.06.2019.

XeF₂ als Schlüssel zur Synthese von [M(S₂O₇)₃]²⁻ der Platinmetalle (M = Pd, Os, Ir),

18. Fluortag, Schmitten, 2018.

Rotes Palladiumdisulfat, 47. Hirscheegg-Festkörperchemiesymposium, Hirscheegg (Österreich), 31.05. – 03.06.2018.

Tris-(disulfato)-metallate, 45. Hirscheegg-Festkörperchemiesymposium, Hirscheegg (Österreich), 26.05. – 28.05.2016.

Red Pd(S₂O₇), 19. Vortragstagung für Anorganische Chemie der Fachgruppen Wöhler-Vereinigung und Festkörperchemie und Materialforschung, Regensburg, 24.09. – 27.09.2018.

13 Curriculum Vitae

Persönliche Daten

Name: David Jan van Gerven
Geburtsdatum und -ort: 03.10.1988 in Frankfurt am Main
Staatsangehörigkeit: deutsch
Familienstand: ledig

Ausbildung

04/2013 – 06/2015 Masterstudium Chemie, M.Sc., Note 1,07 „mit Auszeichnung“
Carl von Ossietzky Universität Oldenburg
Schwerpunkte: Anorganische Festkörperchemie, Organische Chemie,
Analytische Methoden
Titel der Masterarbeit: *Neuartige (Disulfato)-metallate: Synthese,
Struktur und Eigenschaften*, Note 1,0

10/2009 – 03/2013 Bachelorstudium Chemie, B.Sc., Note 2,22
Carl von Ossietzky Universität Oldenburg
Titel der Bachelorarbeit: *Sequentielle Multikomponenten- und Aza-Wittig-
Reaktion zur Synthese neuer Heterocyclen*, Note 1,0

2006 – 2009 Abitur am Schulzentrum Rockwinkel, Bremen

2005 – 2006 Realschulabschluss an der Gesamtschule West, Bremen

2002 – 2005 Gymnasium an der Hamburger Straße, Bremen

1999 – 2002 Albert-Einstein-Gymnasium, Schwalbach am Taunus

Berufserfahrungen

04/2017 – heute Wissenschaftlicher Mitarbeiter in der AG von Prof. Dr. Mathias S.
Wickleder am Institut für Anorganische Chemie der Universität zu Köln,
Köln

02/2016 – 03/2017 Wissenschaftlicher Mitarbeiter in der AG von Prof. Dr. Mathias S.
Wickleder am Institut für Anorganische und Analytische Chemie der
Justus-Liebig-Universität, Gießen

08/2015 – 01/2016 Wissenschaftliche Hilfskraft in der AG von Prof. Dr. Mathias S.
Wickleder am Institut für Anorganische und Analytische Chemie der
Justus-Liebig-Universität, Gießen

2011 – 2015 Betreuung von studentischen Praktika:
Anorganisch-Chemisches Praktikum 1, Theorie und Praxis der
Anorganisch-nasschemischen Analytik, Grundpraktikum Organische
Chemie, Integriertes Synthesepraktikum, Vertiefungspraktikum
Organische & Anorganische Chemie, Praxiswissen Organische Chemie

Publikationen

David van Gerven, Mathias S. Wickleder

(I₄)[S₆O₁₉]: An Unusual Hexasulfate from the Reaction of I₂ and SO₃

Angew. Chem. **2020**, eingereicht.

David van Gerven, Mathias S. Wickleder

S₆N₂O₁₅ – A Nitrogen-Poor Sulfur Nitride-Oxide, and the Anhydride of Nitrido-Tris-Sulfuric Acid

Angew. Chem. **2020**, angenommen.

David van Gerven, Thorsten Klüner, Mathias S. Wickleder

[Pd₃(S₂O₇)₃] – An Inorganic Molecular Trimer

Angew. Chem. **2020**, eingereicht.

Christiane Stoll, David van Gerven, Hubert Huppertz

Serendipitous Formation of K₁₅NaSn₅F₃₆

Z. Naturforsch. B. **2020**, 75.

Jörn Bruns, David van Gerven, Thorsten Klüner, Mathias S. Wickleder

Pd⁴⁺ in Oxoanionic Environment: The XeF₂ Assisted Synthesis of [Pd(S₂O₇)₃]²⁻

Angew. Chem. **2016**, 128, 28, 8253-8256; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2016**, 128, 28, 8121-8124.

Fabian Brockmeyer, David van Gerven, Wolfgang Saak, Jürgen Martens

Two Sequential Multicomponent Reactions: Synthesis of Thiazolidin-4-yl-1,3,4-oxadiazoles under Mild Conditions

Synthesis **2014**, 46, 1603-1612.

Beiträge zu wissenschaftlichen Fachtagungen

Vorträge

Über Polyiodkationen und andere positive Überraschungen

48. Hirscheegg-Festkörperchemiesymposium, Hirscheegg (Österreich), 20.06. – 23.06.2019

XeF₂ als Schlüssel zur Synthese von [M(S₂O₇)₃]²⁻ der Platinmetalle (M = Pd, Os, Ir)

18. Fluortag, Schmitten, 2018

Rotes Palladiumdisulfat

47. Hirscheegg-Festkörperchemiesymposium, Hirscheegg (Österreich), 31.05. – 03.06.2018

Tris-(disulfato)-metallate

45. Hirscheegg-Festkörperchemiesymposium, Hirscheegg (Österreich), 26.05. – 28.05.2016

Poster

Red Pd(S₂O₇)

19. Vortragstagung für Anorganische Chemie der Fachgruppen Wöhler-Vereinigung und Festkörperchemie und Materialforschung, Regensburg, 24.09. – 27.09.2018

Kooperationen

Seit 2019 *Darstellung von Osmium(III)-halogeniden* für die AG Prof. Dr. Paul H. M. van Loosdrecht (Physik der Universität zu Köln).

Seit 2018 Drei Aufenthalte am Deutschen Elektronen-Synchrotron in Hamburg (DESY) mit dem Ziel der Charakterisierung von Einkristallen an der Petra III Beamline. Geplanter Aufenthalt 06/2020 als Principle Investigator.
Proposal: *Irradiating silicate analogue materials (I-20191280)*

Fortbildungen

09/2019 *Tipps und Tricks für SHELX 2019* an der RWTH Aachen

Köln, 27.04.2020, David Jan van Gerven